

# Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole V\*<sup>1</sup>.

Von

F. Wessely, J. Kotlan und W. Metlesics.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die Oxydation von 2,3-Dimethylphenol (I), 4-Oxyhydrinden (II), 5-Oxyhydrinden (III) und ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol (IV) mit Bleitetraacetat ergibt die entsprechenden Chinolacetate Ia, IIa, IIIa und IVa. Aus I, III und IV entstehen außerdem die o-Chinoldiacetate Ib, IIIb und IVc in sehr kleiner Menge.

Die beiden isomeren Methoxynaphthaline sind zum Unterschied vom Anisol mittels Bleitetraacetat schon bei Zimmertemp. oxydierbar. Aus dem 1-Methoxy-naphthalin entsteht das 4,4'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1') (Va) neben 1-Methoxy-4-acetoxy-naphthalin (Vb). Die Oxydation des 2-Methoxynaphthalin führt über das 1-Acetoxy-2-methoxy-naphthalin (VIa) zum 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) (VIb) und Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4') (VIc).

In der I. Mitteilung<sup>2</sup> über diesen Gegenstand haben wir festgestellt, daß sich einfach oder mehrfach alkylsubstituierte Monophenole auf Grund ihres Bleitetraacetat-(PbTA-)Verbrauches in Eisessiglösung in fünf Untergruppen einteilen lassen. Man kann — wovon wir schon manchmal Gebrauch gemacht haben — aus dem PbTA-Verbrauch Schlüsse auf die Konstitution substituierter Phenole ziehen. Es schien von Interesse, phenolische Stoffe von partiell hydrierten kondensierten Aromaten in dieser Richtung hin zu untersuchen. Auch interessierten uns die erwarteten Chinole aus anderen Gründen.

\* Meinem Lehrer und Freund Professor Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet! F. Wessely.

<sup>1</sup> IV. Mitteilung: F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. 84, 291 (1953).

<sup>2</sup> F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 811 (1950).

Wir wählten als am leichtesten zugängliche Verbindungen 4-Oxyhydrinden II, 5-Oxyhydrinden III und ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol IV. II und IV kann man als 2,3-disubstituierte Phenole, III als 3,4-disubstituiertes auffassen. II und IV gehören damit zur Untergruppe 3, die nach unseren früheren Ergebnissen, z. B. am 2,3-Dimethyl-phenol, nach 3 Min. einen Verbrauch von 2,7 Äquiv. Acetoxyl ergeben, und III zur Untergruppe 4 mit einem Verbrauch von 3,5 Äquiv. Acetoxyl. Wie die Abb. 1 zeigt, verbrauchen die angegebenen Phenole die erwarteten Mengen PbTA in sehr kurzer Zeit, verhalten sich also ihrer Konstitution entsprechend.

Weiters unternahmen wir Versuche, die gebildeten Reaktionsprodukte zu isolieren. Diese Substanzen sollten uns auch als Ausgangsmaterial für die Synthese von substituierten Oxyhydrinden- bzw. Tetrahydro- $\alpha$ -

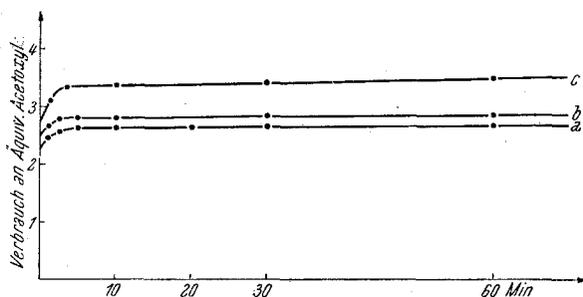
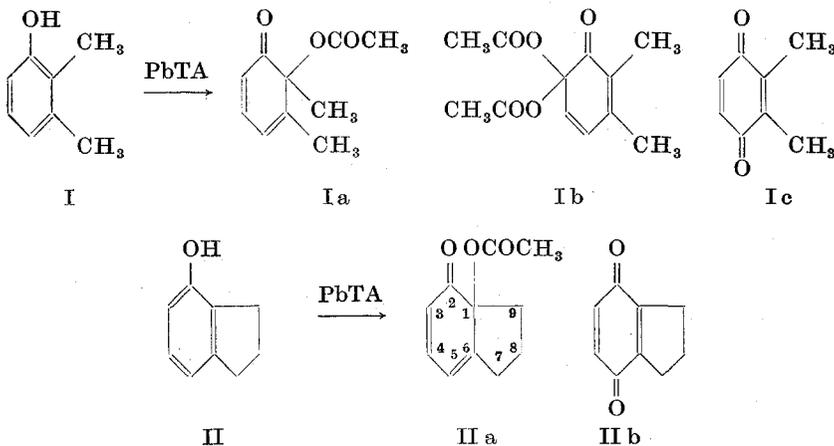


Abb. 1. PbTA-Verbrauch in Eisessig.  
a 4-Oxyhydrinden; b ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol, c 5-Oxyhydrinden.

naphthol-derivaten dienen, über die wir später berichten wollen. Ferner haben wir auch das 2,3-Dimethylphenol I im präparativen Maßstab mit PbTA umgesetzt.



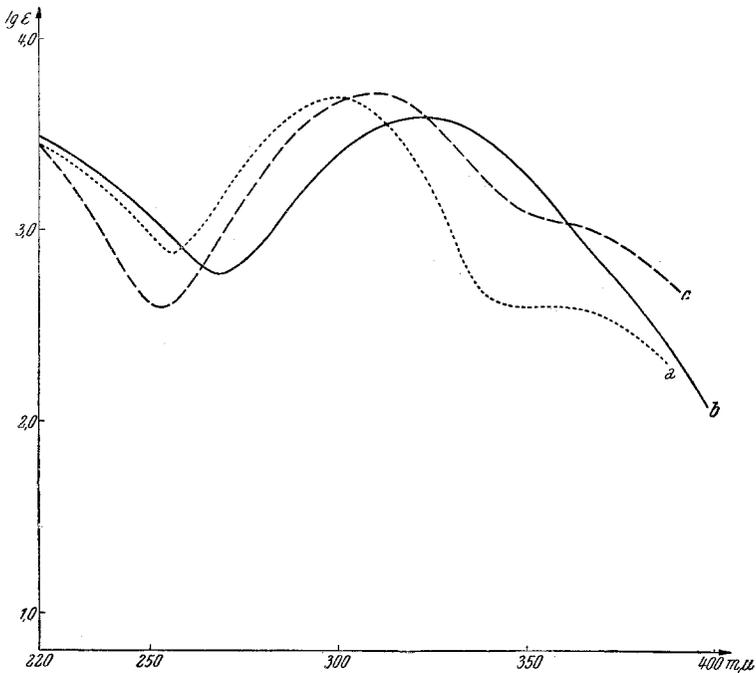
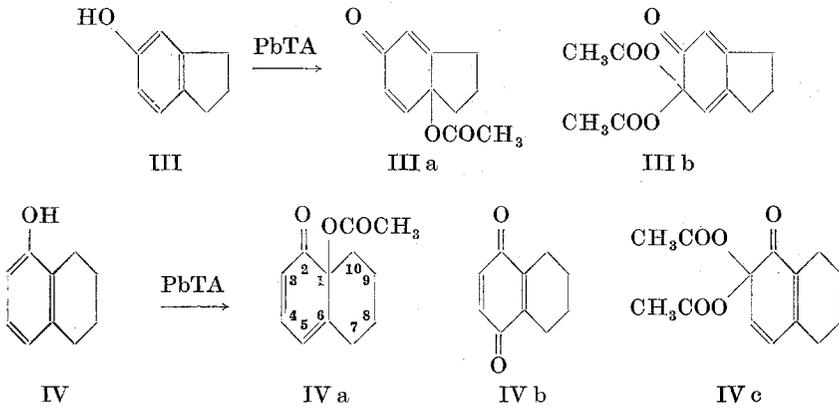


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren in Äthanol.  
 a 2-Methyl-o-chinolacetat; b Substanz I b; c Substanz I a.

Die obige Formelübersicht faßt die Ergebnisse zusammen. Es entstanden also die erwarteten Reaktionsprodukte: Ia (2,3-Dimethyl-o-chinolacetat) und die Verbindungen IIa, IIIa, IIIb und IVa, auf die die bisher von uns verwendete Nomenklatur<sup>3</sup> nicht übertragen werden

<sup>3</sup> F. Wessely, J. Kotlan und F. Sinwel, Mh. Chem. 83, 902 (1952).

kann. Sie sind folgend zu benennen: II a 1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(3,5); III a 6-Acetoxy-3-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(1,4); III b 4-Diacetoxy-3-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(1,5); IV a 1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,4,4]-decadien-(3,5).

Bezüglich des Reaktionsmechanismus verweisen wir auf unsere diesbezügliche Arbeit<sup>4</sup>.

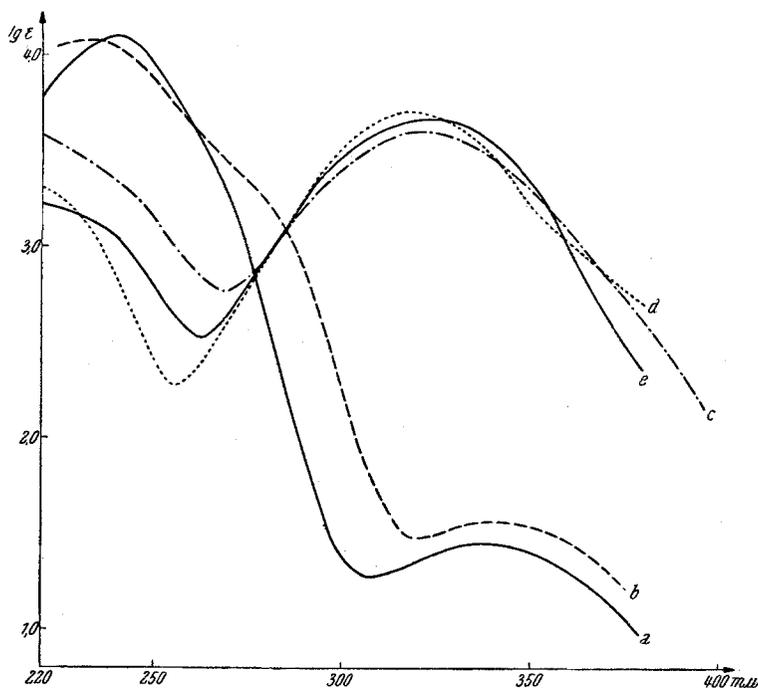


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren in Äthanol.

a 4-Methyl-p-chinolacetat; b Substanz III a, c Substanz IV c; d Substanz IV a;  
e Substanz II a.

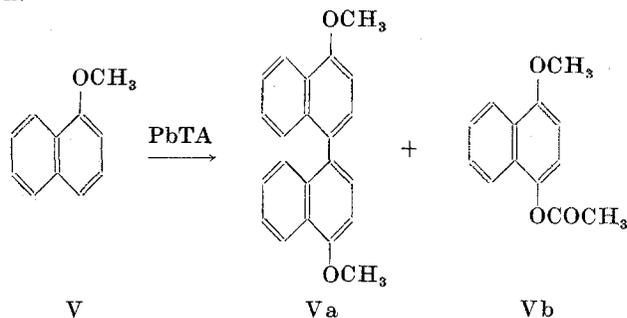
Die Konstitution der erhaltenen Verbindungen folgt aus den Molekularformeln, dem Ergebnis der Hydrierung, bei der die im Versuchsteil angegebenen Phenole gebildet wurden, und den UV-Absorptionsspektren, die in Abb. 2 und 3 im Vergleich mit denen des 2-Methyl-o-chinolacetats und des 4-Methyl-p-chinolacetats wiedergegeben sind.

Zum erstenmal haben wir aus in der p-Stellung nicht alkylierten Phenolen I bzw. IV Chinoldiacetate I b 2-Acetoxy-5,6-dimethyl-o-chinolacetat bzw. IV c 3-Diacetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,4,4]-decadien-(4,6(1)), wenn auch in kleiner Menge, erhalten, deren Konstitution aus ihren

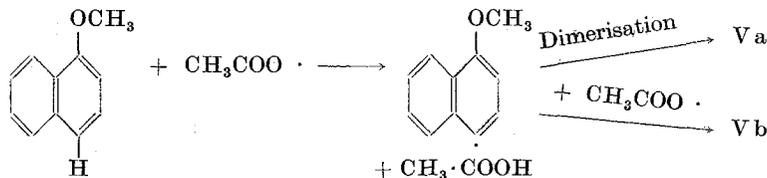
<sup>4</sup> F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. 84, 425 (1953).

UV-Absorptionsspektren hervorgeht. Außerdem fanden wir bei der Hydrierung von Ib eine Verbindung der Molekularformel  $C_{10}H_{12}O_3$  vom Schmp. 114 bis 117°, die ein Monoacetat eines Dimethyl-dioxybenzols darstellt. Bei ihrer sauren Verseifung erhielten wir ein bei 85 bis 87° schmelzendes Produkt. Dieses ist nicht identisch mit dem bei 221° schmelzenden 2,3-Dimethyl-hydrochinon, dessen Bildung aus einem 2,3-Dimethyl-4-acetoxy-p-chinolacetat möglich wäre. Es muß also unserem bei 87° schmelzenden Stoff die Konstitution eines 3,4-Dimethyl-brenz-katechins zukommen. Damit stimmt auch der hohe  $R_f$ -Wert dieser Verbindung überein.

Zum Unterschied vom Anisol und den Methyläthern anderer alkylierter Phenole, die auch bei langem Stehen bei Raumtemp. kein PbTA verbrauchen, wirkt das Reagens sowohl auf den  $\alpha$ -Naphtholmethyläther V als auch auf das  $\beta$ -Isomere VI, wenn auch sehr langsam, bei Zimmertemp. ein. Die Reaktionsprodukte, die aus V und VI entstehen, sind aber verschieden.

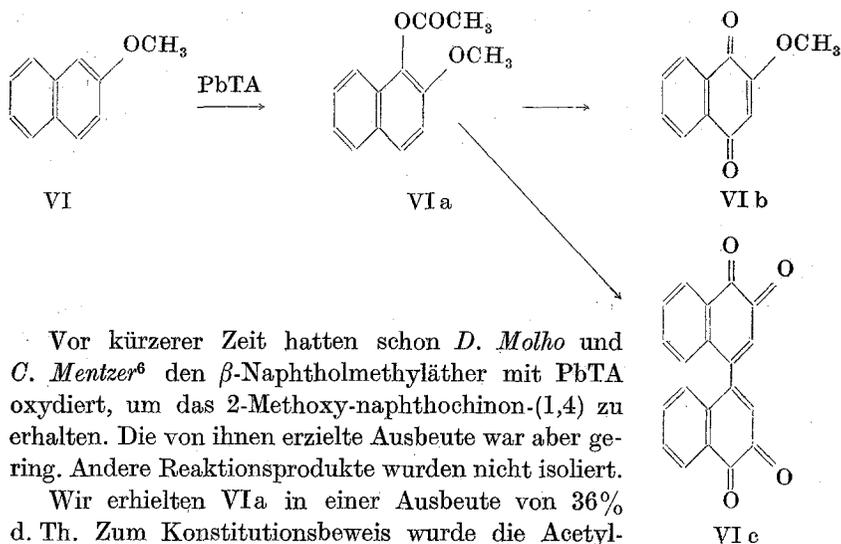


Aus V entstand bei vierwöchiger Einwirkung Va, das 4,4'-Dimethoxydinaphthyl-(1,1'), in 51%iger Ausbeute. Die von uns erhaltene Verbindung Va ergab im Gemisch mit einem aus  $\alpha$ -Dinaphthol durch Methylierung<sup>5</sup> dargestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression. Aus einem neben Va als Reaktionsprodukt anfallenden Öl konnte Vb vom Schmp. 48 bis 52° erhalten werden. Die Bildung der Reaktionsprodukte ist sehr wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus zu erklären:



<sup>5</sup> A. Corbellini und E. Debenedetti, Gazz. chim. ital. **59**, 391 (1929). Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. G. R. Clemo, J. G. Cockburn und R. Spence, J. Chem. Soc. London **1931**, 1265.

Das Fehlen einer unsubstituierten p-Stellung in VI ist der Anlaß zur Bildung der Reaktionsprodukte VIa, VIb und VIc.



Vor kürzerer Zeit hatten schon *D. Molho* und *C. Mentzer*<sup>6</sup> den  $\beta$ -Naphtholmethyläther mit PbTA oxydiert, um das 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) zu erhalten. Die von ihnen erzielte Ausbeute war aber gering. Andere Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

Wir erhielten VIa in einer Ausbeute von 36% d. Th. Zum Konstitutionsbeweis wurde die Acetyl- und Methoxylgruppe verseift und das erhaltene Produkt vollständig acetyliert. Diese Substanz erwies sich mit dem Diacetat des 1,2-Dioxy-naphthalins als identisch. VIa ist die Muttersubstanz von VIb und VIc, da diese durch PbTA-Einwirkung auf VIa entstehen, wie besondere Versuche ergaben. Bei der direkten Oxydation von VI mit PbTA fiel VIb in einer Ausbeute von 16,0% d. Th. an. Neben diesen beiden Stoffen wurde noch in 2,5%iger Ausbeute eine orangefarbene, kristallisierte Verbindung erhalten, die bei zirka 315° u. Zers. schmolz. Die Molekularformel C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> — es war weder eine Methoxy- noch eine CH<sub>3</sub>COO-Gruppe vorhanden. — deutete auf ein Dinaphthyl-dichinon. Dementsprechend wurden auch bei der katalytischen Hydrierung 2 Mole Wasserstoff aufgenommen. Von den bekannten Dinaphthyl-dichinonen zeigte das Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4')<sup>7</sup> die gleiche Farbe und den gleichen Zersetzungspunkt. Zur Sicherstellung der Identität wurden aus beiden Stoffen durch reduzierende Acetylierung die Tetraacetate dargestellt, die in der Mischprobe keine Depression ergaben und deren UR-Spektren sich als völlig identisch erwiesen.

### Experimenteller Teil.

#### Allgemeines.

Die Durchführung der Oxydationen mit PbTA und der erste Schritt der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte in der früher beschriebenen

<sup>6</sup> *D. Molho* und *C. Mentzer*, Exper. 6, 11 (1950).

<sup>7</sup> *J. Stenhouse* und *C. E. Groves*, Ann. Chem. 194, 202 (1879).

Weise<sup>1</sup>. Die in den so gewonnenen Ätherauszügen enthaltenen Reaktionsprodukte wurden dann, wie bei den einzelnen Stoffen angegeben, weiter verarbeitet.

### Spezielles.

#### 1. 2,3-Dimethylphenol I.

6 g I, 36 g PbTA (90%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 2,9 Äquiv. Acetoxyl, in 400 ml Eisessig.

Die Destillation des Rohproduktes bei 0,5 Torr ergab mehrere Fraktionen:

1. Bei einer Luftbadtemp. bis 50° ein gelbes Sublimat A.

2. Von 80 bis 110° hellgelbes Öl (4 g), das in Äther gelöst, bei tieferen Temp. (— 10 bis 0°) kristallin erstarrte, B.

3. Zwischen 110 bis 160° ein braunes Öl, das bei einer neuerlichen Destillation noch kleinere Mengen von B lieferte. Als Rückstand der 2. Destillation blieb ein von Kristallen durchsetztes Öl zurück, C.

B wurde 2mal aus Äther umgelöst und ergab schwach gelb gefärbte Kristalle, die bei 57 bis 59° schmolzen (Ia). Zusammen mit den aus den Mutterlaugen erhaltenen Kristallisaten gewannen wir 2 g dieser Substanz, das sind 25% d. Th. Zur Analyse wurde bei 0,05 Torr und 50 bis 55° sublimiert.

$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 66,65, H 6,71. Gef. C 66,72, H 6,74.

Die Hydrierung von Ia in Äthanol mit Pd-Mohr lieferte quantitativ 2,3-Dimethylphenol.

Die Mutterlauge von Ia und A wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat ließ sich leicht das bereits bekannte *Chinon Ic* vom Schmp. 55 bis 58° (0,35 g) isolieren.

C wurde in Methanol gelöst; die beim Abkühlen gewonnenen Kristalle wurden durch neuerliches Umlösen aus Methanol und Sublimation bei 0,05 Torr und 70° (Badtemp.) gereinigt. Schmp. der schwach gelbgrün gefärbten Kristalle 133 bis 135° Ib (0,1 g).

$C_{12}H_{14}O_5$ . Ber. C 60,50, H 5,92,  $CH_3CO$  36,1.  
Gef. C 60,48, H 5,79,  $CH_3CO$  35,8.

Die Hydrierung von Ib mit Pd-Mohr in Alkohol lieferte einen Stoff, der nach der Sublimation bei 114 bis 117° schmolz. Nach früheren Erfahrungen muß es sich bei dieser Verbindung um ein Monoacetat eines Dimethyl-dioxybenzols handeln. Die Analyse entspricht der Erwartung:

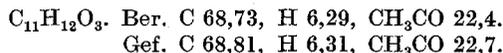
$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 66,65, H 6,71,  $CH_3CO$  23,9.  
Gef. C 66,77, H 6,74,  $CH_3CO$  24,1.

Die in der üblichen Weise durchgeführte saure Verseifung dieses Stoffes lieferte Kristalle vom Schmp. 85 bis 87°. Diese unterscheiden sich sowohl durch den niedrigen Schmp. als auch durch den  $R_f$ -Wert deutlich vom 2,3-Dimethylhydrochinon. Die Größenordnung des  $R_f$ -Wertes steht im Einklang mit der Konstitution eines in der Literatur noch nicht beschriebenen 3,4-Dimethylbrenzkatechins.

#### 2. 4-Oxyhydrinden II.

2 g Substanz, 10,2 g PbTA (87,5%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 2,7 Äquiv. Acetoxyl, in 200 ml Eisessig. Das Reaktionsprodukt ergab bei 1 Torr und 90 bis 100° Luftbadtemp. 0,8 g eines gelb gefärbten Öles, neben einer beträchtlichen Menge eines dunklen undestillablen Rückstandes. Aus

dem in Äther gelöst und auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Destillat gewonnen wir 0,59 g (20,6% d. Th.) schwach gelb gefärbter Kristalle, die nach wiederholtem Umlösen aus Äther-Petroläther bei  $72,5^{\circ}$  schmolzen (*IIa*).

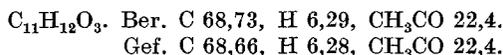


Bei der *katalytischen Hydrierung* (0,177 g *IIa*, 0,1 g Pd-Kohle 10%ig, in 20 ml Äthanol) wurde 1 Mol  $\text{H}_2$  unter Bildung von 4-Oxyhydrinden aufgenommen, das als Phenoxyessigsäurederivat vom Schmp. 177 bis  $180^{\circ}$  identifiziert wurde.

Bei der PbTA-Oxydation des 4-Oxyhydrindens entsteht auch das *Chinon IIb* (4,7-Hydrindenchinon), das wir nicht in Substanz isoliert haben, sondern dessen Bildung wir nur auf Grund der Bildung des 4,7-Dioxyhydrindens bei der katalytischen Hydrierung der Mutterlaugen von *IIa* festgestellt haben. Bei der Vakuumdestillation des Hydrierungsproduktes erhielten wir neben 4-Oxyhydrinden weiße Kristalle, die aus Benzol umgelöst bei 181 bis  $183^{\circ}$  schmolzen und im Gemisch mit dem nach *R. T. Arnold* und *H. E. Zaugg*<sup>8</sup> dargestellten 4,7-Dioxyhydrinden keine Depression des Schmp. ergaben.

### 3. 5-Oxyhydrinden III.

5 g Substanz, 31 g PbTA (91%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 3,4 Äquiv. Acetoxyl, in 250 ml Eisessig. Das Reaktionsprodukt ergab nach 2maliger Destillation bei 0,5 Torr und 110 bis  $120^{\circ}$  neben einer größeren Menge eines harzigen Rückstandes 1,81 g eines nicht kristallisierenden gelblichen Öles. Zur weiteren Reinigung wurde über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*Brockmann*) in benzolischer Lösung chromatographiert. Es wurden 13 Fraktionen zu je 50 ml aufgefangen. Mit methylalkohol. Barytlauge<sup>9</sup> zeigten die Fraktionen 1 und 2 eine blaugrüne, die Fraktionen 3 bis 13 eine gelbbraune Färbung. Es wurden daher die Fraktionen 3 bis 13 vereinigt und im Vak. destilliert. Auch dieses ölige Produkt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden; es ist aber nach den weiteren experimentellen Befunden reines *IIIa* (Ausbeute 18% d. Th.).



Bei der *katalytischen Hydrierung* (0,198 g *IIIa*, 0,1 g Pd-Norit 10%ig, 20 ml Äthylalkohol) beobachteten wir eine Aufnahme von 1 Mol  $\text{H}_2$  unter Bildung von 5-Oxyhydrinden.

Die chromatographische Reinigung ist von der Art des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der Länge der Säule abhängig. Da es uns nicht gelang, das *Chinoldiacetat IIIb*, auf dessen Vorliegen wir durch die Farbreaktion mit methylalkohol.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung aufmerksam wurden<sup>9</sup>, rein zu isolieren, haben wir zu seinem Nachweis das einmal destillierte Rohprodukt der PbTA-Oxydation katalytisch hydriert. Bei der Destillation des Hydrierungsproduktes wurde, nach der Abtrennung des 5-Oxyhydrindens, bei einer Badtemp. von 100 bis  $140^{\circ}$  (0,01 Torr) ein sehr viskoses Öl gewonnen, das nach *Schotten-Baumann* benzoyliert wurde. Kristallisation des Rohbenzoats aus Methanol lieferte ein Dibenzoat vom Schmp.  $140^{\circ}$  (Sintern ab  $137^{\circ}$ ). Wir verseiften dieses in Methanol mit einem

<sup>8</sup> J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1317 (1941).

<sup>9</sup> *R. Criegee* und *K. Klönk*, Ann. Chem. **564**, 1 (1949). — *F. Wessely*, *J. Kotlan* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

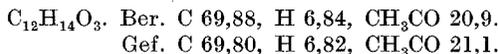
Überschuß von 2 n NaOH 1 Std. im  $H_2$ -Strom. Die dunkel gefärbte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Entsäuern der Ätherlösung mit  $NaHCO_3$ -Lösung fiel bei der Destillation des Rückstandes bei 0,01 Torr und 80 bis 110° ein bald kristallisierendes Öl an. Aus Benzol umgelöst Schmp. 113 bis 115°. Es kann sich nach dem Schmp. um das *5,6-Dioxyhydrinden* handeln, für das in der Literatur ein Schmp. von 116°<sup>10</sup> angegeben ist. Auch der mit Dimethylsulfat hergestellte Dimethyläther schmolz den Literaturangaben<sup>10</sup> entsprechend bei 55°.

Zur Sicherstellung der Konstitution des von uns erhaltenen Dioxyhydrindens haben wir seinen Dimethyläther mit  $KMnO_4$  in 10%iger  $Na_2CO_3$ -Lösung bei Siedetemp. oxydiert. Es wurden auf 0,1 g Äther 0,5 g  $KMnO_4$  und 30 ml Sodalösung angewandt. Nach Beendigung der Oxydation (5 Stdn.) arbeiteten wir in der üblichen Weise auf und führten die mit Äther extrahierte Dicarbonsäure in das Äthylimid über, das bei 240° und 12 Torr sublimiert wurde. Nach dem Schmp. von 230 bis 233° und Mischschmp. erwies sich diese Substanz als identisch mit dem Äthylimid der Metahemipinsäure. Dadurch ist für unser Produkt die angegebene Konstitution bewiesen.

#### 4. ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol IV.

5 g Substanz, 24 g PbTA (91%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 2,9 Äquiv. Acetoxyl, in 250 ml Eisessig.

Die Destillation des Reaktionsproduktes bei 0,5 Torr und 110 bis 120° Luftbadtemp. lieferte neben einem schwerer flüchtigen Rückstand ein gelb gefärbtes Öl, das durch Kühlung seiner ätherischen Lösung auf -70° 2,3 g schwach gelb gefärbter Kristalle vom Schmp. 88 bis 96° ergab. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 101° (IVa). Ausbeute 32,5% d. Th.

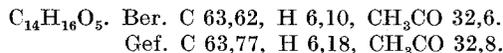


Die *katalytische Hydrierung* unter den üblichen Bedingungen ergab bei Aufnahme von 1 Mol  $H_2$  ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol.

Aus den Mutterlaugen, die bei der Reinigung von IVa anfielen, konnten durch Wasserdampfdestillation 0,3 g gelber Kristalle erhalten werden, die bei 55° schmolzen. Es handelt sich bei diesem Stoff um die Verbindung IVb (*Tetrahydro-naphthochinon-(1,4)*), deren Schmelzpt. in der Literatur<sup>11</sup> bei 57° angegeben ist.

Die *Reduktion von IVb* mit schwefliger Säure lieferte das ar. Tetrahydro-naphthohydrochinon, dessen Schmp. zu 178°<sup>12</sup> bzw. 185°<sup>11</sup> angegeben ist. Wir fanden 176 bis 179°. Das Diacetat schmolz bei 185 bis 187°. Im Schrifttum ist ein Schmp. von 186 bis 187° angegeben<sup>11</sup>.

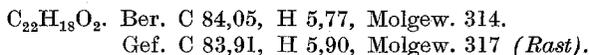
Der oben erwähnte schwerflüchtige Destillationsrückstand, der bei der Gewinnung von IVa anfiel, kristallisierte teilweise nach längerem Stehen. Nach einer mechanischen Entfernung der öligen Bestandteile lösten wir die Kristalle mehrmals aus Methanol um. Schmp. 135 bis 137°, Ausbeute 0,1 g (IVc).



<sup>10</sup> W. H. Mills und I. G. Nixon, J. Chem. Soc. London 1930, 2510.

5.  $\alpha$ -Naphtholmethyläther V.

21 g V und 57 g PbTA (90%ig) in 400 ml Eisessig blieben 4 Wochen bei Zimmertemp. stehen. Nach dieser Zeit war die Hauptmenge des PbTA verbraucht und es hatten sich 9,6 g (51% d. Th.) weiße Kristalle abgeschieden. Aus Benzol umkristallisiert, lag der Schmp. bei 255° Va.

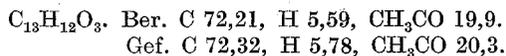


In Mischung mit einer authentischen Probe 4,4'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1') beobachteten wir keine Schmelzpunktsdepression.

Nach normaler Aufarbeitung der Eisessiglösung wurde der Ätherrückstand bei 0,02 Torr im Kugelrohr in 2 Fraktionen aufgeteilt:

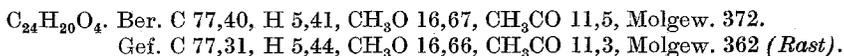
1. Frakt. bis 140° Luftbadtemp. (5,6 g).
2. Frakt. 180 bis 200° (5,0 g).

Die 1. Frakt. ergab im *Widmer*-Kölbchen, bei 0,05 Torr destilliert, 2 g unveränderten  $\alpha$ -Naphtholmethyläther (Sdp. 70 bis 80°) und 2,7 g eines gelblichen Öles (Sdp. 118 bis 121°). Dieses Öl lieferte aus Methanol 2,1 g einer farblosen Substanz vom Schmp. 48 bis 52° (Sintern ab 44°) Vb.



Die *saure Verseifung* von Vb (0,2 g in 5 ml Äthanol und 5 ml 10%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 Stdn. am Wasserbad) führte zu einem Produkt (0,12 g) vom Schmp. 127 bis 130°, das in Mischung mit dem Monomethyläther des 1,4-Dioxy-naphthalins keine Schmelzpunktsdepression ergab. Ferner wurde aus dem Verseifungsprodukt mit Dimethylsulfat der Dimethyläther (Schmp. 86°) dargestellt, der im Gemisch mit einem authentischen Präparat gleichfalls keine Depression des Schmp. zeigte.

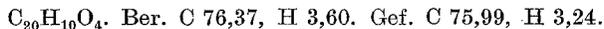
Die oben erwähnte 2. Fraktion stellte ein rotbraunes glasiges Produkt dar und wurde in heißem Eisessig gelöst; beim Erkalten kristallisierte eine farblose Substanz aus, die nach dem Umlösen aus Eisessig einen Schmp. von 156 bis 158° zeigte. Ausbeute 3,1 g.



Es dürfte sich bei diesem Stoff um ein Acetoxylierungsprodukt von Va handeln. Mit der Konstitutionsermittlung sind wir noch beschäftigt.

6.  $\beta$ -Naphtholmethyläther VI.

10 g Substanz und 70 g PbTA (90%ig), das sind auf 1 Mol des Äthers 4,5 Äquiv. Acetoxyl, in 300 ml Eisessig blieben 3 Wochen bei Zimmertemp. stehen. Nach dieser Zeit war das PbTA fast völlig verbraucht und es hatten sich aus der Lösung orangefarbene Kristalle abgeschieden (0,23 g, das sind 2,3% d. Th.), die nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig bei 310 bis 315° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmolzen. Zur Analyse wurde aus Nitrobenzol umgelöst. VIc.

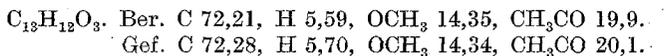


<sup>11</sup> O. Diels und K. Alder, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2363 (1929).

<sup>12</sup> K. Alder und G. Stein, Ann. Chem. 501, 281 (1933).

Die *reduzierende Acetylierung* von VIc ergab aus Eisessig umgelöst eine bei 128° schmelzende Verbindung, die mit einer auf die gleiche Weise aus dem Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4')<sup>7</sup> dargestellten keine Depression des Schmp. zeigte.

Die nach der Filtration von VIc erhaltene Eisessiglösung dampften wir im Wasserstrahlvak. auf 30 ml ein, gossen diese in 400 ml Wasser und schüttelten erschöpfend mit Äther aus. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand lieferte beim Versetzen mit Eisessig noch eine kleine Menge VIc. Den Rückstand dieser Eisessiglösung nahmen wir mit der gerade nötigen Menge siedenden Acetons auf, aus welchem beim Erkalten das *2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) VIb* vom Schmp. 182 bis 184° ausfiel. Wir erhielten 1,92 g, das sind 16,1% d. Th. In Mischung mit einer authentischen Probe wurde keine Depression des Schmp. beobachtet. Der Rückstand der Acetonlösung ergab bei der Destillation (0,001 Torr, 110 bis 125° Luftbadtemp.) ein gelbes Öl, welches bald erstarrte. Diesem Kristallisat wurde das *1-Acetoxy-2-methoxy-naphthalin VIa* durch heißen Petroläther entzogen. Beim Erkalten fielen 4,18 g (das sind 31% d. Th.) VIa an, das nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 69,5 bis 70,5° schmolz.



Die *Abspaltung der Acetylgruppe* und die *Entmethylierung* von VIa haben wir in einem Arbeitsgang durchgeführt: 0,75 g VIa wurden 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß mit 7,5 ml Eisessig und dem gleichen Volumen 66%iger wäßr. HBr erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnten wir mit Wasser, neutralisierten mit Natriumbikarbonat und schüttelten mit Äther aus. Der Rückstand wurde bei 125 bis 135° und 0,001 Torr destilliert und das Rohprodukt sofort mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Das erhaltene Produkt gab mit dem *Diacetat des 1,2-Dioxy-naphthalins* keine Depression des Schmp.

#### 7. Oxydation des 1-Acetoxy-2-methoxy-naphthalins VIa.

Aus einer Lösung von 1 g VIa und 5 g PbTA (82%ig) in 100 ml Eisessig, die 2 Wochen bei Zimmertemp. stand, fielen 45 mg *Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4') VIc* (6,2% d. Th.) aus. Der Eisessig wurde dann unter vermindertem Druck auf 20 ml eingeeengt, dann in Wasser gegossen und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung wurden zusammen 0,51 g *2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) VIb*, das sind 58,6% d. Th., erhalten.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im mikroanalyt. Laboratorium des II. Chem. Institutes durchgeführt. Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen und die Schmp. in einem *Kofler*-Schmelzpunktapparat mit Thermometerablesung bestimmt. Bei den Versuchen unterstützte uns Herr W. Silhan.