

## Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. IV\*.

Reaktionen des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats.

Von

F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilesek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Juli 1955.)

Bei der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat (I) treten zwei Alkyl- bzw. Arylreste unter Bildung von III, IV und X in das Molekül ein. Es wird dieser unerwartete Verlauf der Reaktion aufgeklärt: Nach der prim. Addition der metallorganischen Verbindung an die Carbonylgruppe von I wird Essigsäure abgespalten und das entstandene Cyclohexadienonderivat (VII) reagiert weiter mit der metallorganischen Verbindung unter Bildung der erhaltenen Reaktionsprodukte III, IV und X.

In einer früheren Arbeit haben wir die Einwirkung von  $C_6H_5MgBr$  und  $C_6H_5Li$  auf das 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat (II) beschrieben<sup>1</sup>. Es wurde damals als Hauptreaktionsprodukt ein sehr schwach saures, nicht kristallisierendes Phenol erhalten, dem wir mit einem gewissen Vorbehalt die Konstitution eines 2,4,6-Trimethyl-3-phenyl-phenols zuschrieben. Auch bei den anderen bisher untersuchten o-Chinolacetaten konnten wir keinen Unterschied in dem reaktiven Verhalten gegen die Li- und Mg-Verbindungen finden. Wir beobachteten eine 1,4-Addition an das konjugierte System  $O=C-C=C-$ ; eine 1,2-Addition wurde noch nicht festgestellt.

Bei den bisher von uns untersuchten p-Chinolacetaten<sup>1</sup> konnten wir aber die erhaltenen Reaktionsprodukte nur durch eine bei Li- und Mg-

\* III. Mitt.: Mh. Chem. 84, 655 (1953).

<sup>1</sup> F. Wessely, L. Holzer und H. Vilesek, Mh. Chem. 83, 1253 (1952).

Verbindungen gleicherweise eintretende primäre 1,2-Addition, der sekundäre Umlagerungen folgen, deuten<sup>2</sup>. Im Zusammenhang mit Versuchen einer Klärung dieser Erscheinungen untersuchten wir das Verhalten des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats (I) gegen metallorganische Verbindungen.

Hier begegneten wir unerwarteten Verhältnissen, die auf eine Sonderstellung dieses Chinolacetats hinwiesen. Wir hatten schon kürzere Zeit vorher<sup>1</sup> die Einwirkung von  $C_2H_5MgBr$  auf das genannte Chinolacetat studiert, konnten aber wegen der Schwierigkeit, eine sicher einheitliche Verbindung aus dem nicht kristallisierenden Reaktionsprodukt herauszuarbeiten, zu keinem Erfolg kommen. Wir versuchten daher durch die Anwendung von  $C_6H_5Li$  und  $C_6H_5MgBr$  zu kristallisierten und leichter zu reinigenden Reaktionsprodukten zu gelangen.

Zunächst arbeiteten wir mit einem Überschuß der metallorganischen Verbindungen (4 bis 5 Mole auf 1 Mol Chinolacetat) und erhielten relativ leicht kristallisierende, einheitliche Stoffe, die bei der Einwirkung der beiden metallorganischen Verbindungen wohl die *gleiche Mol.-Formel*  $C_{21}H_{22}O$  besaßen, sich aber im Schmp. und chemischen Verhalten unterschieden.

Reakt.-Prod. mit:	Formel	Schmp. ° C	Akt. H-Atome	Ausbeute in % d. Th.
$C_6H_5MgBr$ III.....	$C_{21}H_{22}O$	107	0	19
$C_6H_5Li$ IV.....	$C_{21}H_{22}O$	95	1	75

Zunächst mußte aus der Mol.-Formel geschlossen werden, daß bei beiden Reaktionen 2 Phenylreste in die Molekel des Chinolacetats eingetreten waren; bei der ausgesprochenen Verschiedenheit im chemischen Verhalten konnte es sich aber bei den isomeren Verbindungen nicht um Stereoisomere handeln. Dies wurde leicht bewiesen durch die Verschiedenheit der O-Funktionen, denn nur in der Verbindung IV liegt eine OH-Gruppe vor.

Versuche, in der Verbindung III eine CO-Gruppe auf chemischem Wege oder im UV-Absorptionsspektrum nachzuweisen, hatten keinen Erfolg. Auf eine solche Gruppierung konnte aber eindeutig aus dem UR-Spektrum<sup>3</sup> geschlossen werden; sie konnte aber nicht zu einer ebenfalls vorhandenen C=C-Bindung konjugiert sein. Für die Verbindung IV zeigt das UR-Spektrum eindeutig das Vorhandensein einer OH-Gruppe an. Mit diesem Ergebnis steht das Verhalten bei chemischen Reaktionen im Einklang. Die Verb. IV spaltet schon unter sehr milden Bedingungen, z. B. bei der Einwirkung von sehr verdünnter, alkoholischer  $H_2SO_4$

<sup>2</sup> F. Wessely, L. Holzer und H. Vilesek, Mh. Chem. 84, 655 (1953).

<sup>3</sup> Die Aufnahme und Auswertung der UR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. J. Derkosch, der gesondert darüber berichten wird.

in der Kälte *1 Mol Wasser ab* und liefert einen Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $133,5^\circ$  und der Mol.-Formel  $C_{21}H_{20}$  (V), der ein im mittleren Benzolkern durch *3 Methylgruppen substituiertes Terphenyl* sein mußte, von welchem es 6 Isomere gibt (2 vom o-Terphenyl, 3 vom m-Terphenyl und 1 vom p-Terphenyl). Auch bei der katalytischen Hydrierung mit  $PtO_2$  in Eisessig zeigt sich ein Unterschied. Während aus III eine Verbindung  $C_{21}H_{36}O$  entsteht, auf die wir noch weiter unten zurückkommen, entsteht aus IV eine sauerstofffreie Verbindung  $C_{21}H_{38}$ .

Wegen des Fehlens jeglichen Vergleichsmaterials konnten wir weder durch UV- noch durch UR-Spektroskopie einen Anhaltspunkt dafür erhalten, von welchem Terphenyl sich der oben genannte Kohlenwasserstoff  $C_{21}H_{20}$  ableiten lasse. Da auch zahlreiche, hier nicht näher anzugebende Versuche, durch Abbaureaktionen einen Einblick in die Konstitution des Kohlenwasserstoffes zu erhalten, fehlschlagen, haben wir eine Reihe von Trimethyl-terphenylen synthetisiert. Es erwies sich das *1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzol* als mit dem obigen Kohlenwasserstoff *V identisch*. Die Synthese dieses und anderer Trimethyl-terphenyle wird in der folgenden Arbeit mitgeteilt<sup>4</sup>.

Die unter  $H_2O$ -Abspaltung erfolgende Bildung von V aus IV und die Leichtigkeit, mit der diese eintritt, legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der OH-Gruppe in IV um eine tertiäre handelt. Außerdem war es naheliegend, daß mit der  $H_2O$ -Abspaltung eine Umlagerung verknüpft sein müsse. Es war also durch die Synthese von V wohl ein exakter Beweis für den Eintritt von 2 Phenylresten in das Gerüst des Chinolacetats (I) geliefert worden, aber die Konstitution der Stoffe III und IV blieb immer noch unklar.

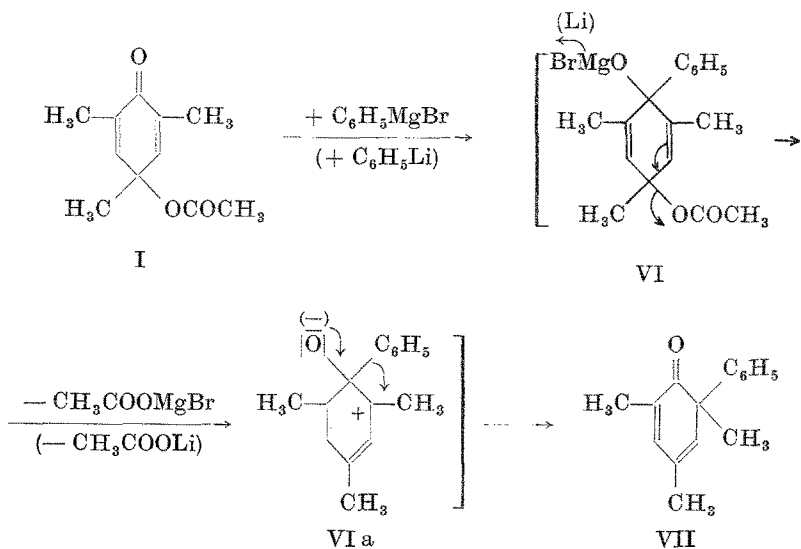
Um hier weiterzukommen, haben wir den Umsatz des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats mit geringeren Mengen metallorganischer Verbindungen untersucht, um eventuell Zwischenprodukte zu fassen, die als Vorstufen sowohl für die Bildung von III als auch von IV in Betracht kommen konnten. Läßt man nun *1 Mol  $C_6H_5MgBr$*  oder  *$C_6H_5Li$*  auf das Chinolacetat einwirken, so beobachtet man das Ausfallen eines Niederschlages. Diesen haben wir getrennt von der ätherischen Lösung der anderen Reaktionsprodukte untersucht. Die mit den beiden metallorganischen Verbindungen ausfallenden *Niederschläge* sind zum größten Teil in  $H_2O$  klar löslich und wir konnten in den wäßrigen Lösungen eindeutig Essigsäure nachweisen. Die gebildeten Niederschläge bestehen also vorwiegend aus Li-Acetat, bzw. aus einem Gemisch von Mg-Acetat und  $MgBr_2$ . Auf 1 Mol eingesetztes Chinolacetat fanden wir  $\frac{2}{3}$  Mole Essigsäure.

Aus den in der *ätherischen Phase* enthaltenen Stoffen konnten wir neben wenig unverändertem Chinolacetat und wenig III (bei der Ein-

<sup>4</sup> F. Langer und F. Wessely, Mh. Chem., im Druck.

wirkung von  $C_6H_5MgBr$  bzw. IV (bei der Reaktion mit  $C_6H_5Li$ ) als bisher nicht isoliertes Reaktionsprodukt eine neutrale, kristallisierte Verbindung vom Schmp.  $68,5^\circ$  und der *Mol.-Formel*  $C_{15}H_{16}O$  in guter Ausbeute herausarbeiten. Im UR-Spektrum dieser Verbindung ist eine zu einer  $C=C$ -Bindung in Konjugation stehende  $C=O$ -Gruppe nachzuweisen. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt die Verbindung 2 Mole  $H_2$  auf und der entstandene ölige Stoff gibt die für die erwartete *Mol.-Formel*  $C_{16}H_{20}O$  berechneten Werte. Das UR-Spektrum zeigt eine  $CO$ -Gruppe an.

Zusammen mit der experimentell festgestellten Abspaltung von Salzen der Essigsäure bei der Addition der metallorganischen Verbindung an das Chinolacetat<sup>5</sup> glauben wir folgenden Reaktionsmechanismus vorschlagen zu können, der zur Formel VII eines 2,4,6-Trimethyl-2-phenylcyclohexadien-(3,5)-ons-(1) für das oben erwähnte Reaktionsprodukt  $C_{15}H_{16}O$  führt:

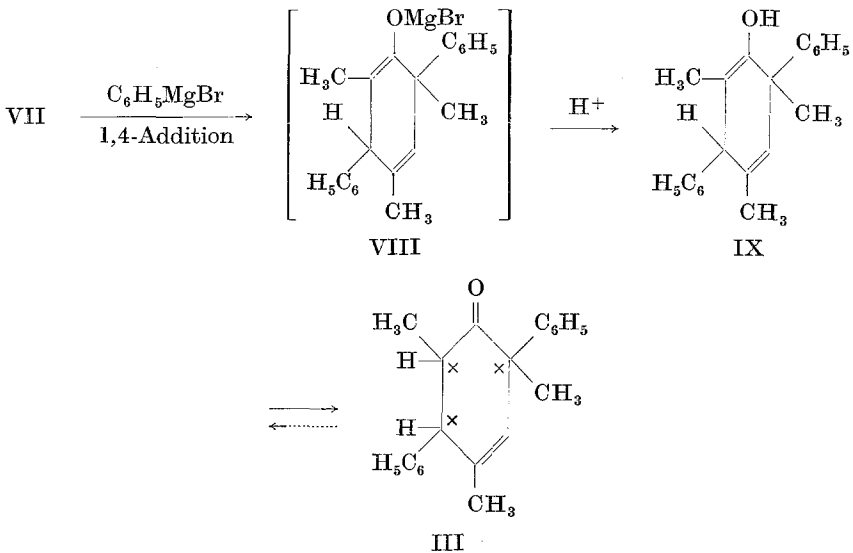


Nach einer primären 1,2-Addition der metallorganischen Verbindung unter Bildung des Stoffes VI tritt Abspaltung des Li- bzw. Mg-Acetats ein und es erscheint plausibel, daß bei der Stabilisierung des Intermediärproduktes VIa die Verbindung VII entsteht, deren Verhalten und Eigenschaften der von uns erhaltenen Verbindung entsprechen.

Wenn es richtig ist, daß VII auch als Zwischenprodukt bei der Einwirkung eines Überschusses der metallorganischen Verbindung auf das

<sup>5</sup> Eine derartige Reaktion, die formal einer Pinakolinumlagerung entspricht, wurde unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben. In einer anderen Arbeit werden wir uns mit ihr weiter beschäftigen.

p-Chinolacetat entsteht, dann ist zu fordern, daß die weitere Einwirkung von  $C_6H_5MgBr$  auf VII zu III, die von  $C_6H_5Li$  zu IV führt. Das ist in der Tat der Fall und es ergeben sich jetzt auch zwanglos Konstitutionsformeln für III und IV, die ihren Eigenschaften entsprechen. Die Bildung verschiedener Reaktionsprodukte erklärt sich durch eine verschiedene Anlagerungsrichtung der metallorganischen Verbindungen an die als Zwischenprodukt auftretende Verbindung VII: 1,4-Addition beim  $C_6H_5MgBr$ , 1,2-Addition beim  $C_6H_5Li$ . Die Entstehung von III (2,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(1) ergibt sich zwanglos durch eine Reaktionsfolge, wie sie im folgenden Schema dargestellt ist:



Wird III mit  $PtO_2$  in Eisessig katalytisch hydriert, werden 7 Mole  $H_2$  aufgenommen unter Bildung einer Verbindung der Mol.-Formel  $C_{21}H_{36}O$  vom Schmp. 133 bis 134°, die keinen aktiven Wasserstoff enthält, aber sowohl im UV (Abb. 1) als auch im UR die Gegenwart einer  $C=O$ -Gruppe anzeigt. In dieser Verbindung muß also ein 2,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-cyclohexanon vorliegen. Wie eine Betrachtung der Formel III zeigt, enthält sie 3 asymmetrische C-Atome; es ist also zu erwarten, daß das Produkt der obigen Reaktionsfolge VII—VIII—IX—III nicht einheitlich ist, sondern ein Racematgemisch darstellt. Dementsprechend läßt sich auch eines der möglichen Racemate, die kristallisierte Verbindung III, aus dem rohen Reaktionsprodukt nur in relativ kleiner Ausbeute isolieren. Der Hauptteil bleibt ölig. Daß aber in diesem Öl Stereoisomere der Formel III vorliegen, folgt nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus der Tatsache, daß sowohl aus der kristallisierten Ver-

bindung III als auch aus den öligen Anteilen bei der Behandlung mit *HJ* in *Eisessig* die gleiche Verbindung entsteht, nämlich der *KW V*. Über den Mechanismus dieser Reaktion, bei der rein formal 1 Mol  $H_2O$  abgespalten wird, können wir keine näheren Angaben machen. Zu dem

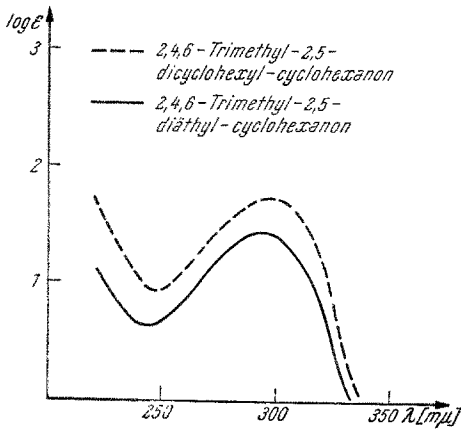


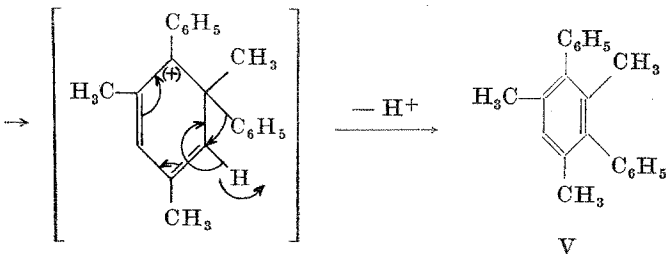
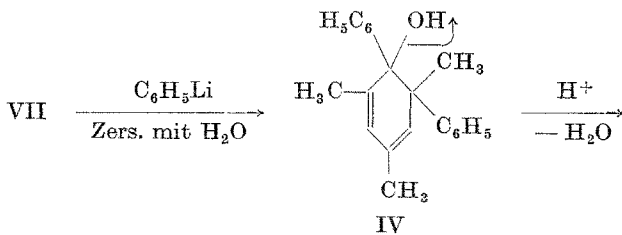
Abb. 1.

gleichen *KW* kommt man auch, wenn man das mit  $LiAlH_4$  aus *III* erhaltene Reduktionsprodukt vom Schmp.  $113^\circ$ , Mol.-Formel  $C_{21}H_{24}O$  (enthält 1 akt. Wasserstoffatom), das die Konstitution eines 2,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-cyclohexen-(3)-ols-(1) besitzt, mit Pd-Kohle dehydriert.

Während die Umsetzung von *VII* mit  $C_6H_5Li$ , wie weiter unten ausgeführt wird, quantitativ unter Bildung von *IV* verläuft, läßt sich zeigen, daß mit  $C_6H_5MgBr$  auch zu einem sehr kleinen Teil 1,2-Addition unter Bildung von *IV* eintritt.

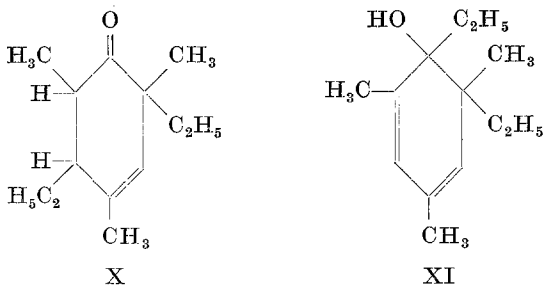
Wird nämlich das rohe Reaktionsprodukt der Umsetzung des Chinol-acetats mit  $C_6H_5MgBr$  in alkohol. Lösung mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  versetzt, so läßt sich in sehr geringer Menge der *KW*  $C_{21}H_{20}$  *V* isolieren.

Die Entstehung von *IV* (2,4,6-Trimethyl-1,2-diphenyl-cyclohexadien-(3,5)-ol-(1)) ergibt sich, wie schon erwähnt, durch eine 1,2-Addition von  $C_6H_5Li$  an *VII* entsprechend folgendem Schema:



An der Formel IV lassen sich alle beobachteten Reaktionen zwanglos erklären. Bei der Einwirkung von Säuren tritt bei der Bildung von V eine der *Wagner-Eliminierung* analoge Reaktion ein, wie sie oben dargestellt ist. Das Besondere dieser Umlagerung besteht darin, daß an ihr ihr 3 C-Atome beteiligt sind, von welchen vor der Reaktion je eines als tertiäres, quartäres und sekundäres C-Atom, nachher alle als tertiäre C-Atome vorliegen.

Die oben beschriebene Reaktion des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats mit einem Überschuß von  $C_6H_5MgBr$  war auch von Wichtigkeit für die *Aufklärung der Reaktion* des gleichen *Chinolacetats* mit  $C_2H_5MgBr$ , auf die schon hingewiesen wurde. Wenn man einen analogen Reaktionsverlauf wie mit  $C_6H_5MgBr$  voraussetzt, so mußte dem mit  $C_2H_5MgBr$  erhaltenen Stoff die Konstitution eines *2,4,6-Trimethyl-2,5-diäthyl-cyclohexen(3)ons*-(1) (X) zukommen. Daneben war in kleiner Menge ein



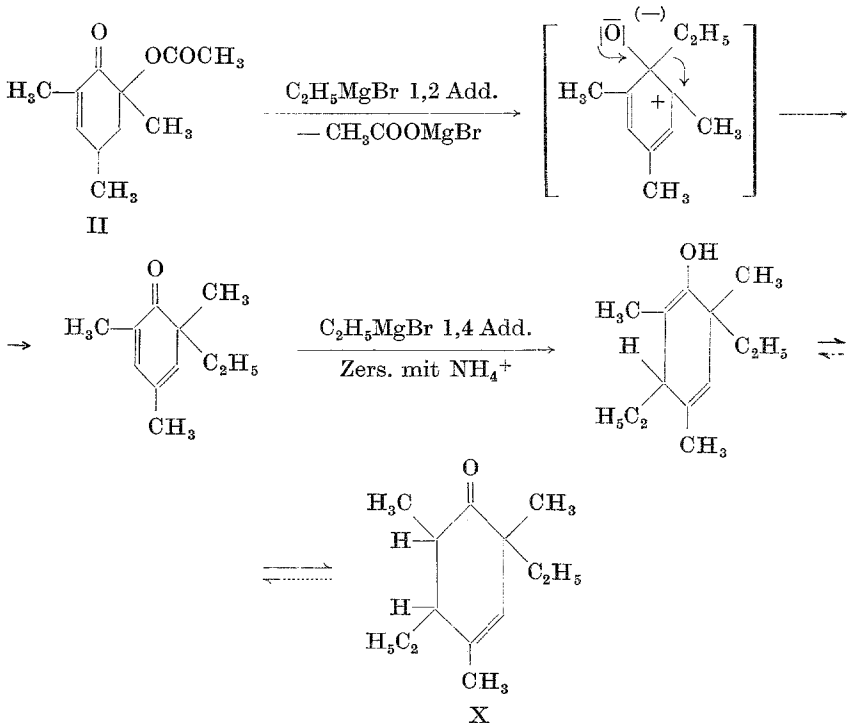
Stoff der Konstitution XI zu erwarten. Da wir nur mit kleinen Mengen arbeiten konnten, war eine exakte Aufteilung der öligen Reaktionsprodukte in einheitliche Stoffe nicht möglich. Wir waren daher zunächst bemüht, auf Grund der in X enthaltenen CO-Gruppe eine Abtrennung von XI durchzuführen. Es gelang aber nicht, die Ketogruppe mit einem Carbonylreagens, u. a. auch mit *Girard*-Reagens P, in Reaktion zu bringen. Wir haben daher zur Entfernung laugelöslicher Stoffe das Rohprodukt in 10%iger NaOH suspendiert und mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Ausäthern des Destillats wurde der Ätherrückstand nach nochmaliger Destillation (Siedegrenzen 100 bis 115°/12 Torr) über  $Al_2O_3$  der Adsorptionschromatographie unterworfen. Wie im exper. Teil näher beschrieben, erhielten wir 2 deutlich unterschiedene Fraktionen 1 und 2. Die Fraktion 1 gab Analysenwerte, die auf die erwartete Mol.-Formel  $C_{13}H_{22}O$  für X bis auf einen kleinen Mehrwert im C stimmten. Es handelt sich bei der Verbindung um ein terpenartig riechendes Öl. Bei der *katalytischen Hydrierung* wird von X 1 Mol  $H_2$  aufgenommen. Die entstandene ölige Verbindung der Mol.-Formel  $C_{13}H_{24}O$  zeigt im UV-Spektrum eine CO-Bande (Abb. 1) und enthält keinen aktiven Wasserstoff. Ihr kommt die Konstitution eines *2,4,6-Trimethyl-2,5-diäthyl-cyclohexanons* zu. Die experimentell bestimmte

*Molrefraktion* von 60,04 stimmt mit der nach *Eisenlohr* für diese Verbindung berechneten (60,04) ausgezeichnet überein<sup>6</sup>.

Einwandfreie Beweise für das Vorliegen der Verbindung XI in dem Reaktionsprodukt konnten wir nicht auffinden.

Ein im Vergleich mit der Verbindung III *unterschiedliches Verhalten zeigt X* bei der Behandlung mit HJ-Eisessig. Während, wie schon oben erwähnt, aus III der KW V entsteht, gewannen wir aus X einen in Lauge löslichen Körper mit phenolischen Eigenschaften, der nach der Analyse ein *Trimethyl-diäthyl-phenol darstellt*. Da der Bildungsmechanismus unklar ist, können wir auch noch keine Angabe über die wahrscheinliche Konstitution dieses Phenols machen.

Endlich müssen wir noch erwähnen, daß auch aus dem *2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat* (II) mit  $C_2H_5MgBr$  neben dem schon früher beschriebenen *2,4,6-Trimethyl-5-äthyl-phenol* die *Verbindung X in wechselnden Mengen entsteht*. Es tritt also bei dem erwähnten Chinolacetat auch in nennenswertem Umfang neben der 1,4-Addition, die zu dem genannten Phenol führt, auch primär 1,2-Addition ein, die die Voraussetzung für den Ablauf der Folgereaktionen ist, an deren Ende die Verbindung X steht:



<sup>6</sup> Für die Durchführung dieser Bestimmung danken wir Herrn Dozent Dr. F. Kuffner bestens.



Vermutlich stellt auch das durch Reaktion des 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetats mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  erhaltene, früher ganz kurz erwähnte<sup>1</sup>, leicht bewegliche, terpenartig riechende Öl ein Gemisch von 2,2,4,5,6-Pentamethyl-cyclohexen-(3)-on-(1) und 1,2,2,4,6-Pentamethyl-cyclohexadien-(3,5)-ol-(1) dar.

### Experimenteller Teil.

#### A. Allgemeines.

Die *Grignard*-Lösungen wurden in der üblichen Weise in absol. Äther dargestellt und die Mengenverhältnisse so gewählt, daß sie 1 molar waren. Von dem nicht umgesetzten Mg wurde in eine automatische, gegen Feuchtigkeits- und  $\text{CO}_2$ -Zutritt geschützte Bürette abdekantiert. Den genauen Gehalt an metallorganischer Verbindung haben wir durch Titration bestimmt<sup>7</sup>.

Die Darstellung des Phenyllithiums und dessen Umsetzung mit Chinolacetat erfolgte wie früher<sup>1</sup> beschrieben. Zur Gehaltsbestimmung ließen wir eine gemessene Menge der ätherischen Lithiumphenyllösung in Wasser einfließen und titrierten mit 0,1 n HCl die gebildete Menge LiOH gegen Phenolphthalein.

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen führten wir in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr versehenen Vierhals-NS 4-Rundkolben durch, in dessen vierte Öffnung die automatische Bürette mit Hilfe eines Gummistopfens eingepaßt wurde.

Zu dem in absol. Äther gelösten Chinolacetat wurde die *Grignard*-Lösung aus der Bürette tropfenweise unter lebhaftem Rühren, Durchleiten von Stickstoff und Eiskühlung zufließen gelassen. Auf einen Überschuß der metallorganischen Verbindung in der Reaktionslösung prüften wir mit Hilfe des *Gilman*-Tests<sup>8</sup>. Die Menge des Chinolacetats, das Äthervolumen, die verwendete Menge der metallorganischen Verbindung und die Dauer der Einwirkung werden bei den einzelnen Versuchen gesondert angegeben. In der Regel beobachteten wir beim Zufließen der *Grignard*-Lösung zunächst das Auftreten eines gelben Niederschlages, dessen Farbe sich im Verlauf der Reaktion aufhellte. Nach Beendigung der Reaktion zersetzten wir, wie bei den einzelnen Versuchen angegeben, unter Eiskühlung entweder mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung oder Wasser. Die noch einmal ausgeätherte wäßr. Lösung wurde verworfen und die vereinigten Ätherlösungen, wie unten beschrieben, aufgearbeitet.

Die Darstellung des 2,4,6-Trimethyl-*p*-chinolacetats (I) ist schon früher von F. Wessely, L. Holzer und H. Vilček<sup>1</sup> beschrieben worden. Bei der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel gelingt die Gewinnung von I auf folgendem, etwas vereinfachtem Wege: Zu einer Lösung von 10 g Mesidin in 1000 ml absol. Chloroform wurde die Lösung von 40 g essigsäurefuchtem PbTA in 250 ml absol. Chloroform unter Eiskühlung und Rühren während einer Zeitdauer von 90 Min. tropfenweise zugesetzt. Nach Abfiltrieren der aus der braunroten Lösung ausgeschiedenen Bleisalze haben wir die Chloroformlösung i. V. bei möglichst tiefer Temp. auf zirka 200 ml eingengt und unter heftigem Rühren 400 ml Äther einfließen lassen, wobei das noch in Lösung befindliche Pb-Diacetat ausfällt. Durch Waschen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wurde die Lösung entsäuert und nach dem Trocknen das Lösungs-

<sup>7</sup> H. Gilman, E. Zoellner und J. Dickey, J. Amer. Chem. Soc. 51, 1576 (1929).

<sup>8</sup> H. Gilman und L. Heck, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1379 (1929).

mittel bei möglichst tiefer Temp. vertrieben. Der ölige, vorwiegend aus I und 2,4,6-Trimethyl-p-chinol bestehende Rückstand wurde in 25 ml Acetanhydrid und 10 ml absol. Pyridin gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Acetanhydrid, Essigsäure und Pyridin wurden anschließend im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen. In dem bei 0,05 Torr und einer Badtemp. von 100 bis 110° übergehenden Anteil konnten 5,5 g 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat zur Kristallisation gebracht werden. Nach 2maligem Umlösen aus Petroläther zeigte dieses einen Schmp. von 56 bis 57°.

Die Ausbeute wird verbessert, wenn die beim Entsäuern anfallende wäßr. Lösung mit Äther extrahiert wird. So gewinnt man noch 2,2 g 2,4,6-Trimethyl-p-chinol vom Schmp. 43 bis 44° (aus Petroläther), das durch Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem oben angegebenen Wege in I übergeführt werden kann. Gesamtausbeute an Chinolacetat 7,7 g (53% d. Th.). Bei der Oxydation des Mesidins in einer konz. Chloroformlösung verringert sich die Ausbeute an I.

Die *Darstellung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats (II)* erfolgte auf dem schon früher<sup>9</sup> mitgeteilten Weg.

### B. Spezielles.

#### I. Umsetzung des 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetats (I).

a) *Mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid*: 3,5 g I (= 0,018 Mole), 60 ml absol. Äther, 0,07 Mole  $C_6H_5MgBr$ . Nach deren Zugabe wurde noch 10 Min. am Wasserbad erhitzt. Der anschließend durchgeführte *Gilman*-Test verlief positiv. Die Zersetzung erfolgte mit ges.  $NH_4Cl$ -Lösung. Die Ätherlösung wurde durch mehrmaliges Waschen mit 2 n NaOH von phenolischen Bestandteilen (Phenol, Mesitol) befreit. Bei der Destillation des Ätherrückstandes konnte nach der Abtrennung eines aus Diphenyl und Diphenyl-methylcarbinol bestehenden Vorlaufs ein bei 130 bis 140° (Luftbad) und 0,005 Torr übergehendes zähes Öl erhalten werden. Aus diesem schied sich nach einigen Tagen eine kleine Menge von Kristallen ab, deren Anfall durch Zusatz von Petroläther vergrößert und beschleunigt werden konnte. Insgesamt wurden 0,8 g einer kristallisierten Verbindung erhalten, die durch Umlösen aus Methanol gereinigt wurde. Schmp. 107<sup>10</sup> III. Ausbeute 16% d. Th.

Der Mutterlauge dieser Kristalle ließen sich durch öfteres Ausschütteln mit 1 n NaOH nur sehr geringe Mengen (0,5%) einer kristallisierten, nicht einheitlichen Substanz (Schmp. 164 bis 168°) entziehen, die nicht näher untersucht wurde. Neuerliche Destillation des alkaliumlöslichen Produktes ergab bei der Badtemp. von 120 bis 180°/0,05 Torr Öle verschiedener Viskosität. Ein weniger zähes (A) geht zuerst über, später folgt ein sehr zähes Öl (B). Aus A ließ sich durch Methanol noch die gleiche Verbindung vom Schmp. 107° isolieren, so daß die Ausbeute an III dadurch erhöht wird (Gesamtausbeute 1,0 g). Nach Abscheidung von III aus A ließ sich nach Behandlung mit HJ-Eisessig eine beträchtliche Menge des KW V isolieren. Dieser Befund deutet darauf hin, daß in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt auch noch Stereoisomere von III enthalten sind.

$C_{21}H_{22}O$  (III). Ber. C 86,84, H 7,64, Molgew. 290.

Gef. C 86,79, H 7,66, Molgew. 272 (*Rast*).

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab keinen aktiven Wasserstoff.

<sup>9</sup> F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. 84, 425 (1953).

<sup>10</sup> Sämtliche Schmp. sind im Apparat nach *Kofler* bestimmt.

b) Mit 5 Mol Phenyllithium: 5 g I (= 0,026 Mole), 250 ml absol. Äther, 0,130 Mole Phenyllithium. Anschließend wurde sofort mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zersetzt. Nach Entfernung der phenolischen Anteile (Mesityl, Phenol) durch Waschen der Ätherlösung mit 1 n NaOH ergab die *Destillation des Ätherrückstandes* bei 0,01 Torr folgende Neutralteile: bei 80 bis 100° *Acetophenon und Diphenyl*, zwischen 125 und 150° ein zähes, gelbes Öl, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die bei einer Badtemp. von 125 bis 150° erhaltene Fraktion wurde daraufhin einer nochmaligen Destillation unterworfen und ergab bis maximal 130° ein dickflüssiges, leicht gelbes Öl, welches als *Diphenylmethylcarbinol* identifiziert werden konnte. Bei 140 bis 150° Badtemp. destillierte ein glasig erstarrendes gelbes Öl über. Aus Methanol erhielten wir *weiße Kristalle*, die nach zweimaligem Umlösen konstant bei 93 bis 95° schmolzen (IV). Ausbeute an IV, bezogen auf I, etwa 50% d. Th. In der Mutterlauge von IV war noch etwas dieser Verbindung enthalten, die wir aber nicht durch Kristallisation erhalten haben. Behandelten wir aber das Mutterlaugenprodukt von IV mit verd. Säuren, wie es weiter unten beschrieben ist, so gewannen wir noch 25% von V, bezogen auf das Ausgangsmaterial, so daß sich die Ausbeute an IV auf 75% erhöht.

Daß bei der Reaktion kein III entsteht, schließen wir aus Versuchen, die weiter unten (S. 845—846) beschrieben sind.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$  (IV). Ber. C 86,84, H 7,64, Molgew. 290.

Gef. C 86,95, H 7,61, Molgew. 286 (*Rast.*).

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab 1 aktives H-Atom.

c) Mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid: 5,8 g I (= 0,03 Mole), 100 ml Äther, 0,03 Mole  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . Der gleich nach Zusatz der Phenylmagnesiumbromidlösung durchgeführte *Gilman*-Test verlief negativ. Der während der Reaktion gebildete gelbe *Niederschlag* wurde abfiltriert und mit absol. Äther nachgewaschen. Seine Untersuchung wird weiter unten beschrieben. Die Zersetzung der vom Niederschlag abfiltrierten *Ätherlösung* erfolgte mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit 10%iger Natronlauge und Wasser wurde diese getrocknet und abgedampft. Der Ätherrückstand lieferte bei der *Destillation* bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 80 bis 100° 2,7 g eines gelben Öls A, bei 100 bis 120° 3,05 g eines gelben, zähen Öls B und als *Destillationsrückstand* erhielten wir ein sehr zähes Öl C.

Durch Anreiben mit Petroläther konnte das Öl B teilweise zur Kristallisation gebracht werden (Ausbeute 1,85 g). Die durch Waschen mit Petroläther und mehrfaches Umlösen aus diesem Lösungsmittel von anhaftendem Öl befreiten Kristalle zeigten einen Schmp. von 67 bis 68,5° (VII).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 84,89, H 7,60. Gef. C 85,05, H 7,69.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* verlief negativ. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol, Methanol, Äthanol und unlöslich in verd. Laugen. Verbindung VII gibt keine Reaktion mit Dinitrophenylhydrazin und ist stabil gegen kochende, verd. wäßr. Alkalien und Säuren.

Das bei 80 bis 100° übergehende Öl A wurde mit der Mutterlauge von VII vereinigt, in Petroläther gelöst, auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (3,5 cm  $\times$  20 cm) aufgetragen und der *Durchlaufchromatographie* unterworfen. Als Eluierungsmittel verwendeten wir Petroläther (Sdp. 30 bis 60°). In den ersten Fraktionen (50 ml Lösung) fand sich eine geringe Menge Diphenyl, die folgenden Eluate (50 ml Lösung) enthielten 1,65 g der Verbindung VII (ges. Ausbeute 3,50 g, das sind 55% d. Th.) und bei der weiteren Eluierung mit 500 ml Petroläther

konnten noch 0,57 g unverändertes Ausgangsmaterial (*I*) gewonnen werden. Beim Durchwaschen der Säule mit 250 ml Äther fielen schließlich noch 0,75 g eines gelben, zähen Öls an, dem durch Digerieren mit 10%iger Natronlauge noch geringe Mengen Mesitol entzogen werden konnten.

Aus dem *Destillationsrückstand C* ließ sich bei 0,005 Torr und 120 bis 140° (Badtemp.) wenig eines zähen Öls übertreiben, das beim Anreiben mit III einige Kristalle dieser Verbindung ausschied.

Die Bildung von VII aus I durch Anwendung von 1 Mol  $C_6H_5MgBr$  läßt sich zwanglos durch Abspaltung von  $CH_3COOMgBr$  aus einem primären 1,2-Additionsprodukt (vgl. Reaktionsschema S. 834) erklären. Es war daher von Interesse, den beim Hinzufügen der *Grignard*-Lösung zur ätherischen Chinolacetalösung gebildeten Niederschlag auf die Anwesenheit von Mg-Acetat zu untersuchen.

*Untersuchung des Niederschlages:* Nach dem Trocknen betrug das Gewicht des oben erwähnten Niederschlages 4,9 g, berechnet für quant. Abspaltung von  $CH_3COOMgBr$  4,89 g. Der Niederschlag ist jedoch nicht völlig klar in Wasser löslich, sondern es bleibt eine kleine Menge  $Mg(OH)_2$  und organische Substanz ungelöst, von der durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther getrennt wurde. Nach Filtration der geringen Menge  $Mg(OH)_2$  wurde die wäbr. Lösung eingengt, mit sirupöser Phosphorsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzte Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit  $AgNO_3$ -Lösung auf Abwesenheit von Br-Ion geprüfte Wasserdampfdestillat erforderte zu seiner Neutralisation 190 ml 0,1 n NaOH, während sich für quantitative Abspaltung von  $CH_3COOMgBr$  300 ml 0,1 n NaOH berechnet.

Zum qualitativen Nachweis der Essigsäure haben wir das Wasserdampfdestillat zur Trockene eingedampft und das zurückbleibende Na-Acetat durch Umsatz mit p-Phenyl-phenacylbromid<sup>11</sup> in das p-Phenyl-phenacylacetat vom Schmp. 111° verwandelt, das mit einem synthetischen Produkt nach der Mischprobe identisch war.

*d) Mit 1 Mol Phenyllithium:* 2 g I (0,01 Mol), 50 ml absol. Äther, 0,01 Mol Phenyllithium. Nach einer Reaktionszeit von 15 Min. war der *Gilman*-Test negativ, ein weißer *Niederschlag A* hatte sich gebildet, die überstehende ätherische *Lösung B* war gelb gefärbt. Die Aufarbeitung erfolgte getrennt.

Den abfiltrierten und mehrmals mit absol. Äther gewaschenen, sehr hygroskopischen *Niederschlag A* nahmen wir in 40 ml Wasser auf und schüttelten zur Entfernung eventuell noch anhaftender organischer Verbindungen mit Äther aus. Die wäbr. Lösung säuerten wir mit 2 ml sirupöser Phosphorsäure an und trieben mit Wasserdampf die gebildete Essigsäure über. Zu deren Neutralisation waren 70 ml 0,1 n NaOH notwendig, während sich für quantitative Abspaltung von  $CH_3COOLi$  100 ml berechnen. Anschließend verdampften wir zur Trockene und setzten nach der von *N. L. Drake* und *J. Bronitsky*<sup>11</sup> beschriebenen Methode mit p-Phenyl-phenacyl-bromid um. Die nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol erhaltenen Kristalle zeigten im Gemisch mit p-Phenyl-phenacyl-acetat keine Schmelzpunktsdepression.

Die *ätherische Lösung B* wurde mit Wasser, 1 n NaOH und wieder mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Den Rückstand *destillierten* wir bei 0,04 Torr und erhielten bei einer Badtemp. von 80 bis 100° ein fast farbloses Öl, das zum größten Teil aus unverändertem *Ausgangsmaterial I* bestand, bei 100 bis 120° ein gelbes Öl, das nach dem Anreiben

<sup>11</sup> *N. L. Drake* und *J. Bronitsky*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3715 (1930).

mit Petroläther fast vollständig kristallisierte. Die aus wenig Petroläther umgelösten Kristalle zeigten einen Schmp. von 67 bis 68,5° und gaben mit VII, S. 841, keine Schmelzpunktsdepression. Den mengenmäßig geringen, bis 120° nicht destillierenden *Rückstand* konnten wir eindeutig als *Substanz IV* identifizieren.

e) *Mit 4 Mol Äthylmagnesiumbromid*: 5,0 g I (= 0,026 Mole), 100 ml absol. Äther, 0,104 Mole  $C_2H_5MgBr$ . Die Zersetzung erfolgte nach kurzzeitigem Stehen mit ges.  $NH_4Cl$ -Lösung. Nach dem Vertreiben des Äthers verblieb ein gelbes, terpenartig riechendes Öl, das zur Abtrennung phenolischer Anteile mit 50 ml 10%iger Natronlauge bedeckt und mit *Wasserdampf übergetrieben* wurde. Das aus dem Wasserdampfdestillat durch Ausäthern wiedergewonnene Öl wurde bei 12 Torr und 100 bis 115° (Badtemp.) *destilliert*. Ausbeute 4,3 g.

1,55 g dieses Öls wurden in Petroläther gelöst, auf eine  $Al_2O_3$ -Säule (3,5 cm  $\times$  20 cm) aufgetragen und unter Verwendung von Petroläther (Sdp. 30 bis 60°) der *Durchlaufchromatographie* unterworfen. Die *Spitzenfraktionen* (180 ml Lösung) enthielten 0,9 g eines farblosen Öls A. Die weitere Eluierung mit Äther-Petroläther (1 : 1) lieferte noch 0,22 g eines teilweise in 10%iger NaOH löslichen, nach Mesitol riechenden Öls, mit dessen Untersuchung wir uns nicht näher befaßt haben.

A wurde bei 12 Torr und 110 bis 120° (Badtemp.) *destilliert* und lieferte bei der Analyse die der Verbindung X zukommenden Werte.

$C_{13}H_{22}O$ . Ber. C 80,35, H 11,41. Gef. C 80,84, H 11,35.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung verlief negativ.  $n_D^{20}$  1,4759.

## II. Umsetzung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats (II).

a) *Mit 4 Mol Äthylmagnesiumbromid*: 15,0 g II (= 0,078 Mole), 150 ml Äther, 0,312 Mole  $C_2H_5MgBr$ . Die Zersetzung erfolgte nach kurzzeitigem Stehen mit ges.  $NH_4Cl$ -Lösung. In dem nach dem Vertreiben des Äthers erhaltenen Reaktionsprodukt konnte eine größere Menge *Äthylmesitol* (2,4,6-Trimethyl-5-äthyl-phenol) zur Kristallisation gebracht werden. Aus dem nicht *kristallisierenden Anteil* ließen sich in einem *Claisen*-Kolben mit eingebauter *Widmer*-Spirale bei 0,8 Torr und 80 bis 83° (Badtemp. 110°) 6,0 g eines terpenartig riechenden Öls A übertreiben. Der *Destillationsrückstand* lieferte bei der Fortführung der Destillation bei 0,05 Torr noch einen weiteren Anteil Äthylmesitol (Gesamtausbeute 3,0 g).

Zur *Entfernung phenolischer Anteile* wurde das Öl A mit 10 ml 1 n NaOH digeriert, zentrifugiert und die wäßr. Lösung mit einer Pipette abgehoben. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis beim Ansäuern der alkalischen Lösung keine Fällung mehr auftrat. Schließlich wurde A mit 20 ml 10%iger Natronlauge bedeckt und mit *Wasserdampf übergetrieben*. Das nach Ausäthern des Wasserdampfdestillats wiedergewonnene Produkt haben wir bei 0,08 Torr und 50 bis 70° destilliert (X) (Ausbeute 3,6 g)  $n_D^{20,5}$  1,4776.

Eine geringe Menge dieses Öls wurde zur Entfernung letzter Reste phenolischer Produkte 12 Stdn. über metall. Natrium stehengelassen und nochmals destilliert. Dieses Produkt wurde analysiert.

$C_{13}H_{22}O$  (X). Ber. C 80,35, H 11,41. Gef. C 80,62, H 11,64.

## III. Untersuchung der Reaktionsprodukte.

## a) Verbindung III.

*Katalytische Hydrierung zu 2,4,6-Trimethyl-2,5-dicyclohexyl-cyclohexanon:* Mit Pd-Tierkohle in Alkohol erfolgte keine Wasserstoffaufnahme, die Hydrierung gelang jedoch mit  $\text{PtO}_2$  in Eisessig. 0,138 g der Verbindung III, in 40 ml Eisessig gelöst, nehmen in Gegenwart von 0,16 g vorher aushydriertem  $\text{PtO}_2$  innerhalb 20 Stdn. 85 ml Wasserstoff auf (ber. für 7 Mole  $\text{H}_2$  80 ml). Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein zähes Öl erhalten, das bei  $130^\circ$  (Luftbad)/0,005 Torr destillierte und nach kurzer Zeit erstarrte. Durch Umlösen des Rohproduktes (0,136 g) aus Methanol ließen sich farblose Kristalle vom Schmp.  $133$  bis  $134^\circ$  gewinnen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ . Ber. C 82,83, H 11,92, Molgew. 304.

Gef. C 82,72, H 11,78, Molgew. 296 (*Rast*).

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab keinen aktiven Wasserstoff. Die Ketogruppe bleibt unangegriffen; das UR-Spektrum bestätigt diesen Befund.

*Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zu 2,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-hexen-(3)-ol:* 0,27 g der Verbindung III, gelöst in 40 ml absol. Äther, wurden einer Lösung von 0,15 g  $\text{LiAlH}_4$  in 30 ml absol. Äther tropfenweise zugesetzt und 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir eine farblose, kristallisierte Verbindung (0,27 g), die nach mehrfachem Umlösen aus Methanol einen Schmp. von  $113^\circ$  (Sintern ab  $110^\circ$ ) zeigte.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$ . Ber. C 86,25, H 8,27. Gef. C 85,89, H 8,28.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung zeigte die Anwesenheit eines aktiven Wasserstoffatoms.

Durch halbständiges *Erhitzen* der Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$  (Schmp.  $113^\circ$ ) mit der gleichen Gewichtsmenge 10%iger Pd-Kohle auf  $300^\circ$  wird diese in eine farblose Verbindung umgewandelt, die nach einmaligem Umlösen aus Methanol einen Schmp. von  $131^\circ$  (Sintern ab  $125^\circ$ ) zeigte und im Gemisch mit dem KW V keine Depression ergab.

*Einwirkung von Jodwasserstoffsäure:* 0,1 g der Verbindung III, gelöst in 10 ml Eisessig, wurden mit 5 ml Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,7$ ) 22 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen, mit Na-Acetat gepuffert und das ausgeschiedene Jod mit Na-Thiosulfat reduziert. Durch Ausäthern, Entsäuern der Ätherlösung mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Vertreiben des Äthers wurde ein farbloses Öl erhalten, das nach Destillation bei  $90$  bis  $110^\circ$  (Luftbad)/0,02 Torr zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die aus Methanol umgelöste Verbindung zeigte einen Schmp. von  $131^\circ$  (Sintern ab  $129^\circ$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ . Ber. C 92,60, H 7,40. Gef. C 92,82, H 7,29.

Im Gemisch mit dem KW V zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes.

## b) Verbindung IV.

*Einwirkung verd. alkohol. Schwefelsäure:* Wie eingangs erwähnt, genügen für die Wasserabspaltung sehr kleine Mengen einer starken Säure. Wir lösten die Substanz IV in möglichst wenig warmen Methanol oder Äthanol und fügten je 10 ml Lösung 2 bis 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zu, worauf V sofort in Form von Blättchen ausfiel. Die so erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Waschen und Trocknen einen Schmp. von  $118$  bis  $119^\circ$ , nochmaliges

Umlösen aus Äthanol oder Methanol bzw. 24stünd. Aufbewahren führte aber eine Umlagerung in eine höherschmelzende, nadelförmig kristallisierende Modifikation vom Schmp. 132 bis 133,5° herbei. Unsere Untersuchungen beschränkten sich auf diese stabile Modifikation.

$C_{21}H_{20}$ . Ber. C 92,60, H 7,40, Molgew. 272.  
Gef. C 92,71, H 7,34, Molgew. 274 (*Rast*).

c) Verbindung VII.

*Katalytische Hydrierung zu 2,4,6-Trimethyl-2-phenyl-cyclohexanon*: 0,194 g der Verbindung VII, gelöst in 5 ml Alkohol, nahmen in Gegenwart von 0,1 g 10%iger Pd-Kohle innerhalb von 25 Min. 43,2 ml Wasserstoff auf (ber. für 2 Mole  $H_2$  41 ml). Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir ein bei 100 bis 110° (Luftbad)/0,05 Torr übergehendes farbloses Öl.

$C_{15}H_{20}O$ . Ber. C 83,27, H 9,32. Gef. C 83,64, H 9,29.

Durch Umsatz mit Phenylhydrazin und Dinitrophenylhydrazin konnte aus diesem Öl kein kristallisiertes Derivat erhalten werden.

*Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid*: 1,3 g der Verbindung VII (= 0,0061 Mole), 50 ml Äther, 0,015 Mole  $C_6H_5MgBr$ . Der anschließend durchgeführte *Gilman-Test* verlief positiv. Die Lösung färbt sich intensiv gelb, scheidet aber nur eine sehr geringe Menge eines Niederschlages aus. Ohne Filtration dieses Niederschlages wurde mit ges.  $NH_4Cl$ -Lösung zersetzt. Die *Destillation des Ätherrückstandes* lieferte neben einem geringen, aus Diphenyl bestehenden Vorlauf ein bei 0,005 Torr und 100 bis 140° (Badtemp.) übergehendes Öl, das bei der Wiederholung der Destillation in einen bei 100 bis 120° übergehenden, leichter beweglichen und einen bei 120 bis 140° destillierenden zäheren Anteil (0,79 g) getrennt werden konnte.

Die *höher übergehende Fraktion* lieferte beim Anreiben mit Petroläther, Animpfen mit III und mehrtägigem Stehen im Eisschrank farblose *Kristalle* (0,2 g), die nach dem Umlösen aus Methanol einen Schmp. von 106° (Sintern ab 103°) zeigten und mit *Verbindung III* keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Der *nicht kristallisierende Anteil* lieferte nach einer Redestillation, bei der nochmals eine geringe Menge des bei 100 bis 120° übergehenden Vorlaufs abgetrennt wurde, auf die Summenformel  $C_{21}H_{22}O$  stimmende Werte.

$C_{21}H_{22}O$ . Ber. C 86,84, H 7,64. Gef. C 86,71, H 7,31.

In ihm sind demnach Isomere der Verbindung III enthalten. Dementsprechend läßt er sich so wie diese durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure-Eisessig in den KW V verwandeln (vgl. Umsetzungen der Verbindung III).

Dieser aus einem Isomerengemisch der Summenformel  $C_{21}H_{22}O$  bestehende, nicht kristallisierende Anteil liefert ferner beim Versetzen seiner methanol. Lösung mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  nach einiger Zeit wenige farblose Nadeln vom Schmp. 131°, die sich auf Grund des Mischschmp. mit dem KW V als identisch erwiesen. Dieser Befund spricht für das Vorliegen einer geringen Menge der Verbindung IV in dem Isomerengemisch, denn III liefert unter den gleichen Bedingungen den KW V nicht (vgl. Umsetzungen der Verbindung IV).

*Umsetzung mit Phenyllithium*: Wir setzten einer Lösung von 0,1 g VII (0,00047 Mole) in 2 ml absol. Äther 0,0024 Mole Phenyllithium zu und ließen 30 Min. stehen, wobei kein Niederschlag auftrat. Nach der Zersetzung mit Wasser, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung wurde das Lösungs-

mittel abgedampft und der Rückstand bei 0,005 Torr destilliert, wobei wir bei einer Badtemp. von 120 bis 130° ein farbloses, glasig erstarrendes Öl erhielten, welches wir in möglichst wenig heißem Methanol lösten. Die nach dem Abkühlen der Lösung anfallenden Kristalle waren nach Schmp. und Mischschmp. mit IV identisch.

Die Umsetzung von VII mit 5 Molen Phenyllithium verlief praktisch quantitativ. Auf Grund dieses Befundes ist zu schließen, daß auch bei der Umsetzung von I mit einem Überschuß von Phenyllithium, wenn überhaupt, nur Spuren von III gebildet werden können.

#### d) Verbindung X.

*Katalytische Hydrierung zu 2,4,6-Trimethyl-2,5-diäthyl-cyclohexanon*: 1,5 g X, gelöst in 50 ml Eisessig, zeigten in Gegenwart von 0,2 g PtO<sub>2</sub>, das vorher aushydriert wurde, einen Wasserstoffverbrauch von 238 ml (= 1,37 Mole H<sub>2</sub> ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O). Bei der Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel nicht vollständig im Vak. vertrieben, sondern die auf zirka 10 ml eingengte Lösung nach dem Aufnehmen in Äther mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand lieferte bei der Destillation ein bei 50 bis 60° (Badtemp.)/0,05 Torr übergehendes, sehr leicht bewegliches, farbloses Öl, das nach 12stünd. Stehen über metall. Natrium und Redestillation analysiert wurde.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 79,51, H 12,33. Gef. C 79,89, H 12,38.

Die Bestimmung nach Zerewitinoff verlief negativ.  $n_D^{19} = 1,4636$ ,  $d^{19} = 0,9016$ .

*Einwirkung von Jodwasserstoffsäure*: 2,0 g X, gelöst in 35 ml Eisessig, wurden mit 10 ml Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,7$ ) versetzt und 24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in der bei Verbindung III beschriebenen Weise (S. 844). Das rohe Reaktionsprodukt lieferte bei seiner Destillation neben einem bei 60 bis 75°/0,4 Torr übergehenden, öligen Vorlauf ein bei 75 bis 90° (Badtemp.)/0,4 Torr destillierendes, gelbes Öl (0,66 g), das spontan kristallisierte. Durch Umlösen aus Petroläther erhielten wir aus diesem farblose Nadeln vom Schmp. 104 bis 106°.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 81,20, H 10,48. Gef. C 81,27, H 10,45.

Die Substanz ist in 10%iger NaOH in der Hitze löslich. Bei dieser Verbindung dürfte es sich um ein Trimethyl-diäthyl-phenol handeln.

Mit der näheren Untersuchung des Vorlaufs (60 bis 75°) haben wir uns nicht befaßt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Bei der Durchführung der Versuche erfreuten wir uns der sachverständigen Mitarbeit von Herrn W. Silhan.