

## Die Dimerisierung des 2-Methyl-o-chinolacetates

(Zur Polymerisation cyclischer Dienone)

Von

W. Metlesics und F. Wessely

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. November 1956)

Das 2-Methyl-o-chinolacetat I dimerisiert sich beim Erhitzen. Die Reaktion verläuft nach dem Schema der Dien-synthese, wie sich aus der für das Dimerisierungsprodukt bewiesenen Konstitution II ergibt.

Im Zuge der Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Chinolacetate wurde bei Arbeiten mit dem 2-Methyl-o-chinolacetat I eine Substanz II gefunden<sup>1-4</sup>, die die gleiche Bruttoformel, aber das doppelte Molgewicht besaß.

Als rationelle Darstellungsmethode für II erwies sich das Erhitzen des Chinolacetats auf 120°. Bei 180° konnte ein Zerfall des Dimeren in Ausgangsmaterial beobachtet werden.

Verseifen des Dimeren II liefert eine Substanz III, die auch aus 2-Methyl-o-chinolacetat beim Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure neben phenolischen Produkten entsteht<sup>2</sup>.

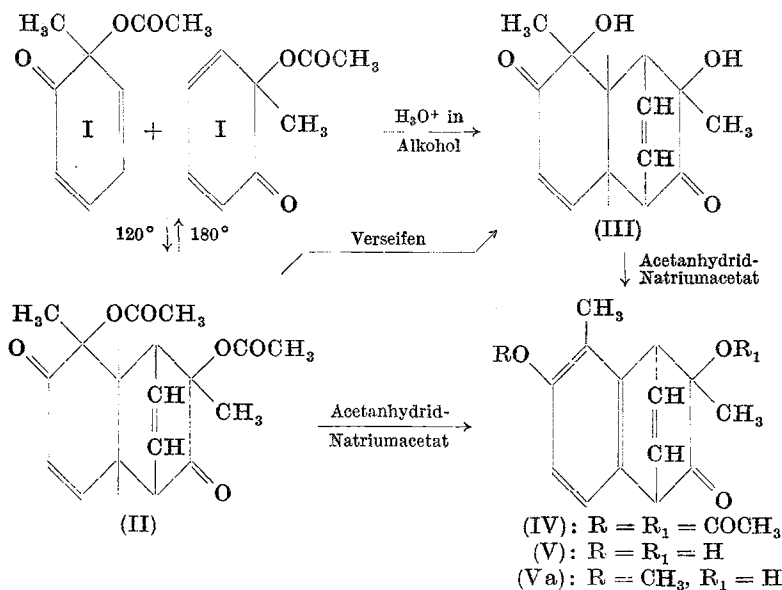
Von II und III kommt man bei der Einwirkung von Acetanhydrid-Natriumacetat zum gleichen Reaktionsprodukt IV. Dieses liefert bei der Verseifung mit Alkali eine Verbindung V, die phenolischen Charakter besitzt. Der Stoff V schien die geeignete Schlüsselsubstanz zur Aufklärung der Konstitution des Dimerisierungsproduktes zu sein. In der nachfolgenden Formelübersicht sind schon die später bewiesenen Strukturen verwendet.

<sup>1</sup> F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. 84, 990 (1953).

<sup>2</sup> W. Metlesics, Dissertation Universität Wien (1955).

<sup>3</sup> F. Antony, Dissertation Universität Wien, S. 79 (1955).

<sup>4</sup> E. Zbiral, Dissertation Universität Wien, S. 39 (1956).



Wie aus diesem Schema hervorgeht, haben wir angenommen, daß die Entstehung von II aus I eine Diensynthese darstellt. Dieser Hypothese, in unserem Arbeitskreis zuerst von Herrn Dr. *E. Schinzel* ausgesprochen, begegnet man mehrfach in der Literatur zur Erklärung der Polymerisation orthochinoider Verbindungen. So meinen *L. Horner* und *H. Merz*<sup>5</sup>, daß die allgemeine Instabilität der unsubstituierten o-Chinone möglicherweise auf solche Reaktionen zurückzuführen sei und *R. Adams* und *J. W. Way*<sup>6</sup> machten für das Dimere des o-Chinondibenzimidis die Formel eines Dienadduktes wahrscheinlich. *H. J. Teuber* und *G. Staiger*<sup>7</sup> schlossen aus physikalischen Untersuchungen polymerer o-Chinone, daß diese durch Dienreaktionen der Monomeren mit sich selbst entstanden sein könnten, und eine entsprechende Struktur wurde von *L. Horner* und *K. Sturm*<sup>8</sup> für das Dimere des 4,5-Dimethyl-o-chinons angegeben. Das von *E. N. Marvell* und *E. Magoon*<sup>9</sup> beschriebene 2,2-Dimethyl-cyclohexadienon-(1) dimerisiert sich nach der Vermutung der Autoren ebenfalls nach dem Schema der Diensynthese, und schließlich nehmen *H. Conroy* und *R. A. Firestone*<sup>10</sup> für das Dimere des 2-Propyl-2,6-dimethyl-cyclohexadienons eine Struktur an, die unserer Formel II entspricht; diese Annahme wird nur durch UV- und IR-Spektren gestützt.

<sup>5</sup> Ann. Chem. 570, 89 (1950).

<sup>6</sup> J. Amer. Chem. Soc. 76, 2763 (1954).

<sup>7</sup> Chem. Ber. 88, 802 (1955); vgl. Angew. Chem. 68, 420 (1956).

<sup>8</sup> Ann. Chem. 597, 1 (1955).

<sup>9</sup> J. Amer. Chem. Soc. 77, 2542 (1955).

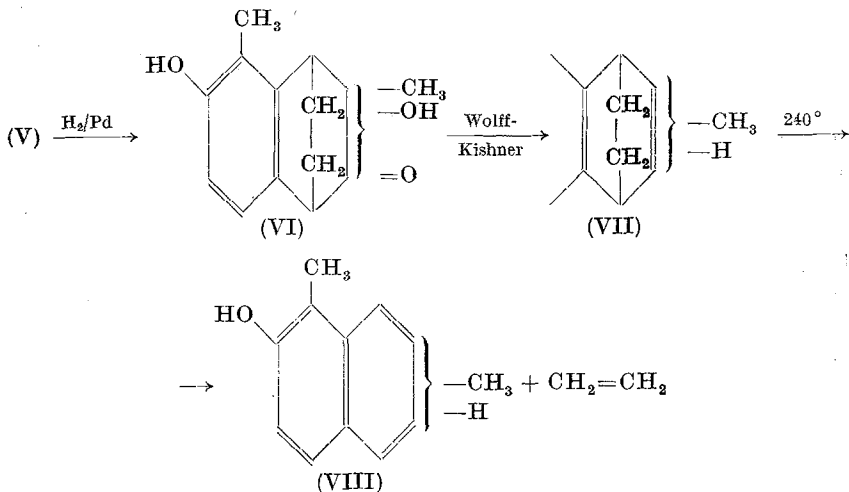
<sup>10</sup> J. Amer. Chem. Soc. 78, 2290 (1956).

Wir haben die Formel II für das Dimerisierungsprodukt durch den weiter unten geschilderten Abbau der Verbindung V sowie durch IR- und UV-Spektren von II bzw. III einwandfrei bewiesen.

Das IR-Spektrum der Verbindung V zeigt die zu erwartenden Banden bei  $1722\text{ cm}^{-1}$  (C=O isoliert),  $3440$  und  $3330\text{ cm}^{-1}$  (OH-Gruppen) und  $870$  bis  $750$ ,  $1591$  bis  $1586$ ,  $3095$  bis  $3038\text{ cm}^{-1}$  (substituierter Benzolkern).

Oxydativer Abbau des Methyläthers Va führte zu einem Methoxy-methyl-phthalsäureanhydrid mit dem Schmp.  $135^\circ$ . Von den 6 möglichen Isomeren sind 5 in der Literatur beschrieben. Von diesen hätte unser Oxydationsprodukt nur mit dem 3-Methoxy-4-methyl-phthalsäureanhydrid<sup>11</sup> (Schmp.  $135^\circ$ ) identisch sein können, da das 5-Methoxy-3-methyl-phthalsäureanhydrid<sup>12</sup> mit dem Schmp.  $139^\circ$  wegen der m-Stellung der Substituenten als unwahrscheinlich wegfiel. Da aber unsere Substanz mit dem 3-Methoxy-4-methyl-phthalsäureanhydrid eine Schmp.-Depression ergab, mußte es sich um das bisher nicht bekannte 4-Methoxy-3-methyl-phthalsäureanhydrid handeln.

Die gegenseitige Stellung der Methylgruppen im Molekül V wurde schließlich durch folgenden Abbau bewiesen:



Das Dimethylnaphthol VIII hatte den Schmp.  $139$  bis  $141^\circ$  und kupelte nicht mit diazotierter Sulfanilsäure<sup>13</sup>. Eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften war von *V. Vesely* und *A. Medvedeva*<sup>14</sup> als 1,7-Dimethyl-

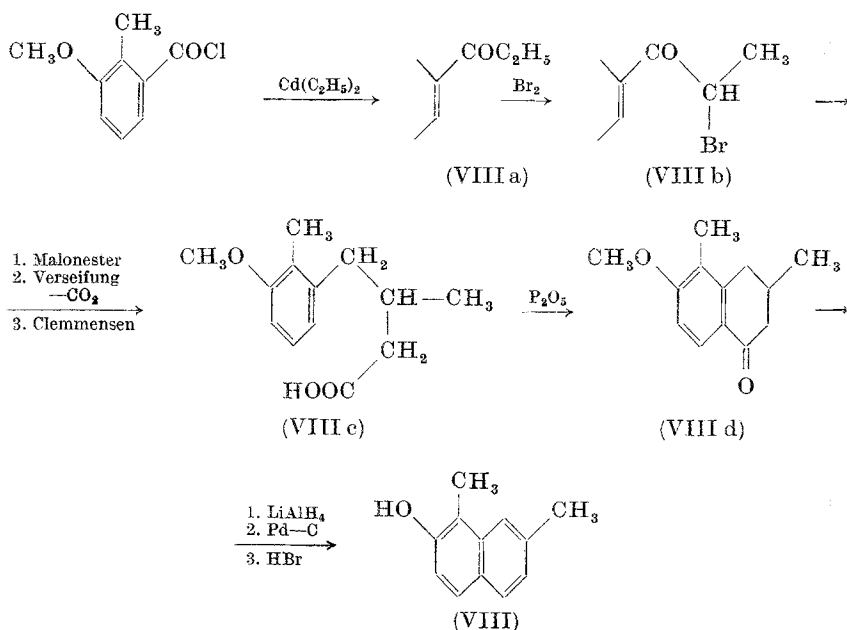
<sup>11</sup> *J. L. Simonsen* und *M. G. Rau*, *J. Chem. Soc. London* **119**, 1345 (1921).

<sup>12</sup> *A. N. Meldrum*, *J. Chem. Soc. London* **99**, 1719 (1911).

<sup>13</sup> Vgl. *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, *Lehrbuch*, S. 846. Verlag Chemie. 1954.

<sup>14</sup> *Chem. Zbl.* **1931 II**, 3473.

naphthol-(2) beschrieben worden. Der von den Autoren eingeschlagene Weg zur Darstellung dieser Verbindung erschien uns aber einmal sehr umständlich und wegen anderer Unstimmigkeiten<sup>15</sup> nicht für die Konstitution beweisend, so daß wir es vorzogen, diese Verbindung auf die im folgenden Schema angegebene Weise zu synthetisieren. Das so erhaltene Produkt sowie dessen Methyläther erwiesen sich als identisch mit dem entsprechenden, durch Abbau erhaltenen VIII und dessen Methyläther.



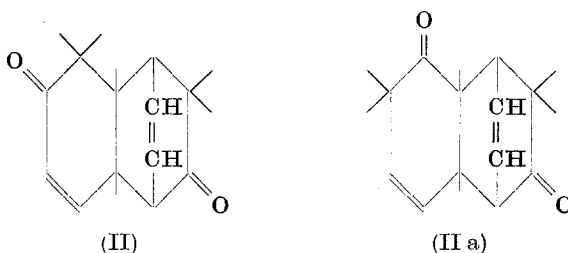
Das isomere 1,6-Dimethylnaphthol-(2) war leicht auf dem gleichen Wege aus dem 6-Methoxy-2,5-dimethyl-tetralon-(1)<sup>16</sup> zugänglich und mit unserer Substanz VIII nicht identisch.

Obwohl damit die Konstitution von IV eindeutig bewiesen ist, kommen für das Dimerisierungsprodukt noch immer die zwei Strukturformeln II und IIa in Betracht. Wir können nämlich für die Reaktion II  $\rightarrow$  IV keinen Reaktionsmechanismus angeben und die Möglichkeit, daß die Aromatisierung des einen Ringes mit einer Wanderung der Methylgruppe verbunden ist, ist nicht auszuschließen<sup>17</sup>.

<sup>15</sup> O. Kruber und W. Schade, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1722 (1936).

<sup>16</sup> L. Ruzicka und Mitarb., Helv. Chim. Acta **19**, 1400 (1936).

<sup>17</sup> Vgl. E. N. Marvell und E. Magoon, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5118 (1954).



Eine Entscheidung zwischen II und IIa sollte sich durch IR- und UV-Spektren herbeiführen lassen, da nur in der Formel II eine zur C=O-Gruppe konjugierte C=C-Bindung vorliegt.

Neben den Substanzen II und III enthält die folgende Zusammenstellung auch noch die charakteristischen Banden eines Dimerisierungsproduktes IX des 2-Methyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienons-(1) (entspricht I nach Ersatz von  $\text{OCOCH}_3$  durch  $\text{CHCl}_2$ ). IX wurde ebenfalls durch Erhitzen des Monomeren bei  $120^\circ$  dargestellt.

Substanz	UV-Spektren in Äthanol Maxima in $m\mu$		IR-Spektren in Nujol Maxima in $\text{cm}^{-1}$		
	III	299	218	1729	1677
II	308	228	1731	1695	1639
IX	312	230,5	1732	1698	1620
Intensität:	$\log \epsilon$ zirka 2,3	$\log \epsilon$ zirka 3,8	stark	stark	mittelstark

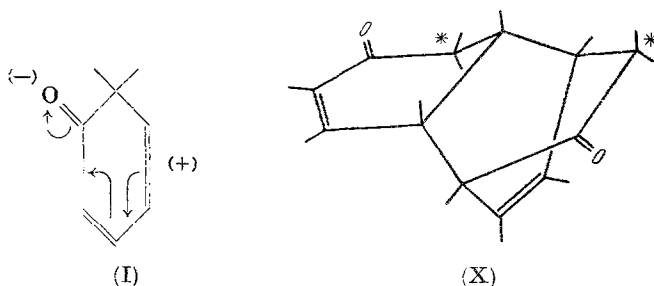
Die UV-Spektren zeigen also in allen drei Fällen Maxima, wie sie in bezug auf Lage und Intensität für Substanzen mit einem C=C—C=O-System zu erwarten sind.

Die IR-Spektren weisen alle die für die isolierte C=O-Gruppe charakteristische Absorption auf. Die Bande bei  $1677 \text{ cm}^{-1}$  spricht für eine konjugierte C=O-Gruppe in III, während die Schwingungszahlen der entsprechenden Banden in II und IX zu hoch liegen. Da aber die Banden um  $1630 \text{ cm}^{-1}$  auf eine zur C=O-Gruppe konjugierte C=C-Bindung hinweisen, außerdem die IR-Spektren anderer o-Chinolacetate<sup>18</sup> ähnliche Abweichungen zeigen, ist damit eine Entscheidung zugunsten der Formel II für das Dimere des 2-Methyl-o-chinolacetats zu treffen. Die Verbindung wäre als 1,2,3,4,4a,7,8,8a-Oktahydro-2,8-dimethyl-2,8-diacetoxy-3,7-dioxo-1,4-ätheno-naphthalin zu benennen<sup>19</sup>.

<sup>18</sup> Herr Dr. J. Derkosch wird darüber an anderer Stelle berichten.

<sup>19</sup> Diese Bezeichnung entspricht dem Nomenklaturvorschlag der IUPAC, Zürich 1955, siehe C. r. 18eme Conference, S. 174.

Es ergibt sich also, daß das Chinolacetat I mit der zur C=O-Gruppe entfernteren C=C-Bindung als Philodien reagiert. In Anlehnung an die Ergebnisse beim Cyclopentadien-carbonsäureester<sup>20</sup> darf man stärksten Philodiencharakter bei relativ größter Carbeniumaktivität erwarten<sup>21</sup>. Unser Befund wird also erklärlich, wenn man im Chinolacetat I folgende Polarisierung annimmt<sup>22</sup>:



Was schließlich die sterischen Verhältnisse betrifft, gilt unter der Annahme, daß die für die Diensynthese allgemein gültigen Regeln<sup>23</sup> (endo-cis-Addition) auch in unserem Fall anwendbar sind, die Raumformel X für das Dimere II, wobei die Anordnung der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{OCOCH}_3$ -Gruppen an den mit \* bezeichneten asymmetrischen C-Atomen willkürlich bleibt.

### Experimenteller Teil

#### Darstellung der Dimeren II, III und IX

*Darstellung von II:* 60 g I<sup>24</sup> wurden in einem mit  $\text{N}_2$  gefüllten Rundkolben 6 Stdn. bei 120 bis 130° (Badtemp.) gehalten. Nach dieser Zeit hatte die ursprünglich grünlichgelbe Schmelze eine hellbraune Farbe angenommen. Die gesamte Schmelze wurde warm in wenig Methanol gegossen und die nach Zusatz von Äther ausfallenden Kristalle abfiltriert. Nach Umlösen aus Methanol-Äther lag der Schmp. bei 147 bis 149°; die Ausbeute betrug 30 g, das sind 50% d. Th. (II).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Ber. C 65,03, H 6,06,  $\text{CH}_3\text{CO}$  25,9, Molgew. 332.

Gef. C 65,20, H 6,09,  $\text{CH}_3\text{CO}$  26,7, Molgew. 301 (Ebullioskopie in  $\text{CCl}_4$ ).

*Depolymerisation von II:* 0,1 g II erhitzen wir durch 1 Std. im  $\text{N}_2$ -Strom auf 180°; dabei ging ein schwach gelblichgrünes Öl über, das beim Anreiben kristallisierte und nach Umlösen aus Äther-Petroläther als I identifiziert werden konnte.

*Darstellung von III:* a) Durch Einwirken alkohol. Schwefelsäure auf I: 20 g I wurden im  $\text{N}_2$ -Strom durch 7 Stdn. in einem Gemisch von 200 ml

<sup>20</sup> K. Alder und Mitarb., Chem. Ber. 87, 1752 (1954).

<sup>21</sup> K. Alder, Exper. Suppl. II, 115 (1955).

<sup>22</sup> Vgl. F. Wessely und W. Metesics, Mh. Chem. 85, 642 (1954).

<sup>23</sup> K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. 50, 510 (1937).

<sup>24</sup> F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 1055 (1950).

Äthanol und 200 ml 10%iger Schwefelsäure am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von 270 ml Lösungsmittel im Vak. und Verdünnen mit Wasser extrahierten wir über Nacht mit Äther. Aus dem Äther waren dabei 7,7 g (50% d. Th.) weiße Kristalle ausgefallen, die nach Umlösen aus Methanol-Benzol und Vak.-Sublimation (0,1 Torr) bei 198 bis 200° schmolzen (III).

$C_{14}H_{16}O_4$ . Ber. C 67,73, H 6,50, 2 akt. H 0,80, Molgew. 248.

Gef. C 67,66, H 6,53, akt. H 0,73, Molgew. 238 (*Rast*).

b) III konnte auch aus II unter den bei a angegebenen Bedingungen erhalten werden.

*Darstellung von IX*: 2 g des 2-Methyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienon-(1)<sup>25</sup> wurden 12 Stdn. auf 120 bis 130° im Kugelrohr erhitzt. Bei der Destillation (0,1 Torr) erhielten wir bei 100° ein leicht bewegliches Öl (vermutlich Ausgangsmaterial), bei 180° ein Glas, das mit Äther kristallisierte und nach Umlösen aus Methanol-Äther einen Schmp. von 193 bis 194° zeigte (IX).

$C_{16}H_{16}O_2Cl_4$ . Ber. C 50,30, H 4,21, Cl 37,11.

Gef. C 51,02, H 4,26, Cl 36,87.

#### Untersuchung der Dimeren II und III

*Darstellung von IV (1,2,3,4-Tetrahydro-2,8-dimethyl-2,7-diacetoxy-3-oxo-1,4-ätheno-naphthalin<sup>19</sup>)*: 7,1 g II wurden mit 70 ml Acetanhydrid und 7 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Acetanhydrids gossen wir den Rückstand in Eiswasser und erhielten 6,2 g (88% d. Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 159 bis 161° (IV).

$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68,78, H 5,77, 2  $CH_3CO$  27,4.

Gef. C 68,37, H 5,76,  $CH_3CO$  29,9.

Die gleiche Substanz entstand in geringerer Ausbeute bei der analogen Behandlung von III.

*Darstellung von V*: 6,2 g IV wurden 1 Std. im  $N_2$ -Strom in einem Gemisch von 10 ml Methanol und 50 ml 10%iger NaOH am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vak. und Einleiten von  $CO_2$  erhielten wir 4 g (88% d. Th.) weiße Blättchen mit dem Schmp. 181 bis 183° (V).

$C_{14}H_{14}O_3$ . Ber. C 73,03, H 6,13, 2 akt. H 0,86.

Gef. C 73,02, H 6,16, akt. H 0,88.

*Darstellung von Va*: 4 g V wurden mit einem mehrfachen Überschuß Dimethylsulfat in 10%iger NaOH behandelt. Die erhaltenen Kristalle mußten 2mal aus Benzol umgelöst werden. Schmp. 152 bis 154°. Die Ausbeute an Va betrug 2,55 g, das sind 60% d. Th.

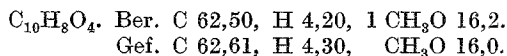
$C_{15}H_{16}O_3$ . Ber. C 73,75, H 6,60, 1  $CH_3O$  12,7, 1 akt. H 0,41.

Gef. C 73,95, H 6,53,  $CH_3O$  12,6, akt. H 0,40.

*Oxydation von Va*: 0,5 g oxydierten wir bei Zimmertemp. mit 2,55 g  $KMnO_4$  in einem Gemisch von 50 ml oxydationsbeständigem Aceton und 1 ml Wasser. Schon nach wenigen Minuten erwärmte sich die Lösung und es schied sich Braunstein ab. Nach 12stünd. Schütteln waren nur 0,3 g  $KMnO_4$  unverbraucht (Jodometrie). Das Aceton wurde abgossen, der

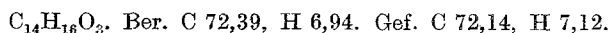
<sup>25</sup> K. Auwers und M. Hessenland, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1805 (1908).

Braunstein in wäßr. Suspension mit  $\text{SO}_2$  reduziert, die wäßr. Lösung ausgeäthert, der Äther mit dem Aceton vereinigt und abgedampft. Vak.-Sublimation (0,1 Torr) des Rückstandes bei einer Badtemp. von  $100^\circ$  ergab weiße Kristalle, die nach Umlösen aus Äther bei  $135$  bis  $137^\circ$  schmolzen.

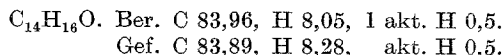


Diese Substanz war nicht identisch mit 3-Methoxy-4-methyl-phthal-säureanhydrid<sup>11</sup>.

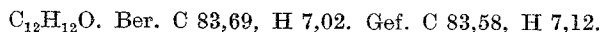
*Darstellung von VI:* 4,6 g V wurden in 100 ml Methanol gelöst und mit 0,5 g Pd-Mohr hydriert. Die Substanz nimmt nur 1 Mol  $\text{H}_2$  auf. Einengen der Lösung und Zusatz von Wasser ergab in quantitativer Ausbeute Kristalle VI mit dem Schmp.  $183$  bis  $185^\circ$ .



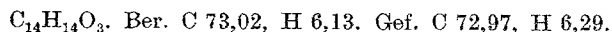
*Darstellung von VII:* Nach der Vorschrift von G. Lock<sup>26</sup> erhitzen wir 2 g VI mit 4 ml Hydrazinhydrat 5 Stdn. am Rückfluß und gaben dann 4 g gepulvertes KOH zu. Nach 1stünd. Kochen wurde angesäuert, ausgeäthert und im Vak. (0,1 Torr) destilliert. Das bei einer Badtemp. von zirka  $130^\circ$  im Kugelrohr übergehende Öl wurde abgetrennt und der Destillationsrückstand nochmals wie vorhin behandelt. Insgesamt konnten wir so 0,9 g (50% d. Th.) eines farblosen Öles erhalten, das mit Petroläther Kristalle vom Schmp.  $70$  bis  $75^\circ$  lieferte (VII).



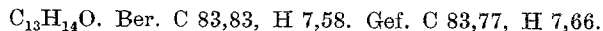
*Darstellung von VIII:* 0,6 g VII (als rohes Öl) wurden im  $\text{N}_2$ -Strom nach Zugabe feiner Ziegelstückchen  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $240^\circ$  gehalten, wobei der Gasstrom einen Lufterhitzer und später eine mit Brom und Wasser beschickte Vorlage passierte (Aufarbeitung siehe unten). Nach Abkühlen war der Kolbeninhalt kristallin erstarrt. Umlösen aus Toluol ergab 0,4 g einer Substanz mit Schmp.  $139$  bis  $141^\circ$  (VIII).



*Phenoxyessigsäurederivat von VIII:* Schmp.  $161$  bis  $164^\circ$  (aus Benzol-Petroläther).



*Methyläther von VIII:* Mit Dimethylsulfat und Alkali Schmp.  $78$  bis  $80^\circ$  (aus Methanol).



Der Inhalt der Vorlage wurde ausgeäthert, der Äther mit NaOH geschüttelt und abgedampft. Das zurückbleibende Öl setzten wir mit  $\beta$ -Naphthol und KOH um<sup>27</sup> und erhielten Kristalle vom Schmp.  $219$  bis  $221^\circ$  (aus Äthanol-Benzol). Im Gemisch mit einer authentischen Probe war keine Schmp.-Depression zu beobachten.

<sup>26</sup> Mh. Chem. **85**, 802 (1954).

<sup>27</sup> H. T. Openshaw, Qualitative Organic Analysis, S. 32. Cambridge UP. 1948.



## Synthese des 1,7-Dimethylnaphthol-(2) VIII

*3-Hydroxy-2-methyl-benzoessäure* wurde nach den Angaben von *L. F. Fieser* und *W. C. Lothrop*<sup>28</sup> dargestellt<sup>29</sup>. Bei Verwendung eines Rührautoklaven erhielten wir unter sonst gleichen Bedingungen die doppelte Ausbeute. Die daraus durch Methylieren mit Dimethylsulfat erhaltene Äthersäure ergab auch beim Umsatz großer Mengen mit Thionylchlorid Ausbeuten von 85% d. Th. an *Säurechlorid*.

*3-Methoxy-2-methyl-propiofenon VIIIa*: Nach den Angaben von *J. Cason*<sup>30</sup> setzten wir 18 g des Säurechlorids mit Cadmiumdiäthyl (dargestellt aus 3,7 g Mg, 18 g Äthylbromid und 14,7 g CdCl<sub>2</sub>) um. Das Reaktionsgemisch hielten wir 3 Stdn. bei 40 bis 50°. Bei Destillation (0,1 Torr) wurde im Bereich 95 bis 105° ein Öl (VIIIa) aufgefangen, das in nur 50%iger Ausbeute ein Semicarbazon vom Schmp. 183 bis 187° gab.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 17,86. Gef. N 17,78.

*3-Methoxy-2-methyl-α-brom-propiofenon VIIIb*: 8,25 g VIIIa wurden in 30 ml Chloroform mit einer Lösung von 7,3 g Brom in 30 ml Chloroform unter Kühlen bromiert. Nach 1 Std. wurde Luft durch die Lösung gesaugt, dann mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert, getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Vak.-Destillation des Rückstandes (0,1 Torr) ergab im Intervall 100 bis 130° 10,6 g VIIIb (roh).

*β-Methyl-γ-(3-methoxy-2-methyl-phenyl)-buttersäure (VIIIc)*: Zu Natriummalonester (aus 1,4 g Na und 13 g Malonester in 50 ml Benzol) wurden 10 g VIIIb in 30 ml Benzol gegeben und 2½ Stdn. am Rückfluß gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt wurde durch 48 Stdn. mit einem Gemisch von 50%iger KOH-Äthanol = 1:1 in der Hitze verseift. Nach Abdampfen des Alkohols und Extraktion des unverseiften Esters wurde angesäuert und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Den Abdampfrückstand erhitzen wir durch ½ Std. auf 180° und unterwarfen das aus dem sodalöslichen Anteil durch Ansäuern mit HCl ausgefällte Produkt der Destillation. Bei einer Badtemp. von 155 bis 165° und 0,1 Torr wurden 5,5 g eines schwachgelben Glases erhalten. 4,5 g dieser Substanz wurden einer *Clemmensen*-Reduktion mit Eisessig und HCl<sup>31</sup> unterworfen. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther mehrmals mit Wasser gewaschen und die sodalöslichen Anteile bei 0,1 Torr destilliert. Ausbeute 3 g. Aus Petroläther konnten wir Kristalle mit Schmp. 58 bis 61° gewinnen (VIIIc).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 70,56, H 8,05.

*6-Methoxy-3,5-dimethyl-tetralon-(1) (VIIId)*: 1 g VIIIc wurde in 70 ml Benzol gelöst, am Wasserbad erhitzt und unter kräftigem Rühren P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Verlauf von 1½ Stdn. zugegeben. Nach Zersetzen mit Eis extrahierten wir mit Äther, entfernten die sauren Anteile durch Schütteln mit NaOH und erhielten 0,5 g (55% d. Th.) Kristalle VIII d mit dem Schmp. 120 bis 123° (aus Äther-Petroläther).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76,44, H 7,90. Gef. C 76,56, H 7,93.

<sup>28</sup> J. Amer. Chem. Soc. 58, 752 (1936).

<sup>29</sup> Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danken wir für die Überlassung von 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure.

<sup>30</sup> J. Amer. Chem. Soc. 68, 2080 (1946).

<sup>31</sup> Organic Reactions, Bd. I, S. 165.

*2-Methoxy-1,7-dimethylnaphthalin*: Eine kleine Menge VIII d reduzierten wir mit überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  in Äther (3 Stdn. erhitzen) und dehydrierten das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt bei  $280^\circ$  mit 10%iger Pd-Kohle. Nach Destillation und Umlösen aus Methanol erhielten wir Kristalle vom Schmp. 78 bis  $80^\circ$ . Diese Substanz zeigte mit dem Methyläther von VIII keine Schmp.-Depression.

*1,7-Dimethylnaphthol-(2)*: Der durch Dehydrierung erhaltene Methyläther ließ sich durch 3stünd. Kochen mit HBr-Eisessig glatt verseifen. Nach Aufarbeitung und Umlösen der Kristalle aus Toluol lag der Schmp. bei 139 bis  $141^\circ$ ; er blieb im Gemisch mit VIII unverändert.

#### Synthese des 1,6-Dimethylnaphthol-(2)

*6-Methoxy-2,5-dimethyltetralon-(1)*<sup>16</sup> wurde mit einem Überschuß von  $\text{LiAlH}_4$  in Äther mehrere Stdn. gekocht; das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Produkt war ein farbloses Öl. Dieses dehydrierten wir mit 10%iger Pd-Kohle bei  $300^\circ$  und verseiften das dabei entstandene leichtbewegliche Öl mit HBr-Eisessig. Nach Aufarbeitung und Vak.-Destillation (0,1 Torr) wurden Kristalle gewonnen, die nach Umlösen aus Benzin bei 102 bis  $104^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. C 83,69, H 7,02. Gef. C 84,06, H 7,14.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Instituts durchgeführt.

Die Aufnahme der Spektren und deren Diskussion verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*<sup>32</sup>.

Bei der Darstellung der Vergleichssubstanzen unterstützte uns Herr stud. chem. *H. Koffer*.

<sup>32</sup> Die UV-Messungen wurden mit einem Spektrophotometer DK 1 durchgeführt. Für die leihweise Überlassung dieses Gerätes haben wir der Firma Beckman-München und deren österreichischer Vertretung, der Firma Inula-Wien, bestens zu danken. Für die Möglichkeit, die IR-Spektren mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer 21 aufzunehmen, danken wir Frau Direktor Dr. *Lasch* (Bundesanstalt für chemische und pharmazeutische Untersuchungen, Wien).