

Zur Konstitution der o-Chinondiacetate (2,2-Diacetoxy-cyclohexadienone)

(Diensynthesen und Bildung von Brenzcatechinderivaten)

Von

F. Wessely, H. Budzikiewicz und W. Metlesics

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Dezember 1958)

Es wird ein strenger Konstitutionsbeweis für die bei der Bleitetraacetatoxydation von Phenolen entstehenden Nebenprodukte mit Hilfe von Diensynthesen und durch Einwirkung von Diazomethan erbracht. Sie erwiesen sich als o-Chinondiacetate.

Bei der Oxydation von Phenolen mit Bleitetraacetat konnten neben den entsprechenden Chinolacetaten in meist geringer Ausbeute Substanzen¹⁻⁵ erhalten werden, die auf Grund ihrer Analyse zwei Acetoxygruppen enthalten mußten. Vertreter derselben Verbindungsklasse entstehen auch bei der Oxydation von in o- und p-Stellung unsubstituierten Phenolen, aus denen sich keine Chinolacetate bilden können, und von halb acetylierten Brenzcatechinen als die einzigen kristallisiert erhaltenen Reaktionsprodukte. Die UV-Spektren dieser Verbindungen sprachen für o-chinoide Struktur. Bei der katalytischen Hydrierung wurden unter Aufnahme von 1 Mol H₂Gemische der beiden möglichen Monoacetate der entsprechend substituierten Brenzcatechine erhalten, die beim Verseifen oder Acetylieren in 100proz. Ausbeute das Brenzcatechin bzw. sein Diacetat gaben.

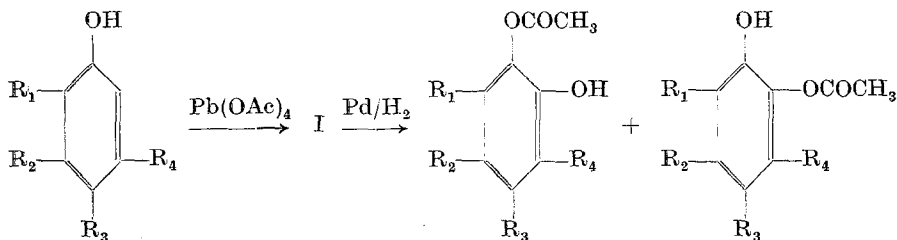
¹ F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).

² F. Wessely, J. Kotlan und F. Sinwel, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

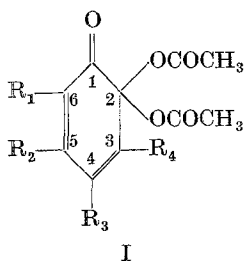
³ F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. **84**, 291 (1953).

⁴ F. Wessely, J. Kotlan und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 69 (1954).

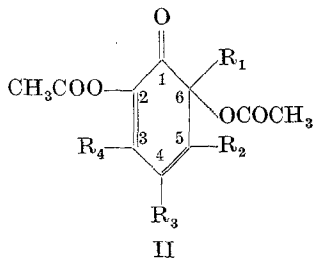
⁵ W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).



Die Umsetzungen mit *Grignard*-Reagens⁶ zeigten gewisse Besonderheiten, doch konnten ebenfalls immer substituierte Brenzcatechine erhalten werden, wie es auf Grund der an *o*-Chinolacetaten gewonnenen Ergebnisse über *Grignard*-Reaktionen⁷ zu erwarten war. Demzufolge war es sehr wahrscheinlich, daß diesen Verbindungen die Formel I von *o*-Chinondiacetaten (2,2-Diacetoxy-cyclohexadienonen) zukommt.



- a) $R_1 = R_2 = R_4 = H, R_3 = CH_3$
- b) $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = R_4 = H$
- c) $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
- d) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
- e) $R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = R_4 = H$



Für die in 6 substituierten Diacetate stand aber auch die Formel II (eines acetoxylierten Chinolacetates) zur Diskussion, denn die Hydrierungsergebnisse und das UV-Spektrum lassen eine sichere Entscheidung zwischen der Formulierung I und II nicht zu⁸. Deshalb versuchten wir auf anderen Wegen, Formel II sicher auszuschließen und zugleich die Formel I im allgemeinen für diese Verbindungsklasse zu beweisen. Wir haben *zwei verschiedene Wege* beschriften und die *Konstitution* der fraglichen Verbindungen im *Sinne der Formel I* bewiesen.

1. Nach den von Chinolacetaten her bekannten Additionsregelmäßigkeiten⁹ war bei der Einwirkung von Diazomethan Addition an die der CO-Gruppe benachbarte Doppelbindung zu erwarten. Beim Erhitzen des so erhaltenen Additionsproduktes sollte dann auf Grund unserer Erfahrungen⁹

⁶ F. Wessely und J. Kollan, Mh. Chem. **84**, 124 (1953).

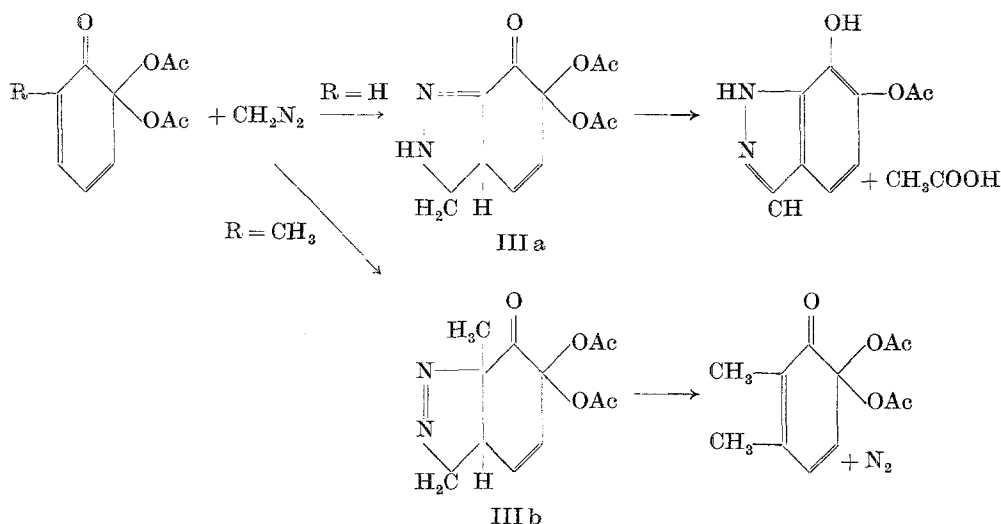
⁷ O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956).

⁸ Zur Annahme eines möglichen konstitutionellen Unterschiedes zwischen den in 6 unsubstituierten und in 6 substituierten Diacetaten waren wir gekommen, da letztere bei der Dienon-Phenol-Umlagerung ein von allen übrigen Vertretern dieser Klasse unterschiedliches Verhalten zeigen. (Wir werden darüber in Kürze berichten.)

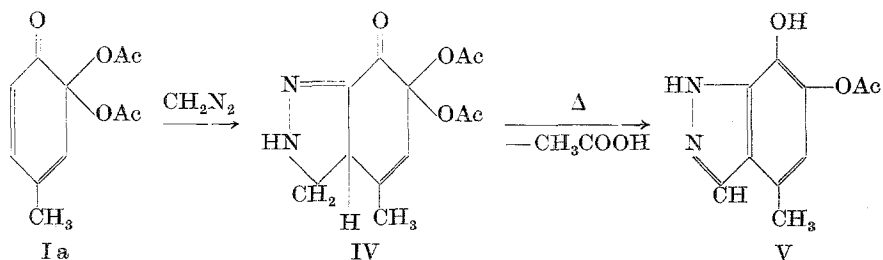
⁹ F. Wessely, E. Schinzel, G. Spittler und P. Klezl, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

a) bei angular unsubstituierten Verbindungen (III a) Stabilisierung durch Aromatisierung zu einem 6-Acetoxy-7-hydroxyindazol,

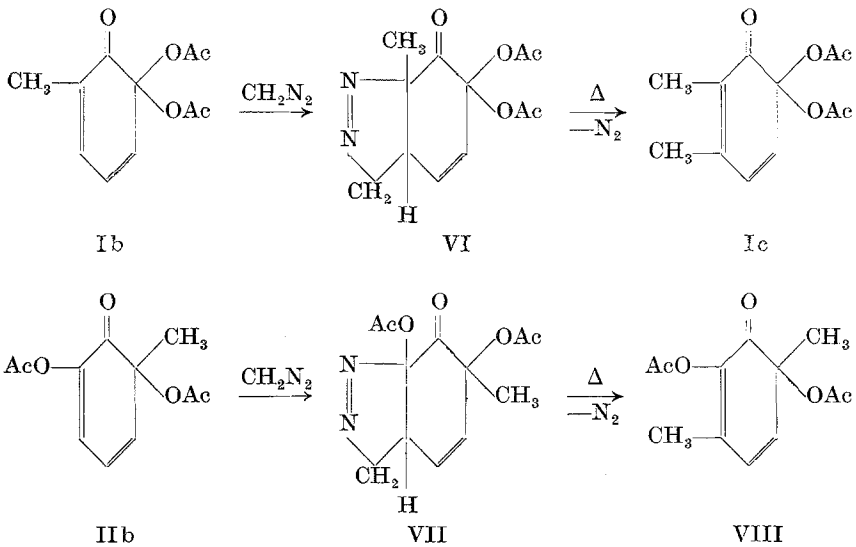
b) bei angular substituierten (III b) hingegen N_2 -Abspaltung unter Rückbildung des Dienonsystems erfolgen.



Beim 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a) erfolgte, wie erwartet, Addition von 1 Mol Diazomethan. Die so erhaltene Verbindung IV spaltete beim Erhitzen ein Molekül Essigsäure ab und ging in eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_3$ über, der in Analogie zu den Ergebnissen bei den Chinolacetaten⁹ die Strukturformel V zukommt.



Beim 6-Methyl-o-chinondiacetat I b, das bei der Oxydation von o-Kresol entsteht, ist bei Gültigkeit dieser Formel als Endprodukt das 5,6-Dimethyl-o-chinondiacetat I c, das bei der Oxydation von 2,3-Dimethylphenol als Nebenprodukt erhalten wird⁴, zu erwarten. Bei Formel II b hingegen wäre das 2,5-Dimethyl-6-acetoxy-o-chinolacetat VIII, das bisher unbekannt ist, zu erwarten.



Tatsächlich konnte das bei dieser Reaktion aus I b anfallende Endprodukt durch Schmp. und Mischschmp. mit einem durch Oxydation von 2,3-Dimethylphenol erhaltenen Diacetat I c identifiziert werden. Damit ist ein Beweis für die Struktur I b und somit gegen II b für das bei der Oxydation von o-Kresol erhaltene Diacetat und gleichzeitig eine Stütze für die Struktur I der Diacetate im allgemeinen erbracht.

2. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel I war auf Grund von Diensynthesen zu erwarten, und zwar

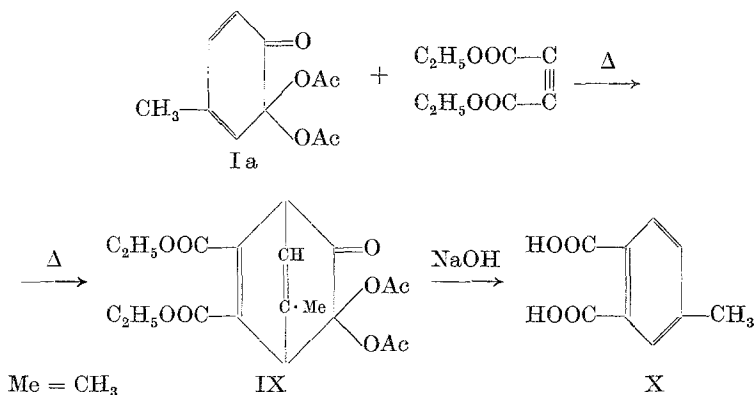
- a) mit Acetylendicarbonsäureester und
- b) mit Cyclopentadien.

Ad 2 a) *K. Alder* und Mitarbeiter¹⁰ konnten kürzlich zeigen, daß 6,6-dialkylsubstituierte Cyclohexadienone Acetylendicarbonsäureester im Verhältnis 1:1 addieren und daß diese Additionsprodukte beim alkalischen Verseifen in Phthalsäure und ein Keten zerfallen. Zu den gleichen Ergebnissen kamen wir bei den o-Chinolacetaten¹¹.

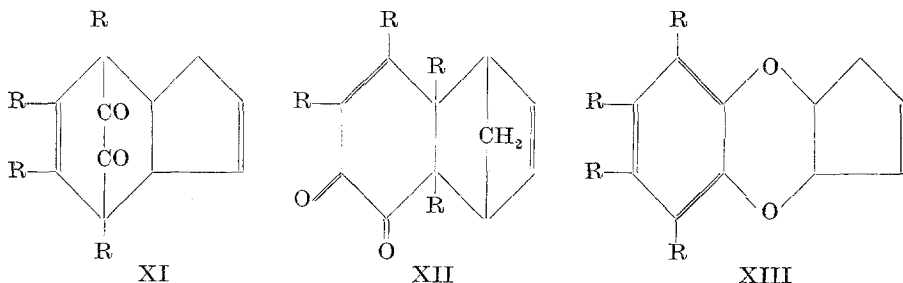
Bei der Umsetzung von 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a) mit überschüssigem Acetylendicarbonsäureester in siedendem Xylol erhielten wir als Reaktionsprodukt ein farbloses Öl (IX), das wir mit methanol.-wäßriger Natronlauge unter Rückfluß erhitzen. Auf diese Weise konnten wir 4-Methylphthalsäure (X) erhalten, die als ihr Anhydrid durch Mischschmp. identifiziert werden konnte. Vom ursprünglichen Chinolsystem (I) sind also bei dieser Reaktion die C-Atome 3 bis 6 erhalten geblieben.

¹⁰ *K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich, Chem. Ber. 90, 1709 (1957).*

¹¹ *F. Wessely und H. Budzikiewicz, Mh. Chem. 90, 62 (1959).*



Ad 2 b) o-Chinone können mit Cyclopentadien auf drei verschiedene Arten reagieren, und zwar kann sich das Cyclopentadien an das C=C-Doppelbindungssystem des Chinons addieren, wobei das letztere α) sowohl die Funktion eines Diens als auch β) eines Philodiens übernehmen kann. Die dritte Möglichkeit γ) ist die Addition an die beiden Carbonylsauerstoffe unter Bildung eines Diäthers (Benzdioxans) und Aromatisierung des Chinonringes.



Die Reaktion nach γ) unter Bildung von (XIII) konnte bisher nur an Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinon ($\text{R} = \text{Cl}$ oder Br) neben α) (unter Bildung von XI) beobachtet werden. Selbst wenn nur ein Halogen des Tetrahalogenchinons gegen CH_3 ausgetauscht wird, erfolgt die Addition nur mehr nach Schema α)¹².

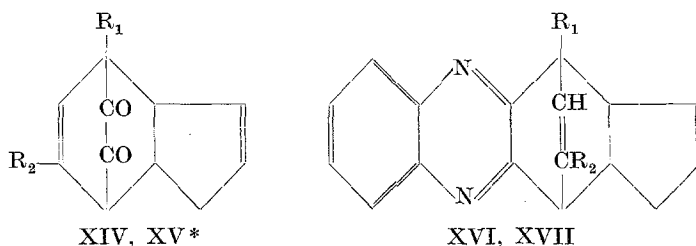
Schema α) stellt den Normalfall der Cyclopentadienaddition an substituierte o-Benzochinone dar. Für 4,5-Dimethyl- und Tetramethyl-o-benzochinon wurde die Konstitution der Additionsprodukte auf chemischem Wege als XI von Horner und Mitarb. sichergestellt^{13, 14}. Zu dem-

¹² L. Horner, K. Klüpfel, H. Merz und W. Spietschka, Ann. Chem. **579**, 170 (1953) und frühere Arbeiten.

¹³ L. Horner und W. Spietschka, Ann. Chem. **579**, 159 (1953).

¹⁴ L. Horner und K. Sturm, Ann. Chem. **597**, 1 (1955).

selben Ergebnis, nämlich Addition nach Schema α), kamen wir beim 4-Methyl- und 3,5-Dimethyl-o-benzochinon, die wir nach der Vorschrift von *R. Teuber*¹⁵ hergestellt hatten. Die 1:1-Addukte (XIV und XV) zeigen Chinoxalinbildung (XVI, XVII) (was Schema γ ausschließt), und reagierten nicht mit Phenylazid¹⁶, was bei Reaktion nach Schema β) eintreten müßte, da das Addukt (XII) dann ein Bicycloheptenskelett enthielte. Die IR-Spektren zeigen eine starke Bande bei 1734 bzw. 1735 cm^{-1} , die für ein nicht konjugiertes α -Diketon spricht. Dieser Befund ist nur mit einem Reaktionsprodukt nach Schema α) (XI) vereinbar.



XIV, XVI: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$

XV, XVII: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$

Dafür, daß o-Chinone gegenüber Cyclopentadien als Philodiene reagieren (Schema β), sind in der Literatur nur wenige Beispiele vorhanden. *L. I. Smith* und *R. L. Hac*¹⁷ hatten dies für das Tetramethylehinon angenommen und experimentell zu stützen gesucht, doch war diese Annahme später widerlegt worden¹⁸. o-Benzochinon soll sowohl als Dien als auch als Philodien reagieren; darauf werden wir weiter unten noch zu sprechen kommen. Weiters geben *J. A. Bartrop* und *J. A. D. Jeffreys*¹⁸ an, daß Addition nach Schema β) unter Bildung von XII als Nebenprodukt in geringsten Mengen bei Tetrabrom-o-benzochinon (vgl. hierzu¹¹) und als Hauptprodukt bei 4-Acetimino-o-benzochinon eintritt.

Die Angaben über das Reaktionsverhalten von o-Benzochinon mit Cyclopentadien in der Literatur sind etwas widersprechend. *L. I. Smith* und *L. R. Hac*¹⁷ führen ohne weitere Angaben über Reaktionsprodukt und Versuchsbedingungen an, daß eine Addition 1:1 stattfindet. *J. A. Bartrop* und *J. A. D. Jeffreys*¹⁸ hingegen fanden selbst bei großem Cyclopentadienüberschuß nur ein Additionsverhältnis 2:1 und schrieben der in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen Verbindung die Formel XVIII oder XIX zu.

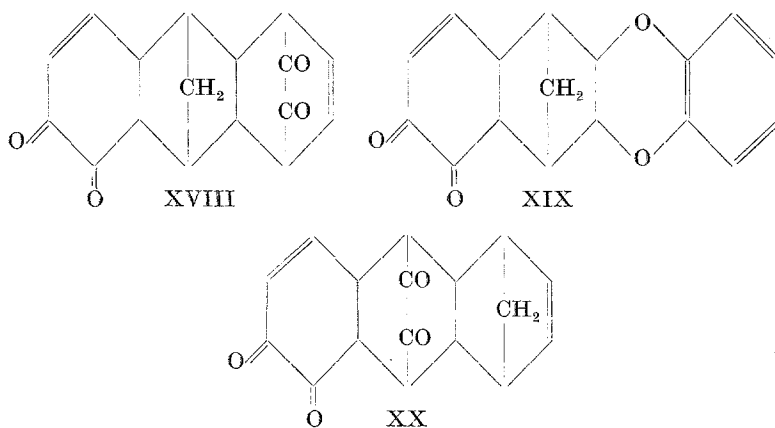
¹⁵ *H.-J. Teuber* und *G. Staiger*, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).

¹⁶ *K. Alder* und *G. Stein*, Ann. Chem. **485**, 211 (1931).

¹⁷ *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 229 (1936).

¹⁸ *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 154.

* Wegen der Lage der Doppelbindung im Cyclopentenring s. S. 129.



Demnach sollte ein Mol Chinon als Dien und das zweite als Philodien sich an das Cyclopentadien addiert haben bzw. Addition nach Schema γ) eingetreten sein. Für diese Erscheinung fanden wir in der Literatur keine Parallele bei methylsubstituierten o-Chinonen.

Vielleicht läßt sich der Widerspruch klären, wenn man annimmt, daß unter den Versuchsbedingungen der Autoren primär Dimerisierung des Chinons und dann erst Addition des Cyclopentadiens, etwa zu XX erfolgte. Hierfür spräche, daß bei der Darstellung von o-Benzochinon nach der Vorschrift von *J. Harley-Mason* und *A. H. Laird*¹⁹, die sich nicht prinzipiell von der von *Barltrop* und *Jeffreys* angewandten *Willstätterschen*²⁰ unterscheidet, sich, wie wir feststellen konnten, bereits nach 20 Min. dimeres Chinon abzuschneiden beginnt²¹. Als ähnliches Verhalten wäre auch zu werten, daß *L. Horner* und Mitarbeiter¹⁴ beim Versuch, Diazoessigester an 4,5-Dimethyl-o-benzochinon zu addieren, eine dieser Reaktion vorausgehende Dimerisation feststellen mußten.

Diese unsere rein theoretische Formulierung des Reaktionsproduktes würde mit den Versuchsergebnissen der genannten Autoren nicht in Widerspruch stehen und keine Ausnahme von der anscheinend bei allen cyclischen Dienensystemen — abgesehen von den oben genannten Angaben — vorhandenen Eigenschaften verlangen, nämlich, daß diese nur bei der Dimerisation, also nur ihresgleichen gegenüber, als Philodiene fungieren. Man vergleiche hiezu auch die Ergebnisse bei 6,6-Dialkylcyclohexadienonen¹⁰ und bei o-Chinolacetonen^{22, 23}, die sich diesem Rahmen durchaus einfügen.

¹⁹ *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 1718.

²⁰ *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*, *Chem. Ber.* **37**, 4744 (1904).

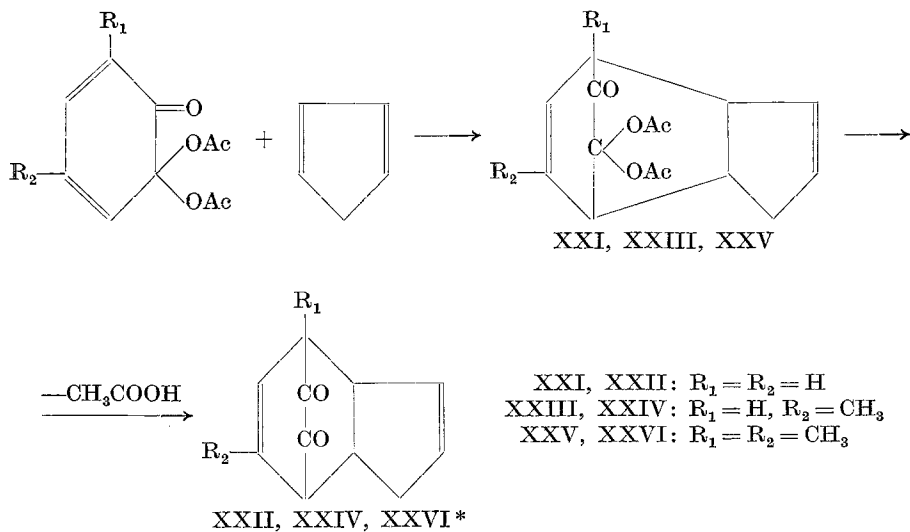
²¹ Die Autoren geben an, daß Dimerisation eintritt, machen aber keine genauen Angaben über den zeitlichen Verlauf.

Eine rasche Dimerisation haben auch *L. Horner* und *W. Bürkheimer* in einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Struktur des dimeren Benzochinons mitgeteilt. In dieser wird die Konstitution auf einem chemischen Wege exakt bewiesen (*Chem. Ber.* **91**, 2532 [1958]).

²² *W. Metlesics*, *F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, *Mh. Chem.* **89**, 102 (1958).

²³ *W. Metlesics* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **88**, 108 (1957).

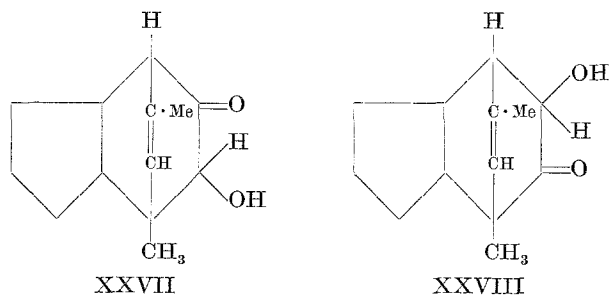
Nach dem oben gesagten sollten auch die *o*-Chinondiacetate Cyclopentadien nach Schema α) addieren. Bei 4stdg. Kochen des durch Bleitetraacetatoxydation von Phenol erhaltenen *o*-Chinondiacetates (I d) mit überschüssigem Cyclopentadien in Xylol erhielten wir ein gelbes Öl, das beim Lagern langsam spontan Essigsäure abspaltete und in eine gelbe, kristallisierte Verbindung überging, aus deren Analyse sich die Summenformel $C_{11}H_{10}O_2$ berechnen ließ. Dieser Verbindung kommt die Struktur XXII zu: Sie reagiert nicht mit Phenylazid¹⁶ und liefert ein Chinoxalin. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Absorption bei 1732 cm^{-1} , die gegen eine C=C-konjugierte CO-Gruppe, wohl aber für ein α -Diketon spricht; eine schwache Bande bei 1623 cm^{-1} ist einer isolierten C=C-Doppelbindung zuzuschreiben. Auf Grund dieses Ergebnisses schreiben wir dem primären Additionsprodukt, dem oben erwähnten gelben Öl, die Formel XXI zu. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Essigsäureabspaltung zu beschleunigen. Auch für die anderen unten angeführten Addukte gilt dasselbe.



Auf die gleiche Weise haben wir ein Additionsprodukt von 4-Methyl-*o*-chinondiacetat (I a) und Cyclopentadien erhalten (XXIII), das ebenfalls ein gelbes Öl darstellt und langsam unter Essigsäureabspaltung zu gelben Kristallen (XXIV) erstarrt. XXIV erwies sich durch Mischschmp. und IR-Spektrum als identisch mit dem oben beschriebenen von uns dargestellten Additionsprodukt von 4-Methyl-*o*-benzoquinon und Cyclopentadien (XIV).

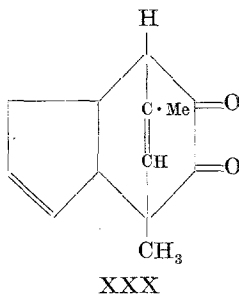
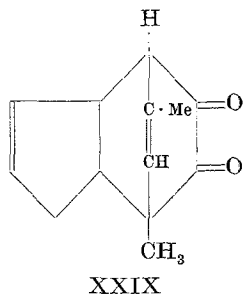
* Wegen der Lage der Doppelbindung im Cyclopentenring siehe S. 129.

Analog verhielt sich das 4,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (I e), das das Additionsprodukt XXV lieferte und langsam unter Essigsäureabspaltung in XXVI überging. Wir hatten erwartet, daß XXVI mit dem oben beschriebenen Additionsprodukt von Cyclopentadien an 3,5-Dimethyl-o-chinon XV (Schmp. 116—117°) identisch wäre, doch lag der Schmp. von XXVI trotz wiederholten Umkristallisierens bei 105—106°. Der Mischschmp. der beiden Substanzen lag, je nach dem Mischungsverhältnis, zwischen den beiden Grenzwerten; Depression zeigte sich somit keine. Animpfen der Schmelze von XXVI mit einem Kristall der höher schmelzenden Verbindung blieb ohne Erfolg. Die IR-Spektren der beiden Substanzen zeigten gleiche Carbonylfrequenzen und nur im Gebiet von 992—1013 cm^{-1} leichte Unterschiede, was auf einen geringfügigen sterischen Unterschied des Gerüsts hindeutet. Bei der katalytischen Hydrierung nahmen beide Verbindungen je zwei Mol H_2 auf, was den Ergebnissen von *Smith* und *Hac*¹⁷ und *Horner*¹³ beim Produkt der Addition von Cyclopentadien an Tetramethyl-o-benzochinon entspricht, und ergaben bei 140°/0,1 Torr im Kugelrohr destillierbare Öle. Die IR-Spektren beider Hydrierungsprodukte erwiesen sich als identisch und zeigten Frequenzen, die OH, CO und C=C zuzuordnen sind. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden der genannten Autoren am Addukt von Cyclopentadien an Tetramethyl-o-benzochinon. Demnach wurde die Doppelbindung im Cyclopentenring und eine Carbonylgruppe angegriffen unter Bildung von XXVII bzw. XXVIII. Der Unterschied zwischen XXVI und XV kann also mit größter Wahrscheinlichkeit nur in der Lage der C=C-Doppelbindung im Cyclopentenring zu suchen sein (XXIX und XXX). Dies ist nicht unwahrscheinlich, da, wie *K. Alder* und Mitarbeiter mit verschiedenen substituierten Butadienen zeigen konnten²⁴, die Addition eines unsymmetrisch substituierten Philodiens durchaus von der Art der Substituenten am Diensystem abhängt.



Me = CH_3

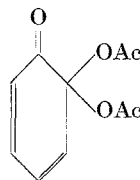
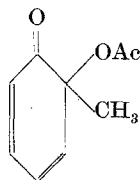
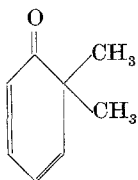
²⁴ *K. Alder, J. Haydn, K. Heimbach* und *K. Neufang*, *Ann. Chem.* **586**, 119 (1954) und frühere Arbeiten.



Me = CH₃

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß alle untersuchten Diacetate (sowohl die in 6-Stellung unsubstituierten als auch die substituierten) nach der Addition von Cyclopentadien unter Essigsäureabspaltung α -Diketone liefern, was nur bei Annahme der Formel I in bezug auf C 1 und C 2 erklärlich ist.

Faßt man also alle Versuchsergebnisse zusammen, so kann man die Formel I als gesichert für diese interessante Stoffklasse ansehen. Die Verbindungen sind somit Diacetate von *o*-Chinonen, die zum Unterschied von den Stammkörpern auch durch Jahre hindurch unzersetzt haltbar sind und die das Endglied der Reihe der Cyclohexadienone bilden.



Über Reaktionen dieser Körperklasse werden wir in Kürze berichten.

Experimenteller Teil

I. Einwirkung von Diazomethan auf *o*-Chinondiacetate

Die Darstellung der Diazomethanlösung erfolgte für alle Umsetzungen aus 1,5 g Methylnitrosoharnstoff in der üblichen Weise.

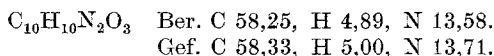
1. 4-Methyl-*o*-chinondiacetat (I a)

Zu der ätherischen Diazomethanlösung wurde eine Lösung von 1 g I a in 100 ml Äther tropfenweise zugesetzt und das Reaktionsgemisch eine Woche im Eiskasten stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle von IV wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Chloroform und Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g, Schmp. 128° unter Gasentw.

C₁₂H₁₄N₂O₅. Ber. C 54,13, H 5,30, N 10,52.
Gef. C 54,27, H 5,37, N 10,26.

Hitzeeinwirkung auf IV

0,1 g IV wurde 15 Min. auf 150° erhitzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt bei 170°/0,1 Torr sublimiert. Auf diese Weise erhielten wir 50 mg gelblichweiße Kristalle von V, die nach erneuter Sublimation bei 166—167° schmolzen. V löst sich in kochender 2 n HCl; die so erhaltene Lösung färbt sich auf NH₃-Zusatz blaugrün.

*2. 6-Methyl-o-chinondiäcetat (Ib)*

Die Umsetzung erfolgte analog zu 1. Wir erhielten dabei aus 1 g Ib 0,25 g VI, das bei 124° (u. Zers.) schmolz.

*Hitzeeinwirkung auf VI*

VI wurde im Wasserstrahlvak. auf 140° erhitzt und das Reaktionsprodukt bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Nach dem Umlösen aus Methanol erhielten wir gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 134—136°. Der Mischschmp. mit einem durch Oxydation von 2,3-Dimethylphenol erhaltenen Präparat zeigte keine Depression.

II. Einwirkung von Acetylendicarbonsäurediäthylester auf o-Chinondiäcetate

4-Methyl-o-chinondiäcetat (Ia)

0,2 g Ia wurden mit 1 ml Acetylendicarbonsäureester und 2 ml Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der überschüssige Ester und das Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Das Reaktionsprodukt stellt ein farbloses viskoses Öl dar (IX).

Alkalibehandlung des Adduktes IX

IX wurde mit einem Überschuß eines Gemisches von 10proz. NaOH und Methanol (1:1) unter Stickstoff 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf mit HCl bis zum Umschlag von Kongorot angesäuert und das Lösungsmittel im Vak. vollständig abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und die zurückbleibende 4-Methylphthalsäure zur Anhydrierung zweimal im Vak. sublimiert. Schmp. und Misch-Schmp. 90—92°.

III. Umsetzung von o-Benzochinonen mit Cyclopentadien

Die *Chinone* wurden nach der Vorschrift von *Teuber*¹⁵ dargestellt und ohne weitere Reinigung sofort weiterverarbeitet. Das *Cyclopentadien* wurde durch Depolymerisation des Dimeren durch Destillation über eine Raschigkolonne jeweils frisch dargestellt.

1. 4-Methyl-o-benzochinon

Das aus 1 g p-Kresol erhaltene Chinon wurde mit 2 g Cyclopentadien 4 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Bereits nach kurzer Zeit nahm die ursprünglich rote Lösung eine gelborange Farbe an, die sich beim weiteren Kochen nicht mehr veränderte. Das Lösungsmittel und das über-

schüssige Cyclopentadien wurde abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther erhielten wir 0,3 g gelbe Kristalle vom Schmp. 92—93° (XIV).

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber. C 76,57, H 6,43. Gef. C 76,65, H 6,26.

Zur Darstellung des *Chinoxalins* von XIV wurden 63 mg in Methylchlorid gelöst und, nachdem der Lösung geglühtes Na_2SO_4 zugesetzt worden war, 36 mg o-Phenylendiamin zugefügt. Die zum Schluß farblose Lösung engten wir nach längerem Stehen ein, lösten die ausgeschiedenen Kristalle aus wäßrigem Methanol um und erhielten so 50 mg XVI vom Schmp. 105 bis 106°.

2. 3,5-Dimethyl-o-benzochinon

Die Umsetzung erfolgte analog zu 1. Wir erhielten dabei gelbe Kristalle vom Schmp. 117—118° (XV).

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77,20, H 6,98. Gef. C 77,63, H 7,06.

Das *Chinoxalin* von XV wurde analog XVI dargestellt. Aus wäßrigem Methanol umgelöst zeigten die farblosen Kristalle einen Schmp. von 97—99° (XVII).

$C_{19}H_{18}N_2$. Ber. N 10,21. Gef. N 10,21, 10,24.

Bei der Hydrierung von XV wurden mit 10proz. Pd-Kohle in Alkohol genau 2 Mol H_2 aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt, bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert, lieferte ein gelbliches Öl (XXVII oder XXVIII).

IV. Umsetzung von o-Chinondiäcetat mit Cyclopentadien

1. o-Chinondiäcetat (I d)

0,4 g I d und 0,4 g Cyclopentadien wurden 4 Stdn. in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des überschüssigen Cyclopentadiens und des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde das Reaktionsprodukt bei 140°/0,1 Torr im Kugelrohr destilliert und so 0,55 g eines gelben Öles erhalten, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte (XXI). Nach einigen Tagen schied sich aus dem Öl Kristalle ab, während gleichzeitig starker Geruch nach Essigsäure bemerkbar war. Die Kristalle wurden abgepreßt und aus Äther umgelöst (XXII). Schmp. 141°.

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75,84, H 5,79. Gef. C 76,20, H 5,71.

Zur Darstellung des *Chinoxalins* von XXI wurde dieses in Chloroform mit der äquivalenten Menge o-Phenylendiamin umgesetzt und so weiße Kristalle erhalten, die nach Umlösen aus wäßr. Methanol bei 158° schmolzen.

2. 4-Methyl-o-chinondiäcetat (I a)

Die Umsetzung erfolgte analog 1. Aus dem primär erhaltenen gelben Öl scheiden sich beim Lagern gelbe Kristalle aus, deren Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 86—87° lag (XXIV). Der Misch-Schmp. mit XIV lag bei 89—91°. Die IR-Spektren von XIV und XXIV erwiesen sich als identisch.

3. 2,4-Dimethyl-o-chinondiäcetat (I c)

Die Umsetzung erfolgte analog 1. Das primär erhaltene Öl schied beim Lagern gelbe Kristalle aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 105—106° schmolzen (XXVI).

Die Hydrierung von XXVI erfolgte wie unter III/2 angegeben. Das so erhaltene gelbliche Öl zeigte das gleiche IR-Spektrum wie das Hydrierungsprodukt von XV.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* und Herrn *W. Kaltenegger* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und von Herrn Dr. *J. Derkosch* interpretiert.

Den genannten Herren möchten wir an dieser Stelle danken.

Der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich und ihrer Wiener Vertretung danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.