

Umlagerungsreaktionen an Chinolen, 4. Mitt.:¹

Umlagerungen von freien o-Chinolen

Von

H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 14. Juli 1959)

Es wird gezeigt, daß bei der alkalischen Verseifung von in Stellung 6 substituierten o-Benzochinol-acetaten eine Acyloinumlagerung zu den in Stellung 3 substituierten o-Benzochinolen eintritt. Es wird versucht, dafür eine Erklärung zu geben. Auch die Dienon-Phenol-Umlagerung freier o-Chinole kann von einer Acyloinumlagerung begleitet sein.

In früheren Arbeiten^{2, 3} haben wir Versuche mitgeteilt, die Beiträge zur Frage nach dem Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung bei o- und p-Chinolacetaten und zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens von freien p-Chinolen und ihren Acetaten bei dieser Reaktion brachten. Was die freien o-Chinole betrifft, so haben wir in der 2. Mitt.³ angeführt, daß diese „ein aus den bisherigen Versuchsergebnissen nicht erklärbares Verhalten zeigen“. Über die vorläufigen Versuchsergebnisse mit Verbindungen dieser Körperklasse soll nun hier berichtet werden.

In der älteren Literatur sind an o-Chinolen als gesichert nur Verbindungen angeführt, die sich von Ia ableiten lassen. Ia⁴ gibt nun nach unseren Versuchen bei der Umlagerung mit Acetanhydrid-Borfluorid in gleicher Weise wie sein Acetat Ib⁵ ein Diacetoxymethylnaphthalin. Diesem schreiben wir, da alle übrigen Naphthalinderivate, die in einem Ring zwei Acetoxy- und eine Methylgruppe tragen, bekannt sind, und

¹ 3. Mitt.: H. Budzikiewicz und W. Metlesics, J. Org. Chem., **24**, 1125 (1959).

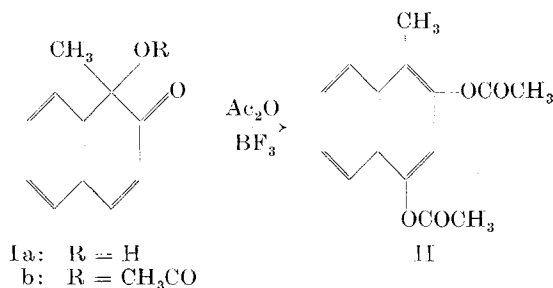
² F. Wessely und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).

³ W. Metlesics, F. Wessely und H. Budzikiewicz, Tetrahedron **6**, 345 (1959).

⁴ K. Fries und E. Hübner, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 435 (1906).

⁵ K. Fries und E. Hempelmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2614 (1908).

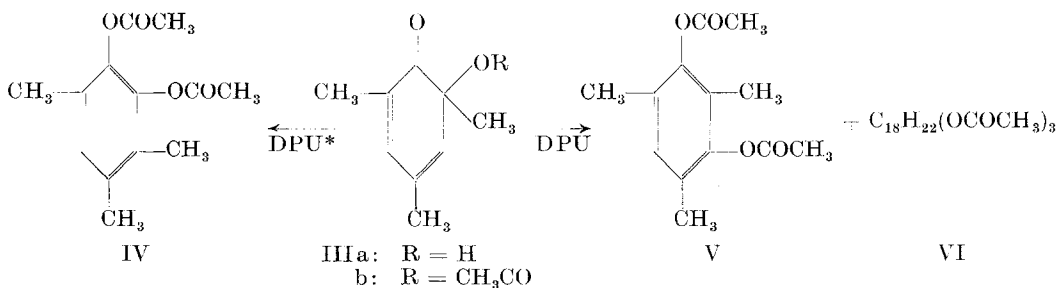
vor allem in Analogie zu den Umlagerungsergebnissen⁶ von Ia mit HCl bzw. CH_3COCl , die Struktur II zu.



Die Entstehung von II ist durch 1,4-Addition von Acetanhydrid unter nachfolgender Essigsäureabspaltung (siehe 2. Mitt.³) leicht verständlich.

Ia ist aber nicht als typisches o-Chinol anzusehen. Dies ist durch die Fixierung der einen Doppelbindung des Chinolsystems durch den annelierten Benzolring verständlich und kommt bei verschiedenen Reaktionen (siehe z. B. die Beständigkeit gegen wäßriges Alkali⁷) zum Ausdruck.

Es war daher von Interesse, vom Benzol abgeleitete o-Chinole zu untersuchen. Als solches stand uns eine Verbindung zur Verfügung, die durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinol-acetat (III b) erhalten und die dementsprechend als 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinol (III a) angesehen worden war⁷.



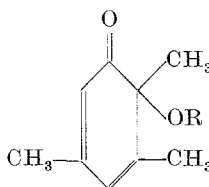
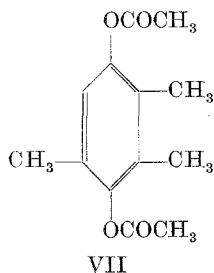
Bei der Umlagerung von IIIa mit Acetanhydrid-Borfluorid hatten wir in Analogie zu den Ergebnissen bei 4-Methyl- und Mesityl-p-chinol³ zu erhalten erwartet: 3,4,6-Trimethylbrenzcatechin (IV) (durch Wanderung der Methylgruppe) oder — infolge primärer Acetylierung des Chi-

⁶ K. Fries, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2925 (1921).

⁷ A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony und P. Klezl, Tetrahedron **4**, 49 (1958).

* In den Formelschemen bedeutet DPU Dienon-Phenol-Umlagerung und AU Acyloinumlagerung.

nols zum Chinolacetat — die Umlagerungsprodukte des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetates IIIb, nämlich Mesorcindiacetat (V) und das Triacetat eines Phenols $C_{18}H_{22}O_3$ (VI) bzw. ein Gemisch der drei Verbindungen. Tatsächlich fanden wir jedoch als Hauptreaktionsprodukt Trimethylhydrochinondiacetat VII und daneben nur in geringen Mengen V und VI. Es mußte also im Verlauf der Reaktionen zu einer unerwarteten Wanderung einer Methylgruppe gekommen sein. Zu dem gleichen Ergebnis sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Hinsicht kamen wir bei dem durch Verseifen von 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) erhaltenen Chinol, für das wir die Struktur VIIIa angenommen hatten. Auch hier entstand bei der Dienon-Phenol-Umlagerung als Hauptprodukt VII und daneben V und VI. Das entsprechende Chinolacetat (VIIIb) hingegen liefert unter den gleichen Bedingungen reines VII.



VIIIa: R = H
b: R = CH_3CO

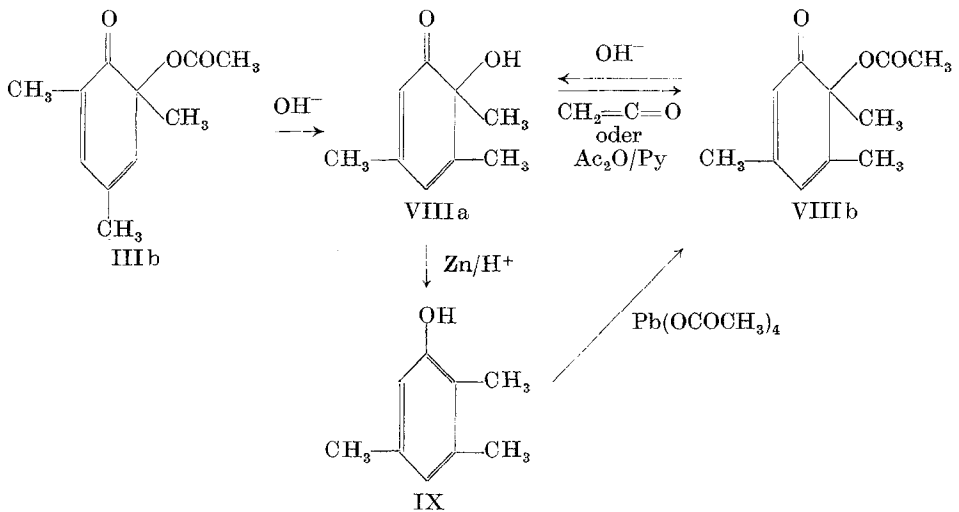
Um dieses Ergebnis zu erklären, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder verläuft die Dienon-Phenol-Umlagerung der Verseifungsprodukte der beiden o-Chinolacetate IIIb und VIIIb über ein gemeinsames Zwischenprodukt oder, was auf den ersten Blick weniger wahrscheinlich erscheint, es sind schon die Ausgangsprodukte, nämlich die aus 2,4,6- und 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat entstandenen o-Chinole, identisch. Tatsächlich ergab der Mischschmp. sowie ein Vergleich der IR-Spektren, den Herr W. Kaltenecker an unserem Institut durchführte, Identität der beiden o-Chinole.

Welche Konstitution (IIIa oder VIIIa) kommt aber dem Trimethylchinol zu? Der Konstitutionsbeweis konnte auf drei von einander unabhängigen Wegen geführt werden:

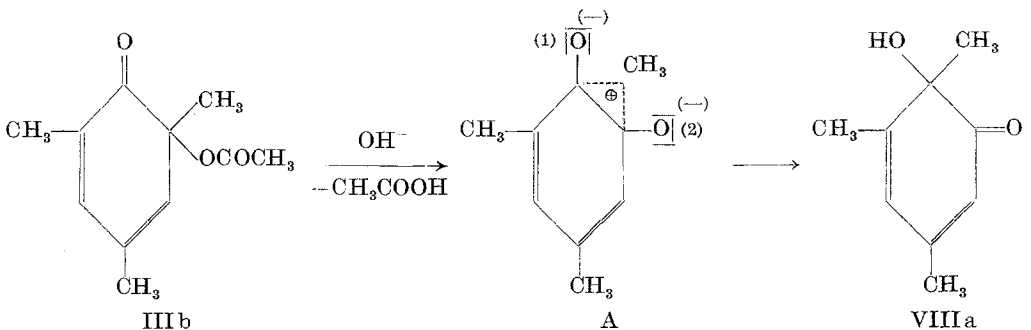
1. Spektroskopische Daten, über die gesondert berichtet werden wird, ergaben eindeutig eine 2,3,5-Substitution des Chinols (VIIIa).

2. Es gelang, das Trimethylchinol mit Hilfe von Keten bzw. Acetanhydrid-Pyridin zum 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) zu acetylieren.

3. Wir konnten mit Zink und Schwefelsäure das Trimethylchinol zu 2,3,5-Trimethylphenol (IX) reduzieren.



Die Bildung von VIIIa aus IIIb stellt, wenn man als ersten Reaktions-schritt eine Verseifung der Acetoxygruppe annimmt, eine OH⁻-kataly-sierte Acyloinumlagerung dar, für die es in der Literatur eine Reihe von Beispielen gibt⁸.



Die Richtung der Umlagerung stimmt mit der im genannten Sammel-referat angegebenen Regelmäßigkeit überein: „Lorsque les radicaux sont aliphatiques, le cétoi obtenu en plus grande quantité est celui dans lequel le carbonyle se trouve à côté du radical aliphatique le plus petit.“ In VIIIa ist ja zum Carbonyl nur eine CH-Gruppe, in IIIa aber eine C · CH₃-Gruppe benachbart.

Diese rein empirisch gefundene Gesetzmäßigkeit der Acyloinumlagerung wird von der Verfasserin des zitierten Referates mit einigem

⁸ Vgl. die Zusammenfassung von I. Elphimoff-Felkin, Bull. soc. chim. France 1956, 1845.

Vorbehalt der Auswirkung des Hyperkonjugationseffektes zugeschrieben (Gewinn von Resonanzenergie z. B. bei $H_3\equiv C-C=O$).

In unserem Falle wäre vielleicht folgender Mechanismus zur Erklärung in Betracht zu ziehen: In A sind die beiden Sauerstofffunktionen energetisch nicht gleichwertig. Die Stabilisierung zu VIIIa kann man einerseits auf den größeren Energiegewinn durch Hyperkonjugation der zum Carbonyl gewordenen Sauerstofffunktion (2) mit den beiden nicht wandernden Methylgruppen, andererseits auf die größere Basizität des Sauerstoffs (1) durch den induktiven Effekt der benachbarten Methylgruppen zurückführen.

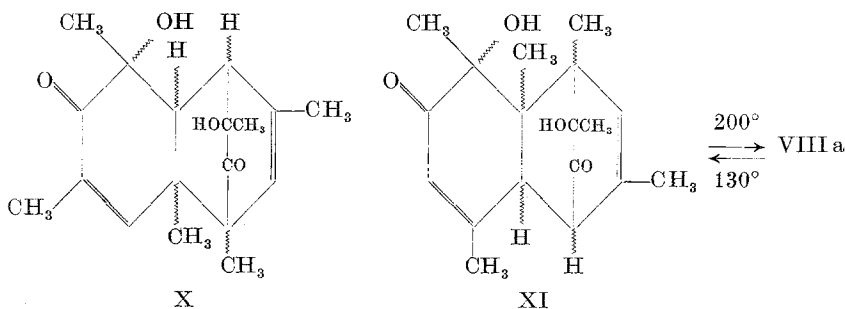
Ob in unserem Fall VIIIa allein — durch die Acyloinumlagerung — gebildet wird oder ob auch IIIa entsteht und nur deshalb nicht gefunden worden ist, weil es schneller zu Sekundärprodukten (siehe Fußn. 7) weiterreagiert, bedarf noch weiterer Untersuchungen. Über diese soll später berichtet werden.

Mit der Isolierung des Chinols VIIIa bei der alkalischen Verseifung von IIIb sind folgende Korrekturen von Angaben in früheren Arbeiten notwendig:

1. Die Formel des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols⁷ ist in 2,3,5-Trimethyl-o-chinol zu ändern; auch das Hydrierungsprodukt⁹ ist entsprechend neu zu formulieren. Die Angabe, daß das Trimethylchinol bei der Reduktion mit Zink-Schwefelsäure Mesitol liefert⁹, beruht auf einem Irrtum.

2. Die angegebene Struktur⁷ der durch Spaltung von 2,4,6-Trimethyl- bzw. 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat entstandenen Säuren (2,4-Dimethylhepten-(3)-on-(6)-säure bzw. 4-Methylhepten-(3)-on-(6)-säure) und ihrer Folgeprodukte wird unsicher. Ob es sich hier, möglicherweise um die 3,5-Dimethyl- bzw. 5-Methyl-isomeren handelt, ist derzeit der Gegenstand von Untersuchungen.

3. Das dimere Trimethylchinol, das *E. Adler*¹⁰ durch Einwirkung von Perjodat auf Mesitol und wir als Nebenprodukt der Laugenein-



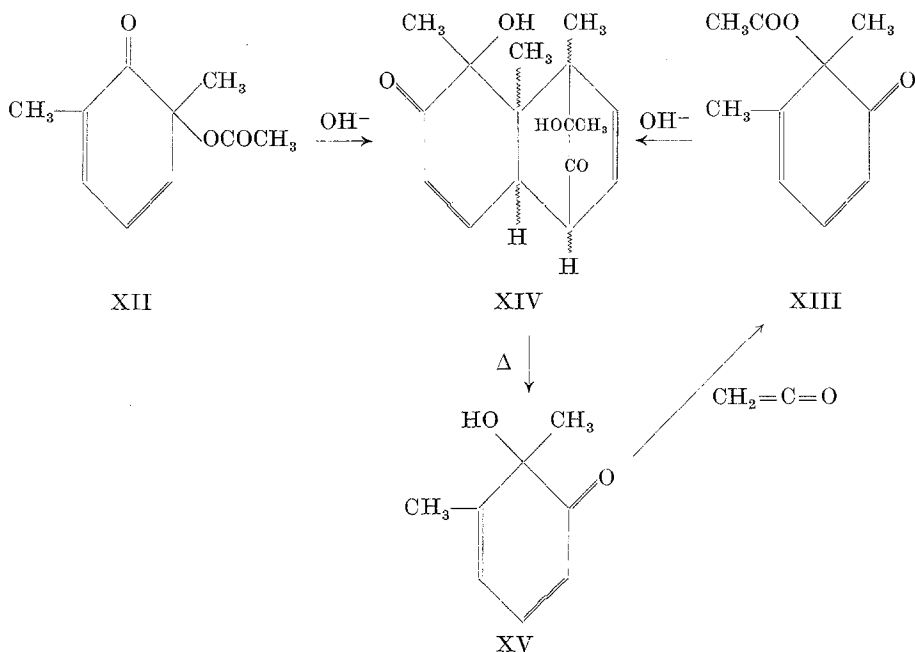
⁹ A. Siegel und H. Bröll-Keckeis, Mh. Chem. 88, 91 (1957).

¹⁰ E. Adler, Angew. Chem. 69, 272 (1957).

wirkung auf Mesityl-o-chinolacetat⁷ erhalten haben, ist eher als XI als wie bisher angenommen als X** zu formulieren.

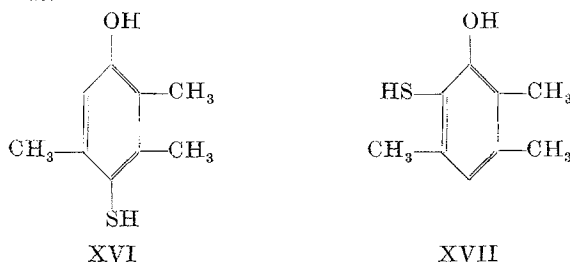
Die Konstitution XI gewinnt noch durch die Tatsache an Gewicht, daß aus diesem dimeren Chinol durch Retrodienzerfall bei 200° das Chinol VIIIa gewonnen und dieses seinerseits wieder durch Erwärmen auf 130° in das dimere Chinol übergeführt werden konnte (vgl. auch das weiter unten über das 2,3-Dimethyl-o-chinol Gesagte).

Zum gleichen Ergebnis wie oben kamen wir noch bei einem zweiten Paar von Chinolacetaten. Bei der Einwirkung von verd. Natronlauge auf 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (XII) sowie auf 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat (XIII) entstanden dimere Chinole, die sich durch Mischschmp. und IR-Spektrum als identisch erwiesen (XIV)**. Es konnte hier also nicht das Chinol, sondern nur sein Dimerisationsprodukt gefaßt werden, jedoch ließ sich aus diesem durch thermischen Retrodienzerfall bei 280° ein Dimethylbenzochinol gewinnen, dessen Konstitution als 2,3-Dimethyl-o-chinol (XV) aus dem IR-Spektrum und der Tatsache, daß es sich mit Keten zum 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat acetylieren ließ, bewiesen wurde.

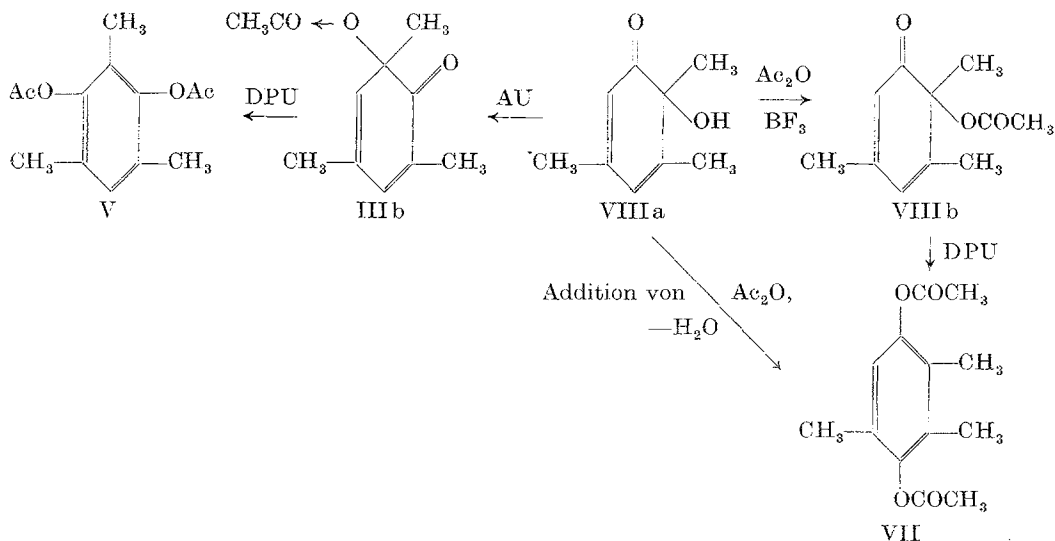


** Die Formulierung der dimeren Chinole erfolgt in Analogie zu der von *W. Meitesics* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 108 (1957), angegebenen Struktur für das dimere 2-Methyl-o-chinolacetat und auf Grund von IR-spektroskopischen Befunden.

Nachdem nun die Konstitution der bisher dargestellten *o*-Chinole gesichert ist, bleibt noch das Ergebnis der Dienon-Phenol-Umlagerung zu diskutieren. Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Borfluorid auf VIIIa entsteht, wie bereits erwähnt, in der Hauptsache Trimethylhydrochinondiacetat und daneben etwas Mesorcindiacetat und das Triacetat des Phenols $C_{18}H_{22}O_3$. Bei der Umlagerung mit Diacetylsulfid unter sonst gleichen Bedingungen erhielten wir neben den auch mit Acetanhydrid erhaltenen Produkten das Diacetat eines Hydroxythiophenols der Formel $C_9H_{12}OS$. Zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindung entfernten wir mittels Raney-Nickel die $SCOCH_3$ -Gruppe und erhielten nach dem Verseifen 2,3,5-Trimethylphenol. Damit blieben für das Hydroxythiophenol nur mehr die Strukturen XVI und XVII übrig, von welchen die letztere auf Grund des IR-Spektrums, in dem sich keine intramolekulare Assoziation zwischen der OH- und der SH-Gruppe zeigte, wegfällt.



Aus der Bildung von XVI und VII nebeneinander bei der Umlagerung von VIIIa mit Diacetylsulfid-Borfluorid kann man in Analogie zu den



Ergebnissen beim 4-Methyl-p-chinol⁷ folgendes ableiten: Das bei der Umlagerung von VIIIa mit Acetanhydrid-Borfluorid entstandene Trimethylhydrochinondiäacetat VII ist teilweise durch externe Addition von Acetanhydrid und teilweise durch Umlagerung des intermediär durch Acetylierung des Chinols VIIIa entstandenen Chinolacetates VIIIb entstanden (siehe das Formelschema auf S. 615).

Die Bildung von Mesorcindiacetat und des Acetates des C₁₈-Phenols kann jedoch nur so erklärt werden, daß unter dem Einfluß einer Antibase (CH₃CO⁺ oder BF₃) eine teilweise rückläufige Bildung des Mesitylsystems durch eine Acyloinumlagerung stattgefunden hat.

Die Umlagerung von 2,3-Dimethyl-o-chinol mit Acetanhydrid-Borfluorid lieferte ein analoges Ergebnis. Als Hauptprodukt entstand 2,3-Dimethylhydrochinon-diäacetat, daneben konnte papierchromatographisch 2,4-Dimethylresorcin und 3,4-Dimethylbrenzcatechin nachgewiesen werden.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß das o-Chinolsystem unerwartete Umlagerungsreaktionen zeigt, deren Ergebnis hier kurz mitgeteilt ist. Ihr Verlauf bedarf aber noch genauerer Untersuchungen, über die wir später berichten werden.

Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterialien

2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (XII): Diese Verbindung war bereits von Cavill und Mitarbeitern¹¹ durch Oxydation von 2,6-Dimethylphenol neben dem entsprechenden Diphenochinon erhalten worden. Die von Cavill angegebene Darstellungsweise ließ sich durch Anwendung der sogenannten „Pastenmethode“¹² verbessern: Das in wenig Chloroform gelöste Phenol läßt man zu einem Brei von Bleitetraacetat und Chloroform zutropfen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Nach Beendigung des Phenolzusatzes läßt man das Gemisch noch 30 Min. stehen und prüft dann mit Jodkali-Stärkepapier auf Überschuß von Oxydationsmittel. Nach dem Absaugen eventuell ausgefallener Bleisalze schüttelt man die Chloroformlösung mit Wasser aus und zentrifugiert das ausgefallene PbO₂ ab. Nach dem Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Das Chinolacetat, das teilweise schon in der Vorlage kristallisiert, wird aus Äther bei — 80° umkristallisiert. Der Schmp. (36°) entspricht den Angaben Cavills. Ausb. 60% d. Th.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66,7 H 6,7. Gef. C 67,2, H 6,9.

2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb): Die Darstellung erfolgte durch Oxydation von 2,3,5-Trimethylphenol nach der Pastenmethode, wie oben

¹¹ G. W. K. Cavill, E. R. Cole, P. T. Gilham und D. J. McHugh, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2785.

¹² W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

angegeben. Nach dem Umkristallisieren erhielten wir gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 74°, Ausb. 35% d. Th.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,0, H 7,3. Gef. C 67,3, H 7,3.

2. Laugewirkung auf o-Chinolacetate

Sie erfolgte im Prinzip wie früher⁷ beschrieben: Eine dem zu verseifenden Chinolacetat äquivalente Menge n/10-NaOH befreit man durch Hindurchleiten von Stickstoff (2 Stdn.) vom gelösten Sauerstoff, tropft hierauf unter kräftigem Rühren bei Zimmertemp. eine alkohol. Lösung des Chinolacetats innerhalb 10—15 Min. zu und rührt das Gemisch durch weitere 15 Min. unter fortgesetztem Durchleiten von N_2 . Die gewöhnlich stark gefärbte Lösung wird sofort mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und der Ätherextrakt, wie unten angegeben, weiter aufgearbeitet.

a) Auf *2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat* (IIIb). Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Das beim Einengen ausgefallene dimere Chinol (XI) saugten wir ab und destillierten den Rückstand im Widmerkölbchen im Wasserstrahlvakuum. Die Fraktion von 96—100° wurde getrennt aufgefangen und kristallisierte beim Anreiben unter Kühlung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir Kristalle vom Schmp. 42° (VIIIa). Ausb. 30% d. Th.

b) Auf *2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat* (VIIIb): Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Den Rückstand destillierten wir im Widmerkölbchen im Wasserstrahlvakuum. Die Fraktion von 96—100° kristallisierte beim Anreiben unter Kühlung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir Kristalle vom Schmp. 39°. IR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß es sich hierbei um *2,3,5-Trimethyl-o-chinol* (VIIIa) handelte. Der Mischschmp. mit einem aus *2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat* erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

c) Auf *2,6-Dimethyl-o-chinolacetat*: Aus der von der Laugeneinwirkung anfallenden Ätherlösung kristallisierte beim Einengen das dimere Chinol (XIV) aus. Die weißen Kristalle schmolzen nach dem Waschen mit Äther bei 196°. Ausb. 65% d. Th.

$C_{16}H_{20}O_4$. Ber. C 69,5, H 7,3. Gef. C 68,8, H 7,4.

d) Auf *2,3-Dimethyl-o-chinolacetat*: Die Aufarbeitung erfolgte wie bei *2,6-Dimethyl-o-chinolacetat* angegeben. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 196° und ergaben mit XIV keine Schmp.-Depression. Desgleichen waren die IR-Spektren identisch.

$C_{16}H_{20}O_4$. Ber. C 69,5, H 7,3. Gef. C 68,9, H 7,2.

3. Thermische Depolymerisation der dimeren Chinole

Retrodienzerfall von XI: Das dimere Chinol XI wurde langsam im Wasserstrahlvakuum durch einen 20 cm langen Ofen mit der Temperatur von ca. 200° destilliert. Das Destillat enthielt etwas gelbliches Öl neben viel unzersetztem XI. Beim Behandeln des Destillates mit wenig Äther ging das gelbe Öl in Lösung, während XI ungelöst zurückblieb und neuerdings zur Depolymerisation eingesetzt wurde. Die gesammelten Ätherextrakte destillierten wir im Kugelrohr und erhielten nach dem Umkristallisieren gelbe Kristalle, deren Schmp. mit VIIIa keine Depression zeigte. Durch 3stdg. Erwärmen auf 130° unter Stickstoff konnte VIIIa wieder in XI übergeführt werden.

Retrodienzerfall von XIV: Die Depolymerisation erfolgte wie oben angegeben, jedoch bei einer Ofentemperatur von 280°. Das erhaltene gelbe Öl ließ sich im Wasserstrahlvakuum im Kugelrohr (70—75° Badtemp.) destillieren. IR-spektroskopische Untersuchungen des Destillates ergaben, daß es sich hierbei um reines 2,3-Dimethyl-o-chinol (XV) handelte.

4. Acetylierung der o-Chinole

2,3,5-Trimethyl-o-chinol (VIIIa)

a) Mit *Keten*: 450 mg Chinol lösten wir in 30 ml absol. Benzol, leiteten durch die Lösung während 1 Stde. einen Strom von Keten und destillierten hierauf das Lösungsmittel ab. Der Rückstand ergab, im Kugelrohr bei 0,03 Torr destilliert, ein gelbliches Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus einem Äther-Petroläthergemisch erhielten wir gelbliche Kristalle (430 mg), deren Schmp. im Gemisch mit 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) keine Depression zeigte.

b) Mit *Essigsäureanhydrid* und *Pyridin*: 250 mg Chinol lösten wir in 5 ml Essigsäureanhydrid und gaben 0,5 ml absol. Pyridin zu. Nach 24stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde das überschüssige Acetylierungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Den Rückstand destillierten wir im Kugelrohr bei 0,03 Torr und erhielten ein gelbliches Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Nach dem Umlösen aus einem Äther-Petroläther-Gemisch erhielten wir gelbliche Kristalle, deren Schmp. im Gemisch mit 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) keine Depression zeigte. Ausb. 78% d. Th.

2,3-Dimethyl-o-chinol (XV)

100 mg Chinol wurden in 20 ml absol. Benzol gelöst und wie oben angegeben weiter behandelt. Bei der Kugelrohrdestillation erhielten wir Kristalle, die nach dem Umlösen aus einem Äther-Petroläther-Gemisch mit auf anderem Wege hergestellten 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat¹³ keine Schmp.-Depression zeigten.

5. Reduktion von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol

Das Chinol reduzierten wir mit Zink und Schwefelsäure bei Zimmertemp. und trennten das gebildete Phenol durch Wasserdampfdestillation ab. Nach dem Umlösen aus Petroläther erhielten wir farblose Kristalle, deren Schmp. im Gemisch mit 2,3,5-Trimethylphenol keine Depression zeigte. Im rohen Reduktionsprodukt konnte IR-spektroskopisch kein Mesitol gefunden werden.

6. Dienon-Phenol-Umlagerungen

Die Umlagerungen führten wir in der unter Fußn. 3 angegebenen Weise durch Eintragen der Chinolverbindung in ein Gemisch von Acetanhydrid bzw. Diacetylsulfid und BF₃ und entsprechendes Aufarbeiten durch. Die papierchromatographischen Untersuchungen erfolgten ebenfalls wie unter Fußn. 3 angegeben.

Umlagerung von 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat mit Acetanhydrid

Bei der Aufarbeitung konnten wir in praktisch quantitativer Ausbeute Trimethylhydrochinon-diacetat isolieren (Schmp. und Mischschmp. 110°).

¹³ F. Wessely, J. Kotlan und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 69 (1954).

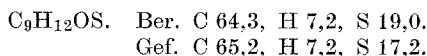
Nach dem Verseifen konnten papierchromatographisch keine Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Umlagerung von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol mit Acetanhydrid

Nach dem Aufarbeiten erhielten wir in 85% Ausb. ein Phenol, das bei 170—171° schmolz und dessen Acetat einen Schmp. von 110—111° zeigte. Der Mischschmp. mit einem durch Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ aus Trimethylchinon erhaltenen Trimethylhydrochinon zeigte keine Depression. Das Papierchromatogramm der Mutterlauge zeigte noch zwei weitere Flecken, die nach dem R_F -Wert und der Farbreaktion Mesorcin und dem Phenol $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3^2$ zukommen.

Umlagerung von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol mit Diacetylsulfid

Nach der entsprechenden Aufarbeitung erhielten wir 4-Hydroxy-2,3,6-trimethylthiophenol (XVI), das bei 92° bis auf wenige Kristalle (im polarisierten Licht sichtbar) durchschmolz, bei etwa 120° wieder gänzlich erstarrt war und bei 165° endgültig schmolz. Dieses Verhalten dürfte auf Oxydation zurückzuführen sein, da die Substanz in der Fischerküvette unter N_2 bei 92° schmolz, ohne wieder zu erstarren.



Das Papierchromatogramm zeigte außerdem noch Flecken, die Trimethylhydrochinon und Mesorcin zuzuschreiben sind.

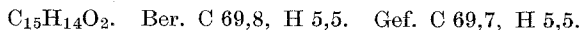
XVI acetylierten wir mit Acetanhydrid und Pyridin. Die so erhaltenen weißen Kristalle (Schmp. 60—61°) wurden mit der etwa 10fachen Menge Raney-Ni in siedendem Alkohol entschwefelt und hierauf mit methanol. Schwefelsäure³ verseift. Das so erhaltene Phenol schmolz bei 96° und zeigte im Gemisch mit 2,3,5-Trimethylphenol keine Schmp.-Depression.

Umlagerung des 2,3-Dimethyl-o-chinols mit Acetanhydrid

Nach der entsprechenden Aufarbeitung konnte als Hauptprodukt 2,3-Dimethylhydrochinon isoliert und durch Mischschmp. identifiziert werden. In den Mutterlauen konnte papierchromatographisch noch 2,4-Dimethylresorcin und 2,3-Dimethylbrenzcatechin nachgewiesen werden.

Umlagerung des Naphtochinols Ia und seines Acetats Ib mit Acetanhydrid

In beiden Fällen wurde in etwa 90% Ausb. ein bei 87° schmelzendes Produkt erhalten, dem wir die Konstitution II zuschreiben.



Die Analysen führte Herr Doz. Dr. G. Kainz im Mikrolabor des II. Chemischen Universitätsinstituts aus.

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