

Die Reaktion von o-Chinolacetaten mit Allylmagnesiumbromid

Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole, 11. Mitt.:¹

Von

F. Wessely und J. Leitich

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Zur Ergänzung unserer Untersuchungen über die Reaktion von Mg-organischen Verbindungen mit o-Chinolacetaten interessierten wir uns für das Verhalten dieser Körperklasse gegen Allyl-Mg-Verbindungen. Die Hoffnung, auf diesem Wege gute Ausbeuten an Phenolen des Typs VI, die zu weiteren Umsetzungen verwendet werden sollten, zu erhalten, erfüllte sich allerdings nicht. Der Grund liegt in einer verstärkten 1,2-Addition der Allyl-Grignard-Verbindungen, in deren weiterem Verlauf Kohlenwasserstoffe (Typ II und III), Diole (Typ IV) und durch Umlagerungsreaktionen auch isomere Phenole vom Typ V und VII entstehen. Es werden die vermutlichen Bildungsmechanismen diskutiert.

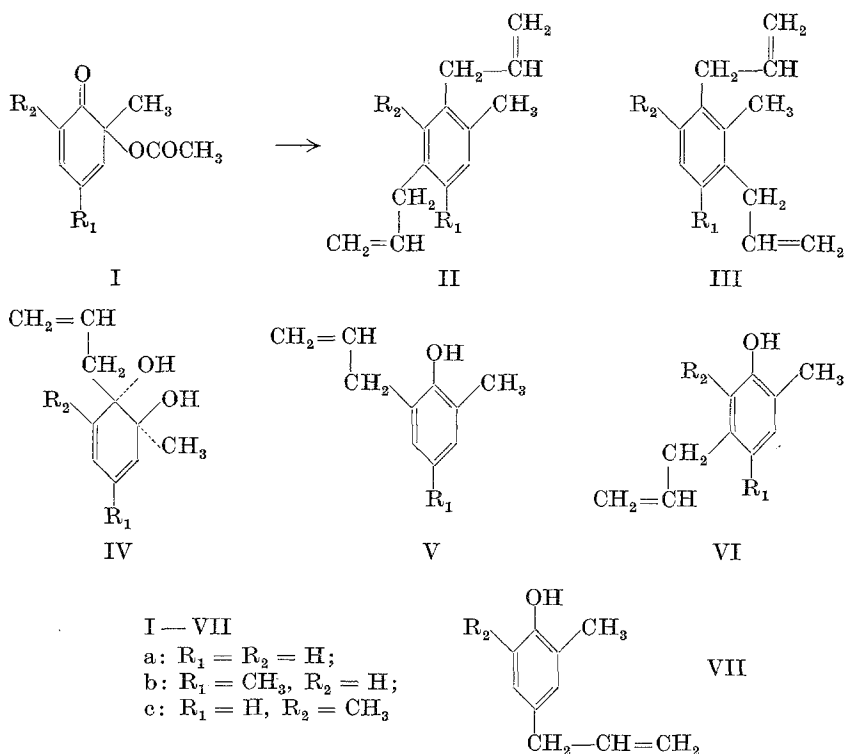
Durch die Reaktion von Alkyl- und Phenyl-Grignardreagentien mit o-Chinolacetaten (I a, b, c) gelangt man, wie in früheren Arbeiten mitgeteilt wurde², in der Hauptsache zu einheitlichen m-substituierten Phenolen, während nur kleinere Mengen nichtphenolischer Nebenprodukte auftreten. Nachdem bereits die Alkynyl-Metall-Verbindungen^{1, 3} etwas anders reagiert hatten, beobachteten wir nunmehr mit Allyl-magnesiumbromid die Bildung von zweifach allylsubstituierten

¹ 10. Mitt.: F. Wessely, E. Zbiral und E. Lahrmann, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959).

² F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsek, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952); F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. **84**, 124 (1953); O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956); G. Kainz, O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Microchim. Acta **3—4**, 241 (1957).

³ F. Wessely und E. Zbiral, Ann. Chem. **605**, 98 (1957).

aromatischen Kohlenwasserstoffen (II, III) in beträchtlicher Menge, daneben das Auftreten eines Gemisches isomerer allylsubstituierter Phenole (V bis VII) an Stelle eines einheitlichen Phenols, und schließlich in verstärktem Maße die Bildung von Cyclohexadien-(3,5)-*trans*-1,2-diolen (IV), die durch eine 1,2-Anlagerung an das Carbonylsystem entstehen:



Phenole, die auf eine 1,6-Addition an das Carbonylsystem zurückgehen, wurden nicht festgestellt. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Die Isolierung von IV, sowie die Auftrennung in eine Kohlenwasserstoff- und eine Phenolfraction ist einfach. Schwierig ist die Trennung der konstant siedenden Kohlenwasserstoff-Fraction in II und III (sie gelang für analytische Zwecke durch Gas-chromatographie). Nur wenn am Ausgangschinolacetat I die Substituenten an C₂ und C₆ gleich sind, wie es beim 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat I c der Fall ist, werden II und III identisch, der Kohlenwasserstoff wird daher einheitlich und seine Darstellungsmethode präparativ brauchbar sein. Von der Phenolfraction läßt sich V destillativ und gas-chromatographisch abtrennen, die Tren-

Tabelle 1. Ausbeuten an Reaktionsprodukten in % d. Th.

Ausgangs- material	II	III	IV	V	VI	VII	Reduktion von I zum Phenol	Rück- stände	Diallyl- methyl- carbinol
Ia	19,6 ^a		9,0 ^d	5,4	19,0	5,3	0	~ 15	23,7
Ia ^b	29,5		4,0			23,8 ^g		~ 20	10,6
Ib	15,2	4,0	1,6 ^e	15,4	9,5	0	0,9	~ 22	14,0
Ic	28,2 ^c		0 ^f	0	5,2	10,4	0	~ 29	13,4

^a Im Gas-chromatogramm des Gemisches von IIa und IIIa lagen die Signale der beiden Komponenten sehr nahe beinander, so daß das Mengenverhältnis nicht genau abgeschätzt werden konnte. Der Gehalt an IIa im Gemisch ergab sich zwischen 62 und 77%.

^b In diesem Ansatz wurde Ia bei -70°C zu überschüssigem Grignardreagens zutropft, während in den übrigen Ansätzen Grignardreagens im Überschuß zu Ia bei Zimmertemp. tropfenweise zugefügt wurde.

^c IIc und IIIc sind miteinander identisch.

^d Weitere 0,7% d. Th. wurden nach Umlagerung aus der Mutterlauge isoliert.

^e Weitere 1,1% d. Th. wurden nach Umlagerung aus der Mutterlauge isoliert.

^f IVc konnte nicht in Substanz isoliert werden, doch ließen sich aus der Lösung nach Säurebehandlung 6,0% d. Th. umgelagertes Produkt abtrennen.

^g Va, VIa und VIIa zusammen.

nung des Gemisches der Phenole VI und VII, deren Siedepunkte sich kaum unterscheiden, ist wiederum schwierig. Unsere Umsetzung ist somit zum Unterschied von der mit anderen Grignard-Verbindungen von nur bedingtem Nutzen zur Synthese von m-substituierten Phenolen, die auch in schlechteren Ausbeuten gebildet werden, wie schon vor uns *Fahrni*, *Habich* und *Schmid*⁴ bei der Darstellung des Allylmesitols aus 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat und Allylmagnesiumbromid gefunden hatten. Zum Vergleich führten wir die Umsetzung von Ia mit n-Propylmagnesiumbromid durch und erhielten in der erwarteten Weise 60% d. Th. einheitliches, VI entsprechendes Phenol (VIII), 0,42% d. Th. IV entsprechendes Cyclohexadiendiol (IX), etwa 9% d. Th. weitere neutrale Produkte sowie etwa 1% Rückstände.

Bemerkenswert ist, daß sich die Kohlenwasserstoff-Fraktion ohne vorherige Hydrolyse direkt aus dem Reaktionsgemisch zum Teil destillativ abtrennen läßt, wenn Temperaturen über 120°C (bei a und b) angewandt werden. Hier scheint es sich um eine thermische Reaktion zu handeln; der Kohlenwasserstoff liegt im Reaktionsgemisch selbst noch nicht vor.

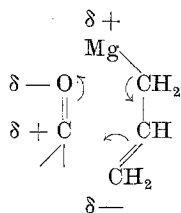
Über den Chemismus der Reaktion

Allgemein müssen für die Besonderheiten der Gesamtreaktion die Besonderheiten der Allylgruppe verantwortlich gemacht werden:

1. Die bevorzugte 1,2-Addition von Allylmagnesiumhalogeniden an konjugierte Carbonylsysteme⁵ auf Grund ihrer Möglichkeit zur Ausbildung günstiger Übergangszustände:

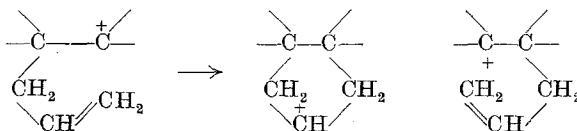
⁴ P. *Fahrni*, A. *Habich* und H. *Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 448 (1960).

⁵ J. *Munch-Petersen*, P. *Möller-Jørgensen* und S. *Refn*, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1955 (1959), und dort zitierte Literatur.

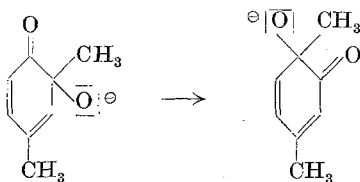


2. Die offenbar raschere Reaktion von Allylmagnesiumbromid gegenüber Carbonylverbindungen, verglichen mit anderen Grignard-Verbindungen (s. u.).

3. Die besonders leichte Wanderung der Allylgruppe bei thermischen⁶ und kationischen⁴ Umlagerungen, u. U. nach folgendem Mechanismus:



Faktor 1 erklärt die gegenüber anderen Alkyl- bzw. Aryl-metallorganischen Reagentien z. T. wesentlich erhöhten Ausbeuten an IV. Es ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß dieser Körper durch eine primäre 1,2-Addition an die C=O-Gruppe des Kerns entsteht, gefolgt von der Addition an die Estergruppe und deren Abspaltung. Wäre die Reihenfolge umgekehrt, so wäre zu erwarten, daß sich das dabei intermediär bildende Anion des o-Chinols entsprechend den mit solchen Verbindungen gemachten Erfahrungen⁷ sofort in die stabilere, d. i. die in β oder δ zur C=O-Gruppe methylsubstituierte Form umlagert:



was eine veränderte Stellung der einen Methylgruppe im Endprodukt zur Folge haben würde.

Faktor 2 gibt sich in der hohen Ausbeute an Diallylmethylcarbinol zu erkennen, die darauf zurückzuführen ist, daß die Addition an die Estergruppe relativ rasch im Vergleich zur konkurrierenden Acetat-Abspaltung aus den Zwischenzuständen X, XI vor sich geht. Mit anderen Grignard-

⁶ D. Y. Curtin und R. J. Crawford, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3156 (1957).

⁷ H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

Reagentien werden hingegen im besten Falle nur geringe Mengen an entsprechenden Carbinolen gebildet. Mg-Acetat reagiert, wie festgestellt wurde, nur bis zur Stufe des Ketons mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid.

Faktor 3 kann für das Auftreten der isomeren Phenole verantwortlich gemacht werden. Daß die Phenole V und VII erst im Verlaufe der Aufarbeitung aus IV entstehen, wurde durch entsprechende Aufarbeitungsmethoden (Zersetzung des Reaktionsgemisches durch NH_4Cl , Gegenstrom-Laugeextraktion der Phenole), in welchen das Diol IV keinerlei umlagernden Bedingungen ausgesetzt wird, und wobei trotzdem das Phenolgemisch erhalten wird, ausgeschlossen.

Allgemein kann man sich die Vorgänge durch das auf S. 1009 abgebildete Reaktionsschema erklären (am Beispiel des Falles a: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$):

(Führen in diesem Schema mehrere Wege zu einem Produkt, so ist nicht entschieden, welcher die Hauptreaktion darstellt. Die Pfeile sind dann punktiert.)

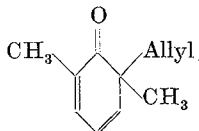
Entsprechend diesem Schema spielen sowohl 1,2-Addition als auch 1,4-Addition an das Chinolacetat I wie auch an das intermediär auftretende Cyclohexadienon XIII eine Rolle, wobei 1,4-Addition an I für die Bildung des Phenols VI (über das Zwischenprodukt X) verantwortlich ist, 1,2-Addition an I für das Entstehen des Diols IV und der Kohlenwasserstoff-Fraktion (über das Zwischenprodukt XI, welches über das Zwischenprodukt XIII zur Kohlenwasserstoff-Fraktion führt). Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs II erklärt sich durch 1,4-Addition von weiterem Allylmagnesiumbromid an XIII, die von III durch 1,2-Addition an XIII. Für die Bildung von III wäre auch ein Mechanismus mit einer 1,6-Addition an XIII denkbar, doch geben wir diesem wegen der Seltenheit einer derartigen Addition in der Cyclohexadienon-reihe nicht den Vorzug.

Der Mechanismus für die Entstehung des Phenols VI ergibt sich folgendermaßen: Die Bildung von VI über XII und somit über eine 1,2-Addition an I ist unwahrscheinlich, da die saure Umlagerung von IV a auch über XII verlaufen muß, jedoch zu V a und VII a und höchstens in kleinen Mengen zu VI a führt⁸. Es ist daher für die Entstehung von VI eine 1,4-Anlagerung an das Carbonylsystem des Chinolacetates, wie bei den übrigen Grignardreagentien, anzunehmen, was bemerkenswert ist, da eine derartige Anlagerung von Allylmagnesiumbromid vor unserer Untersuchung unseres Wissens einzig im Falle der Addition an Crotonaldehyd als spurenweise Nebenreaktion, ansonsten in keinem Falle⁹ bekannt geworden ist.

⁸ J. Leitich, Mh. Chem. **92**, im Druck (1961).

⁹ Unter Zugrundelegung von Kharasch & Reinmuth: „Grignard Reactions of nonmetallic substances“, Prentice-Hall Inc., 1954.

Wir nehmen an, daß sich die Kohlenwasserstoffe II und III über das intermediäre Cyclohexadienon XIII bilden. Zwar gelang es nicht, XIII aus einer Umsetzung von I a mit Allylmagnesiumbromid im molaren Verhältnis zu isolieren, da hierbei nur Ausgangsmaterial und Endprodukte erhalten wurden. Doch führte die Einwirkung eines Überschusses an Allylmagnesiumbromid auf das 2,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadien-(2,4)-on:



(hergestellt nach *D. Y. Curtin* und *R. J. Crawford*⁶) zur Isolierung von 58% d. Th. an nur schwach verunreinigtem II c. Dieser Kohlenwasserstoff ließ sich auch z. T. direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren, wie dies bei der Umsetzung mit dem Chinolacetat der Fall ist. Entsprechend diesem Schema sollte auch das Keton XIV bzw. sein Enolat XV intermediär auftreten. Tatsächlich zeigt der rohe, aus Chinolacetat I a oder I b gewonnene Kohlenwasserstoff nach der Abtrennung von IV und der Phenolfraction im U-Rot die Gegenwart eines nichtkonjugierten Ketons, für welches nur die Formel XIV oder die von ketisiertem X a plausibel ist. Nach dem Schütteln mit wäßriger Mineralsäure verschwindet dann diese Bande im Spektrum. Die Bildung von XIV über XIII wäre analog der Bildung des 2,5-Diäthyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(1) aus 2,4,6-Trimethyl-ochinolacetat und Äthylmagnesiumbromid¹⁰.

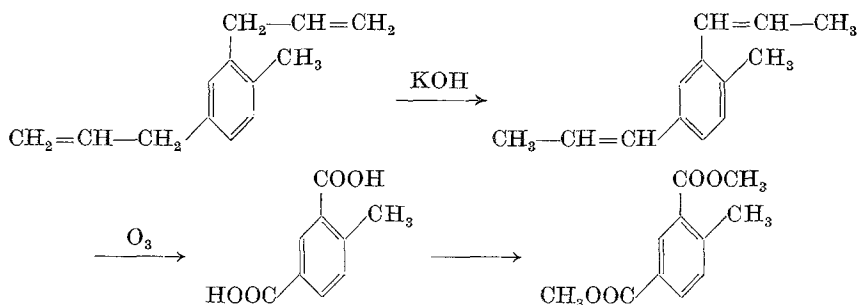
Daß sich aus dem Übergangszustand XII das Dienon XIII bildet, haben wir bei anderer Gelegenheit — im Fall der sauer katalysierten Umlagerung von IV — bestätigt gefunden. Wir konnten nämlich nach vorzeitigem Abbruch der Reaktion von IV b mit verdünnter H₂SO₄ neben den phenolischen Endprodukten (in der Hauptsache 2,4-Dimethyl-6-allyl-phenol) das 4,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadien-(2,4)-on isolieren, welches bei weiterer Säurebehandlung in die phenolischen Endprodukte übergeht.

Zur Konstitutionsermittlung der Produkte:

Gemisch II a + III a: Elementaranalyse und katalyt. Hydrierung mit Pd/C ergaben die Bruttoformel eines zweifach allylsubstituierten Toluols; die Endständigkeit der olefinischen Doppelbindungen ging aus

¹⁰ *F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilček, Mh. Chem.* **86**, 831 (1955).

dem U-Rot-Befund hervor. Aus dem Gemisch erhielten wir nach Verlagerung der Doppelbindungen mittels alkohol. KOH, Ozonolyse und nachfolgender Peressigsäurebehandlung durch Umkristallisieren des dabei entstandenen Produkts eine Säure, die nach ihrem hohen Schmelzpunkt nur mehr Methylterephthalsäure oder 4-Methylisophthalsäure sein konnte. Ihr Dimethylester erwies sich in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Dimethylester der letzteren¹¹ und gab eine starke Schmelzpunktsdepression mit dem Dimethylester der ersteren¹¹, wodurch das Vorliegen von II a im Kohlenwasserstoff bewiesen wurde:

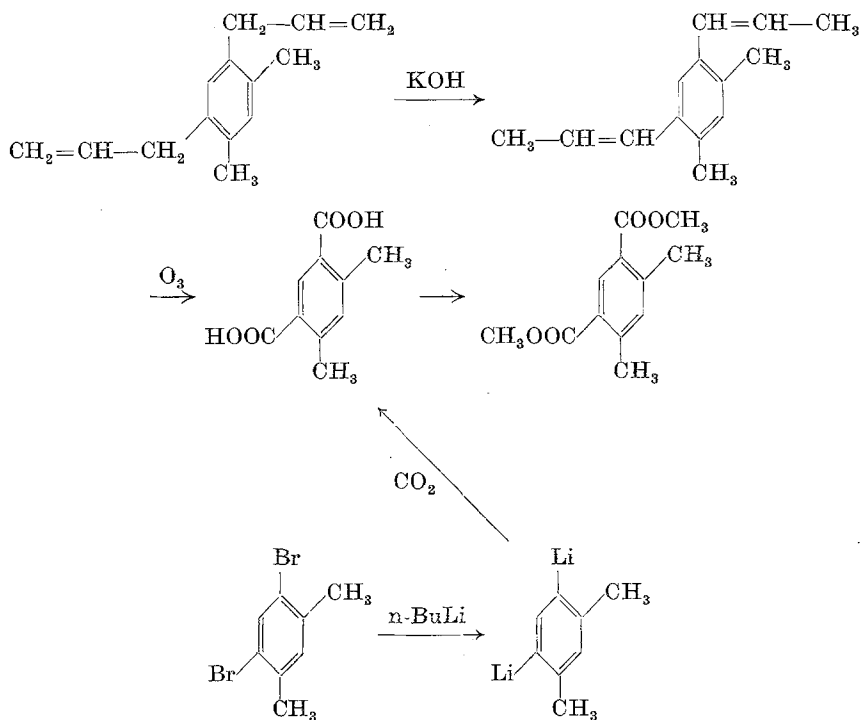


In Übereinstimmung damit zeigt das U-Rot-Spektrum die Gegenwart eines 1,2,4-trisubstituierten Benzols an. Aus dem Gas-chromatogramm des Kohlenwasserstoffs ist jedoch daneben die Gegenwart eines weiteren Isomeren ersichtlich, dem wir in Analogie zu III b die Struktur III a zuerkennen.

Gemisch II b + III b: Elementaranalyse und katalyt. Hydrierung mit Pd/C ergaben die Bruttoformel eines zweifach allylsubstituierten Xylols, die Endständigkeit der olefinischen Doppelbindungen ging aus dem U-Rot-Befund hervor. Aus dem Gemisch erhielten wir analog zu II a + III a nach Verlagerung der Doppelbindungen mittels alkohol. KOH, Ozonolyse und nachfolgender Peressigsäurebehandlung durch Umkristallisieren des dabei entstandenen Produkts eine Säure, die kein Anhydrid bildete und deren Dimethylester sich in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch erwies mit dem Dimethylester der 4,6-Dimethylisophthalsäure (dargestellt durch Umsetzen von 4,6-Dibrom-1,3-dimethylbenzol mit Butyl-Li und nachfolgende Carbonisierung) und eine starke Schmelzpunktsdepression mit dem Dimethylester der 2,6-Dimethylterephthalsäure¹² ergab. Dies beweist das Vorliegen von II b im Kohlenwasserstoff:

¹¹ W. H. Bentley und W. H. Perkin, J. Chem. Soc. [London] **71**, 157 (1897).

¹² R. W. Hufford und W. A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 928 (1921).

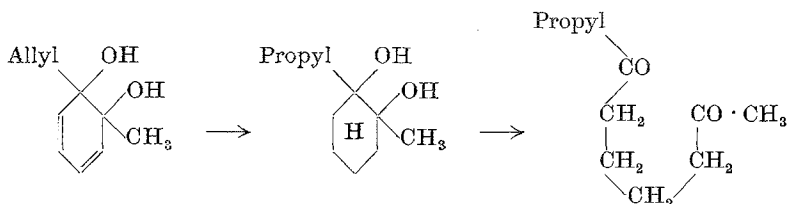


Damit steht der U-Rot-Befund im Einklang, der als Hauptmenge im Kohlenwasserstoff ein 1,2,4,5-tetrasubstituiertes Benzol wahrscheinlich macht. Daneben tritt aber eine Bande auf, die einen 1,2,3,4-tetrasubstituierten Aromaten anzeigt. Dieser Verbindung kann nur die Struktur III b (= II c = III c) zukommen, wenn angenommen wird, daß keine Wanderung von Methylgruppen stattgefunden hat. Ein Vergleich der U-Rot-Spektren von II b + III b und von II c steht damit im Einklang. Das Gas-chromatogramm von II b + III b zeigt ebenfalls neben einem Hauptsignal ein weiteres, welches sich als identisch mit dem von II c erweist. Eine Abschätzung des Mengenverhältnisses durch Ausmessen der Signalfächen ergibt das Vorliegen von 72,5% II b und von 19,2% III b. Ein drittes, schwaches Signal (8,3%) wurde nicht identifiziert.

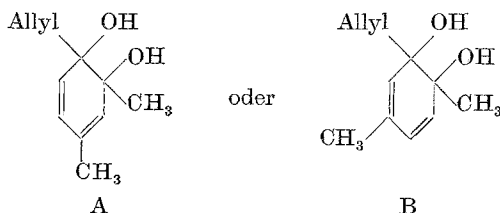
II c (= III c): Elementaranalyse und katalyt. Hydrierung mit Pd/C ergaben die Bruttoformel eines zweifach allylsubstituierten Xylols, die Endständigkeit der olefinischen Doppelbindungen geht aus dem U-Rot-Spektrum hervor. Dieses zeigt ferner das Vorliegen eines 1,2,3,4-tetrasubstituierten Benzols, dem unter der Annahme, daß keine Wanderung von Methylgruppen stattgefunden hat, sowie in Analogie zu II a und II b,

die Struktur II c zukommen muß. Das Gas-chromatogramm weist ein einziges Signal auf.

IV a: Elementaranalyse führt zur Formel $C_{10}H_{14}O_2$, katalyt. Hydrierung mit Pd/C zeigt das Vorliegen von 3 olefinischen Doppelbindungen an. *Criegee*-Spaltung des hydrierten Produkts ergibt einen Verbrauch von 1 Mol Bleitetraacetat, wodurch die Formulierung IV a gegeben ist; die *trans*-Ständigkeit der Hydroxylgruppen geht aus dem U-Rot-Befund hervor. Mit der angegebenen Konstitution stimmt überein, daß das Di-semicarbazon des durch die genannte *Criegee*-Spaltung erhaltenen ketonischen Materials mit dem Di-semicarbazon von authent. Decandion-(2, 7)¹³ in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Identität zeigt.

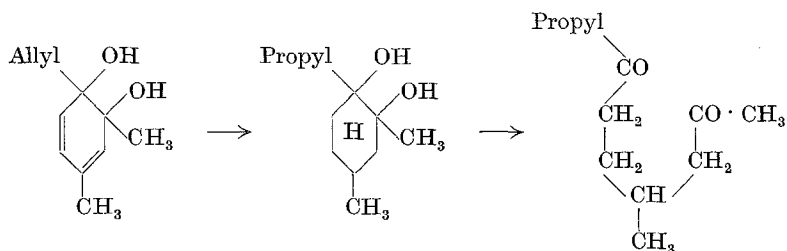


IV b: Elementaranalyse führte zur Formel $C_{11}H_{16}O_2$, katalyt. Hydrierung mit Pd/C zeigt das Vorliegen von 3 olefinischen Doppelbindungen an. *Criegee*-Spaltung des hydrierten Produkts ergab einen Verbrauch von 1 Mol Bleitetraacetat, wodurch die Formulierung eines Dimethyl-allyl-cyclohexadiendiols-(1,2) gegeben war; die Abwesenheit einer Carbonylgruppe und die *trans*-Ständigkeit der Hydroxylgruppen ging aus dem U-Rot-Befund hervor. Nun war noch die Stellung einer Methylgruppe unsicher; es war mit zwei Möglichkeiten zu rechnen (siehe Kapitel „Über den Chemismus“, Absatz 2):

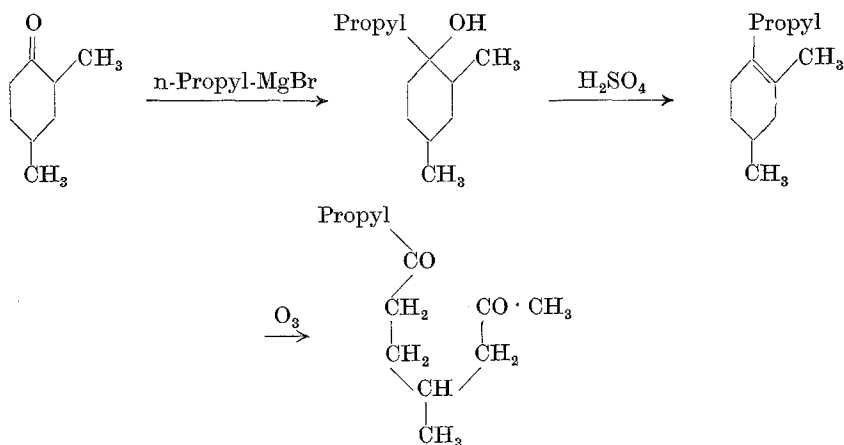


Da das Di-semicarbazon des durch die genannte *Criegee*-Spaltung erhaltenen ketonischen Produkts den gleichen Schmelzpunkt ($159-160,5^\circ$) aufwies wie das Di-semicarbazon von synthet. erhaltenem 4-Methyl-decandion-(2,7) (Schmp. $160,5-161^\circ$), während das Di-semicarbazon von synthet. erhaltenem 5-Methyl-decandion-(2,7) bei $171-173^\circ$ schmolz, ergibt sich für unsere Verbindung die Struktur A.

¹³ R. L. Huang, J. Chem. Soc. [London] 1957, 2528.



Das 4-Methyl-decandion-(2,7) wurde auf folgendem Weg synthetisiert:



Das 5-Methyl-decandion-(2,7) stellten wir analog nach *R. L. Huang*¹³ aus Hexen-(1)-on-(5) und Butyraldehyd mit Benzoylperoxyd dar.

IV c: Konnte bei der Aufarbeitung nicht in Substanz kristallisiert erhalten werden. Seine Gegenwart im Gemisch gab sich nach Schütteln des phenolfreien Gemisches mit Mineralsäure durch die Bildung von 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol¹⁴ zu erkennen. *IV a* und *IV b* werden durch Säuren analog umgelagert⁸.

*V a*¹⁵, *b*¹⁶: Wurden in den entsprechenden Phenolgemischen gaschromatographisch nachgewiesen und bestimmt, *V a* zudem als Phenylurethan isoliert und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem authent. Präparat¹⁵ identifiziert.

Gemisch VI a + VII a (Phenolfraktion mit Sdp.: 110—111,5° aus der Umsetzung von *I a* mit Allylmagnesiumbromid): Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, katalyt. Hydrierung mit Pd/C die Auf-

¹⁴ *D. S. Tarbell* und *J. F. Kincaid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 728 (1940).

¹⁵ *L. Claisen* und *O. Eisleb*, *Ann. Chem.* **401**, 56 (1914).

¹⁶ *L. Claisen* und *E. Tietze*, *Ann. Chem.* **449**, 87 (1926).

nahme von 1 Mol H_2 . Gas-chromatographie zeigt Abwesenheit von Va sowie von o-Kresol. Das Phenylurethan des hydrierten Produktes schmilzt uneinheitlich bis 96° mit Eutektikum bei 89° (Gemisch XVI); durch Umkristallisieren läßt sich daraus das 2-Methyl-5-propyl-phenyl-phenylurethan, identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit einem Präparat sicherer Konstitution (erhalten aus I a mit Propylmagnesiumbromid, siehe Exper. Teil), isolieren. Die Schmelzpunktskurve der Phenylurethane von 2-Methyl-5-propyl-phenol (Schmp.: $105-106^\circ$) und von 2-Methyl-4-propyl-phenol¹⁷ (Schmp.: $138-139^\circ$) wurde ermittelt; sie zeigt dasselbe Eutektikum bei 89° wie XVI. Es ergab sich auch keine Veränderung dieser eutekt. Temperatur durch Beimischen von 2-Methyl-4-propyl-phenyl-phenylurethan zu XVI: Schmp.: $89-130^\circ$. Somit muß diese Phenolfraktion, deren U-Rot-Spektrum die Abwesenheit von 1,2,3- und Gegenwart von 1,2,4-trisubstituierten Aromaten sowie von Vinylgruppen zeigt, ein Gemisch von VI a und VII a sein. Das Mengenverhältnis wurde aus der Schmelzpunktskurve der authent. Präparate ermittelt.

VI b (Phenolfraktion mit Sdp.: 129° aus der Umsetzung von I b mit Allylmagnesiumbromid): Die Elementaranalyse der Phenoxyessigsäure stimmt für ein Dimethylallylphenol, katalyt. Hydrierung des Phenols mit Pd/C ergibt einen Verbrauch von 1 Mol H_2 . Gas-chromatographie zeigt weitgehend Einheitlichkeit und Abwesenheit von 2,4-Dimethyl-6-allylphenol¹⁶. Das U-Rot-Spektrum zeigt einen 1,2,4,5-tetrasubstituierten Aromaten an, wodurch die Formel VI b bewiesen wird.

Gemisch VI c + VII c: Katalyt. Hydrierung des Phenylurethans mit Pd/C spricht für ein Dimethylallylphenol (Aufnahme von 1 Mol H_2). Das hydrierte Phenylurethan schmilzt uneinheitlich, durch Umkristallisieren läßt sich das Urethan von 2,6-Dimethyl-4-propylphenol, identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit einem eindeutig synthetisierten Präparat, daraus isolieren. Dies beweist das Vorliegen von VII c, für den Rest bleibt nur die Formel VI c übrig. Das Mengenverhältnis wurde aus der Schmelzkurve eindeutig dargestellter Präparate bestimmt.

Experimenteller Teil*

Allgemeines

Ausgangsmaterialien: Die für die Umsetzungen benötigten o-Chinolacetate wurden nach der Methode von F. Wessely und Mitarb.¹⁸ durch Einwirkung von Bleitetraacetat auf die entsprechenden Phenole dargestellt.

¹⁷ K. v. Auwers und E. Janssen, Ann. Chem. **483**, 44 (1930).

¹⁸ F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950); W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

* Das ausführliche experimentelle Material findet sich in der Diss. von J. Leitich, Univ. Wien, 1961.

Ausbeutebestimmungen (halbquantitativ zu werten): Im Falle der Komponenten IV und des Diallylmethylcarbinols durch Auswägen der isolierten Produkte bzw. nach Umlagerung von nicht isolierbaren Anteilen von IV durch Isolieren und Auswägen der dabei gebildeten Phenole. Im Falle der Komponenten V, VI, VII und des Reduktionsproduktes durch Auswägen der isolierten Gesamtphenolfraktion, welche danach weiteren Analysenverfahren unterzogen wurde. Diese bestanden in Gas-chromatographie, wobei die Menge an V und an Reduktionsprodukt durch Ausmessung der Signalflächen abgeschätzt werden konnte, während VI und VII ein gemeinsames Signal bildeten. Nach destillativer Abtrennung der anderen Komponenten von VI und VII zeigte das Gemisch dieser beiden Substanzen einen konstanten Siedepunkt, sodaß anzunehmen war, daß sich ihr Mengenverhältnis durch die Destillation kaum geändert hatte. Aus dieser gereinigten Fraktion wurde das rohe Phenylurethan dargestellt, aushydriert, und das Mengenverhältnis von VI und VII aus der Mischschmelzkurve zweier authentischer Urethane ermittelt. Bei Wegfallen einzelner Komponenten des Phenolgemisches (bei b, c) war der Gang entsprechend vereinfacht.

Im Falle der Komponenten II und III durch Auswägen der isolierten Kohlenwasserstoff-Fraktion, gefolgt von Gas-chromatographie und Bestimmung des Mengenverhältnisses der Komponenten durch Ausmessen der Signalflächen.

Gas-chromatogramme: Wir bedienten uns eines VPC-Apparates Mk. II. der Firma Griffin & George, Ltd. Die Gas-chromatographie der Phenole wurde über eine 180 cm lange Säule von 8 mm Weite, mit Sterchamol-Füllung (bezogen durch „Sterchamol-Werk“, Wülfrath, Deutschland), die wir mit 20 Gew% Silicone-DC-Hochvakuumfett imprägniert hatten, bei 200°C durchgeführt. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l/Stde. verwendet. Nach 20 Min. war die Elution stets beendet. Für die Kohlenwasserstoffe verwendeten wir eine 300 cm lange Säule von 6 mm Weite, gefüllt mit Sterchamol, welches mit 30 Gew% an Dinonylphthalat + Dinitrodiphensäure-diheptylester (Isomerengemisch, erhalten durch Nitrieren von Diphensäure) 1:1 imprägniert war. Mit einem Stickstoffstrom von 1 l/Stde. bei 200°C war die Elution nach 60 Min. stets beendet.

Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Mikroschmelzpunktapparat bestimmt und sind unkorrigiert.

Destillationen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 11 Torr, wenn die Temperaturen den Vermerk „Bad“ tragen, im Kugelrohr, ansonsten im Widmerkölbchen durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen entsprechend Bad- bzw. Kopf-Temperaturen.

Darstellung von Allylmagnesiumbromid-Lösungen: Reagentien: absol. Äther, die für eine molare äther. Lösung berechnete Menge Allylbromid, pro Mol Allylbromid 1,5 Mole Magnesiumspäne. Das Mg wird in Äther unter H₂O-Ausschluß gerührt, ein kleiner J₂-Kristall zugefügt, 20% des Allylbromids unter Fließwasserkühlung zufließen und der Rest zutropfen gelassen. Die Reaktion startet innerhalb einer Minute. Die fertige Lösung ist meist klar braunschwarz von kolloidalem Metall, welches sich nach einigen Tagen absetzt. Wir verwendeten nur im Falle der Umsetzung mit 2,4-Dimethyl-*o*-chinolacetat eine frische, dunkle, ansonsten abgestandene bzw. farblose Lösungen. Ausb., bestimmt durch Versetzen mit Säureüberschuß und Rücktitration gegen Methylorange: 70—77% d. Th.

Einwirkung auf o-Chinolacetate: Die o-Chinolacetate werden in absol. Äther gelöst, unter H₂O-Ausschluß und Rührung wird bei Zimmertemp. die 4fache Menge Allylmagnesiumbromid zugetropft. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der gegen Ende klebrig zusammenbackt. Nach Beendigung ergibt das Reaktionsgemisch einen positiven *Gilman*-Test. Es wird vorsichtig mit einer wäßrigen NH₄Cl-Lösung zersetzt, die äther. Schicht abgetrennt, die wäßrige noch einmal ausgeäthert und dann verworfen. Die vereinigten Ätherschichten werden mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Die Weiterverarbeitung wird unter den speziellen Fällen beschrieben.

Darstellung der Phenylurethane: 0,25 ml Phenol werden mit 0,20 ml Phenylisocyanat und einem Tropfen Pyridin 1 Stde. am Wasserbad erwärmt. Das Produkt wird mit 20 ml mittelsiedendem Petroläther heiß digeriert, heiß filtriert, das Filtrat eventuell eingeeengt und in der Kälte angerieben. Die erhaltenen Kristalle werden aus mittelsiedendem Petroläther umgelöst.

Spezielles

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-o-chinolacetat (Ia): Eingesetzt wurden 31,8 g Chinolacetat. Die äther. Lösung des Reaktionsproduktes (100 ml) wurde nach dem Gegenstromprinzip mit 100 ml-Portionen 10proz. KOH gegen drei weitere 100 ml-Portionen Äther extrahiert. Danach ergaben die vereinigten Ätherschichten die Neutralfraktion, die vereinigten Alkaliextrakte nach Ansäuern und Ausäthern die Phenolfraktion. (Bei Arbeiten mit Extraktion ohne Gegenstrom sank die Ausb. an IVa auf 1,5 bis 5% d. Th.)

Die Neutralfraktion wurde durch Kugelrohrdestillation bei 11 Torr in zwei etwa gleich große Fraktionen zerlegt. Die zweite wurde mit der 3- bis 5fachen Menge mittelsiedenden Petroläthers versetzt; nach Stehen in Kältemischung saugten wir IVa ab: 2,7 g, Nadeln vom Schmp.: 107,5—108,5° (aus Petroläther).

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 71,88, H 8,15.

Die Reste der Neutralfraktion wurden vereinigt und nach Entfernung des Petroläthers im *Widmerköl*bchen bei 11 Torr destilliert. Wir erhielten:

5,5 g Diallylmethylcarbinol (Sdp.: 54—56°, *Brady*-negativ, identifiziert durch Brechungsindex); 0,5 g Zwischenlauf; 6,5 g roher Kohlenwasserstoff (Sdp.: 102—106°/11 mm). Dieser wurde zwecks Entfernung von Resten IVa mit dem gleichen Vol. wäßriger Mineralsäure geschüttelt, danach mit 10proz. KOH bis zur Entfernung aller Phenole extrahiert (Isolierung von 0,2 g phenol. Produkt) und nochmals destilliert: reine Kohlenwasserstoff-Fraktion (IIa + IIIa): 1,8 g (Sdp.: 102—104,5°/11 mm, n_D^{22} : 1,5230), 4,3 g (Sdp.: 104,5 bis 106°/11 mm, n_D^{22} : 1,5232).

C₁₃H₁₀. Ber. C 90,64, H 9,36. Gef. C 90,51, H 9,51.

Die Phenolfraktion wurde destilliert (11 Torr):

1,6 g (Sdp.: 92—103°, Gas-chr.: besteht zu 61% aus Va, ansonsten aus VIa + VIIa); 3,7 g (Sdp.: 103—110°, Gas-chr.: besteht zu 18% aus Va, ansonsten aus VIa + VIIa); 3,9 g (Sdp.: 110—111,5°, Gas-chr.: Gemisch nur aus VIa + VIIa).

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81,04, H 8,16. Gef. C 81,09, H 8,38.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat (Ib): Eingesetzt wurden 31,2 g Chinolacetat. Wir bedienten uns analog zum vorher beschriebenen Ansatz der Gegenstromextraktion mit 10proz. KOH zwecks Auftrennung in eine neutrale und eine saure Fraktion. Nach der Kugelrohrdestillation der Neutralfraktion trennten wir 0,5 g IVb analog wie IVa ab: Nadeln, Schmp.: 110—111,5° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{16}O_2$ (IVb). Ber. C 73,30, H 8,95. Gef. C 73,55, H 8,78.

Die verbliebenen neutralen Produkte wurden vereinigt und destilliert: 3,05 g Diallylmethylcarbinol (Sdp.: 54—56°/11 mm); 1,15 g Zwischenlauf; 13,1 g Roh-Kohlenwasserstoff (Sdp.: 113—130°/11 mm). Dieser ergab nach nochmaligen Extraktionen mit 10proz. KOH noch 4,7 g phenol. Produkt, das zu 81% aus Vb, ansonsten aus VIb (Gas-chrom.) bestand. Schütteln mit Mineralsäure und nochmalige Extraktion ergab schließlich weitere 0,35 g Phenol. Das so gereinigte Produkt destillierten wir:

0,2 g Vorlauf; 3,2 g (Sdp.: 113—117,5°/11 mm, n_D^{22} : 1,5258); 2,9 g (Sdp.: 117,5—118,5°/11 mm, n_D^{22} : 1,5255) reines Kohlenwasserstoffgemisch (IIb + IIIb)

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90,26, H 9,74. Gef. C 89,84, H 9,89.

Die phenol. Fraktion wurde destilliert:

1,0 g (Sdp.: 92—113°/11 mm, Gas-chrom.: besteht zu 26% aus 2,4-Dimethylphenol, zu 61% aus Vb, ansonsten aus VIb); 1,2 g (Sdp.: 113—129°/11 mm, Gas-chrom.: besteht zu 32% aus Vb, ansonsten aus VIb); 1,7 g (Sdp.: 129°/11 mm, n_D^{22} : 1,5419) fast reines VIb. Die daraus bereitete *Phenoxyessigsäure* schmilzt nach Umlösen aus H_2O bei 109—110°.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C 70,89, H 7,32. Gef. C 71,03, H 7,37.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (Ic): Eingesetzt wurden 5,2 g Chinolacetat. Unterschiede gegenüber 2-Methyl-o-chinolacetat: Die Gegenstromextraktion wurde mit 25 ml-Portionen 10proz. KOH gegen 4mal 25 ml Petroläther durchgeführt, wobei 20 Portionen nötig waren. Es kristallisierte kein IVc aus.

Wir destillierten das Neutralprodukt:

1,0 g Diallylmethylcarbinol (Sdp.: 60—100° [Bad]/11 mm); 2,05 g rohes IIc (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm). Dieses ergab nach Ausschütteln mit 10proz. KOH kein Phenol, jedoch nach der Behandlung mit Mineralsäure war 0,38 g Allyldimethylphenol extrahierbar (umgelagertes IVc). Das so gereinigte Produkt wurde destilliert:

1,05 g (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm, n_D^{24} : 1,5204); 0,45 g (Sdp.: 120 bis 125° [Bad]/11 mm, n_D^{24} : 1,5221).

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90,26, H 9,74. Gef. C 87,23, H 9,71.

Durch Destillation der Phenolfraktion erhielten wir:

0,9 g (Sdp.: 110—130° [Bad]/11 mm, Gas-chrom.: besteht zu 33% aus VIc, ansonsten aus VIIc).

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-o-chinolacetat bei —70°C: Eingesetzt wurden 2,35 g Chinolacetat. Unterschied gegenüber den übrigen Ansätzen: Das Chinolacetat ließen wir bei —70°C unter Rühren zur *Grignard-Lösung* zutropfen. Analoge Aufarbeitung ergab:

0,10 g Nadeln von Schmp. 107—108° (IVa).

Destillation des restlichen Neutralproduktes (11 Torr):

0,16 g (Sdp.: 60—100° [Bad], n_D^{20} : 1,4891); 0,75 g (Sdp.: 100—120° [Bad], n_D^{20} : 1,5132), entsprechend 0,19 g Dimethylallylcarbinol und 0,72 g IIa + IIIa.

Destillation der Phenolfraktion:

0,5 g phenol. Produkt (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm).

Die direkte Isolierung des Kohlenwasserstoffs: 5,3 g 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat brachten wir in üblicher Weise in Reaktion mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid, trennten jedoch dann unter H₂O-Ausschluß die überstehende Ätherlösung von den gebildeten Niederschlägen ab, engten die Lösung ein und destillierten den Rückstand (zähe, glasige Masse) im Kugelrohr:

1,1 g Gemisch IIb + IIIb (Sdp.: 120—150° [Bad]/11 mm, n_D^{25} : 1,5256, Ausb. 19% d. Th.), identifiziert durch das U-Rot-Spektrum.

Ein anderer Ansatz, in welchem versucht wurde, IIb + IIIb statt bei 11 Torr bei 0,01 Torr überzudestillieren, ergab, daß der Kohlenwasserstoff auch bei derart erniedrigtem Druck erst ab 120° Badtemp. destillierte, nachdem bei 95° Badtemp. während 2 Stdn. nur eine sehr geringe Menge flüssiges Produkt übergegangen war.

Aus 7,6 g 2-Methyl-o-chinolacetat erhielten wir in einem analogen Ansatz nur 0,3 g (4% d. Th.) IIa + IIIa (identifiziert durch das U-Rot-Spektrum) bei Sdp. 120—160° [Bad]/11 mm.

Einwirkung von n-Propylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-o-chinolacetat: Eingesetzt wurden 3,5 g Ia. Zur absol. äther. Lösung ließen wir unter Rühren 106 ml 1,1 m n-Propylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen. Eine zu den vorher beschriebenen Ansätzen analoge Aufarbeitung mit Gegenstromextraktion ergab 0,35 g Neutralfraktion und 2,1 g saure Fraktion. Wir destillierten die Neutralfraktion:

0,1 g (Sdp.: 60—100° [Bad]/11 mm); 0,20 g (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm). Aus diesem Anteil kristallisierten 15 mg 1-Propyl-2-methyl-cyclohexadien-(3,5)-diol-(1,2) IX aus: Nadeln, Schmp.: 121—122° (aus Petroläther).

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71,39, H 9,59. Gef. C 71,52, H 9,35.

Das U-Rot-Spektrum dieser Verbindung zeigt die Gegenwart von —OH und die Abwesenheit von C = O und von cis-Diol-(1,2)-Gruppierungen.

Destillation der sauren Fraktion:

2,0 g 2-Methyl-5-propyl-phenol (das U-Rot-Spektrum zeigt einen 1, 2, 4-trisubstituierten Aromaten an, das Phenylurethan schmilzt bei 104—105°, nach Umlösen aus Petroläther bei 105—106°. Es gibt eine Depression im Gemisch mit authent. 2-Methyl-4-propylphenyl-phenylurethan).

Einwirkung von n-Propylmagnesiumbromid auf 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (Ic): Zur absol. äther. Lösung von 3,0 g Ic ließen wir unter Rührung 100 ml 0,917 m Propylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen. Gegenstromextraktion analog zu den vorher beschriebenen Ansätzen mit 32mal 15 ml 10proz. NaOH gegen 4mal 15 ml Petroläther ergab 1,45 g Neutralfraktion und 1,0 g saure Fraktion. Destillation des Neutralproduktes:

0,65 g (Sdp.: 60—110° [Bad]/11 mm); 0,35 g (Sdp.: 110—120° [Bad]/11 mm). Einer Arbeitshypothese folgend vermuten wir, daß diese Fraktion vornehmlich aus 2,6-Dimethyl-2,5-dipropyl-cyclohexen-(3)-on-(1) neben dem

IV entsprechenden Diol und Dipropylmethylcarbinol besteht; dies läßt sich mit dem U-Rot-Spektrum, der Elementaranalyse und der *Zerevitinoff*-Bestimmung qualitativ und quantitativ zur Übereinstimmung bringen.

Destillation der sauren Fraktion:

0,85 g (Sdp.: 110—130° [Bad]/11 mm) phenol. Produkt, besteht zu 18% aus 2,6-Dimethylphenol, ansonsten aus 3-Propyl-2,6-dimethyl-phenol (Gaschrom.). Das *Phenylurethan* schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther bei 120—124° und ergibt eine starke Depression im Gemisch mit authent. 2,6-Dimethyl-4-propylphenyl-phenylurethan (s. u.).

Darstellung von 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol: 7,25 g 2,6-Dimethyl-4-allylphenol¹⁴ hydrierten wir mit Pd/C als Katalysator: Aufnahme von 930 ml H₂ (reduziert auf Normalbedingungen, berechnet für eine Doppelbindung: 1000 ml). Nach Filtration und Abdampfen des Alkohols wurde das Produkt destilliert (Sdp.: 120—130° [Bad]/11 mm): 7 g, Nadeln vom Schmp. 34°. Das *Phenylurethan* schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 156,5—158° (Phasenumwandlung unter Sintererscheinungen bei 117°).

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf Eisessig: 1,15 g Eisessig wurde mit 80 ml 0,67 m Allylmagnesiumbromid-Lösung und zusätzlich 100 ml absol. Äther 15 Min. auf 35° erwärmt. Das Gemisch zeigte danach noch einen stark positiven *Gilman*-Test. Es wurde mit wäßriger NH₄Cl-Lösung zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft, der Rückstand destilliert:

0,675 g (Sdp.: 50—80° [Bad]/11 mm), zeigt stark positive Reaktion mit *Brady*-Reagens, n_D^{28} : 1,4379 (Diallylmethylcarbinol: n_D^{28} : 1,4491, Penten-(3)-on-(2): n_D^{20} : 1,4350). Es war somit in der Hauptsache ketonisches Material und höchstens wenig Diallylmethylcarbinol entstanden.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1): Bei der Darstellung dieses Cyclohexadienons nach *Curtin* und Mitarb.⁶ erhielten wir ein Gemisch aus 60% des gewünschten Ketons und 40% Dimethylphenyl-allyläther (ermittelt durch katalyt. Hydrierung mit Pd/C unmittelbar nach der Destillation). Dieses Gemisch wurde verwendet.

Zu einer absol. äther. Lösung von 10 g Gemisch ließen wir 80 ml 0,6 m Allylmagnesiumbromid-Lösung tropfenweise zufließen. Danach zeigte die Lösung einen stark positiven *Gilman*-Test. Nach Abdampfen des Äthers unter H₂O-Ausschluß erhielten wir durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch bei 95° Badtemp. und 0,001 Torr 4,15 g farblose Flüssigkeit XVII (s. u.).

Der Destillationsrückstand ergab nach Zersetzung mit einer wäßrigen NH₄Cl-Lösung, Aufnahme in Äther und Extraktion mit KOH bis zur Abtrennung aller Phenole und Destillation 3 g farblose Flüssigkeit (Sdp.: 110 bis 140° [Bad]/11 mm), die durch das U-Rot-Spektrum als IIc, verunreinigt mit einem gesätt. Keton, identifiziert wurde (C₁₄H₁₈. Ber. C 90,26, H 9,74. Gef. C 90,15, H 10,00), während aus den KOH-Extrakten nach Ansäuern 2,7 g phenol. Produkt vom Sdp. 110—130° [Bad]/11 mm anfiel, das sich durch katalyt. Hydrierung und den Schmp. des Phenylurethans als etwa 90% reines 2,6-Dimethyl-4-allylphenol¹⁴ erwies.

3,7 g XVII erhitzen wir 10 Stdn. lang auf 190°, um den darin enthaltenen Dimethylphenyl-allyläther der *Claisen*-Umlagerung zu unterwerfen. Danach wurde das gebildete Phenol restlos durch KOH-Extraktionen entfernt, die geliebene Flüssigkeit im Kugelrohr destilliert:

2,1 g (Sdp.: 110—140° [Bad]/11 mm), erweist sich durch Elementaranalyse als IIc:

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90,26, H 9,74. Ger. C 90,26, H 9,91.

Synthese von 4-Methyl-decandion-(2,7): 9,7 g 2,4-Dimethylcyclohexanon¹⁹ in 50 ml absol. Äther wurden zu 170 ml 0,752 m *n*-Propyl-MgBr in Äther unter Rühren tropfenweise zugefügt. Nach weiterem halbstdg. Rühren war der *Gilman*-Test stark positiv. Nach Zersetzen des Gemisches mit H_2O + 15 g NH_4Cl destillierten wir den Rückstand der Ätherschichte, wobei wir 7,3 g 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexanol-(1) mit konstantem Sdp. 120°/2 mm (n_D^{20} : 1,4610, Geruch kolophoniumartig) erhielten, nachdem 3,45 g mit Ausgangsmaterial verunreinigtes Material mit Sdp. 95—120° den Vorlauf gebildet hatten.

5,6 g des so erhaltenen Alkoholes erhitzen wir mit 6 ml 50proz. H_2SO_4 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Behandlung der dabei erhaltenen organischen Flüssigkeit mit *Girard*-P-Reagens²⁰ zwecks Entfernung von Spuren Keton erhielten wir durch Destillation 3,2 g 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexen als eine konstant siedende Flüssigkeit (Sdp.: 73—73,5°/16 mm, n_D^{20} : 1,4579). In welchem Verhältnis in diesem Produkt 1-Propyliden-2,4-dimethyl-cyclohexan, 1-Propyl-4,6-dimethyl-cyclohexen-(1) und 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexen-(1) vorlagen, konnte a priori nicht gesagt werden, doch war in Analogie zur Bildung von reinem 1,2-Dimethylcyclohexen-(1) aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1) durch H_2O -Abspaltung unter gleichen Bedingungen²¹ das gewünschte 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexen-(1) als Hauptmenge zu erwarten. Dies wurde durch die Ozonolyse, bei welcher nur die gewünschte Komponente, deren doppelt gebundene Kohlenstoffatome beide keinen Wasserstoff tragen, zu einem Diketon werden kann, bestätigt:

3,2 g (21 mMol) des erhaltenen Kohlenwasserstoffes lösten wir in 30 ml Essigester und leiteten bei 0—5°C langsam O_3 bekannter Konzentration durch. Das Ende der Reaktion gab sich scharf durch Auftreten von intensivem Ozongeruch der Probelösung und der abströmenden Gase nach der erwarteten Zeit zu erkennen. Die Probe wurde daraufhin mit 15 ml 1,9 m Peressigsäurelösung in Essigsäure²² zwecks sicherer Überführung sämtlicher eventuell entstandener —CHO— in —COOH-Gruppen erwärmt und bis zur Zerstörung sämtlicher Peroxyde sieden gelassen, danach in Äther aufgenommen, mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung im Überschuß ausgeschüttelt und schließlich, nach Abdampfen des Äthers, destilliert, wobei 1,6 g 4-Methyl-decandion-(2,7) mit konstantem Sdp. (131°/11 mm; n_D^{20} : 1,4462, 41% d. Th.) übergingen.

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71,69, H 10,94. Gef. C 71,74, H 11,29.

Aus den $NaHCO_3$ -Extrakten erhielten wir durch Ansäuern, Extrahieren und Destillation 0,45 g —COOH-hältiges Material von Sdp. 80—110° [Bad]/11 mm (etwa 11% d. Th.), was auf die Gegenwart des isomeren Cyclohexens zurückgehen könnte. Das Auftreten von 2,4-Dimethyl-cyclohexanon im Neutralteil nach der Ozonolyse, welches das exocyclisch ungesättigte Isomere angezeigt hätte, war nicht zu beobachten gewesen.

¹⁹ *P. Sabatier* und *A. Mailhe*, C. r. acad. sci. Paris **142**, 554 (1906).

²⁰ *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. 7/1, 479.

²¹ *O. Wallach*, Ann. Chem. **396**, 279 (1912); *H. Meerwein*, Ann. Chem. **405**, 157 (1914); *S. Nametkin* und *N. Delektorsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 584 (1924).

²² *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. 8, 41.

0,6 g 4-Methyl-decandion-(2,7) ergaben nach 1stdg. Erwärmen mit 1,5 g Semicarbazid-HCl und 1,5 g Na-Acetat in 20 ml 50proz. Äthanol das Di-semicarbazon; nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol Schmp.: 160,5—161°.

$C_{13}H_{26}N_6O_2$. Ber. N 28,17. Gef. N 27,72.

Synthese von 5-Methyl-decandion-(2,7) (analog nach ¹³): 8 g 2-Methylhexen-(1)-on-(5)²³ wurden mit 40 g n-Butyraldehyd und 3 g Benzoylperoxyd 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Destillative Entfernung des Aldehyds und Destillation der organischen Schichte nach Ausschütteln mit NaHCO₃-Lösung ergab folgende Fraktionen: 1,6 g (Sdp.: 40—50°/11 mm), 2,45 g (Sdp.: 90—126°/11 mm) und, unter Zurücklassung von 4 g Rückständen, 5,85 g (Sdp.: 126—134°/11 mm). Die letzte Fraktion destillierte schlierenfrei; ihr U-Rot-Spektrum ist im Einklang mit der Formel eines 5-Methyl-decandions-(2,7); n_D^{25} : 1,4475. Das Di-semicarbazon, erhalten durch Erwärmen von 0,3 g Dion mit 1 g Semicarbazid HCl und 1 g Na-Acetat in 10 ml 50proz. Äthanol, schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 173—174°.

$C_{13}H_{26}N_6O_2$. Ber. N 28,17. Gef. N 27,16.

*Darstellung von 4,6-Dimethylisophthalsäure-dimethylester*²⁴ (analog nach ²⁵): 4,6-Dibrom-1,3-dimethylbenzol²⁶ wurde in Äther mit der 4fachen molaren Menge äther. Butyl-Li-Lösung 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Es wurde mit Trockeneis carbonisiert, mit H₂O zersetzt, die angesäuerte wäßrige Schicht bis zum Verschwinden von Kristallen im Destillat mit Wasserdampf destilliert, der im Kolben verbliebene feste weiße Rückstand abgesaugt, aus Eisessig umkristallisiert und mit Methanol/H₂SO₄ in den Dimethylester übergeführt: Schmp.: 73,5—75° (Lit.: 76°).

Für die Aufnahme und Diskussion der U-Rot-Spektren danken wir Herrn Dr. Ing. *J. Derkosch* vom hiesigen Institut und seinen Mitarbeitern Dr. *W. Kallenegger*, Frau *I. Specht* und Frä. *E. Rieger* bestens. Die Mikroanalysen wurden teils von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* vom Analytischen Institut der Universität Wien und in der Hauptsache von Herrn *H. Bieler* ausgeführt.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

²³ *M. S. Schechter*, *N. Green* und *F. B. LaForge*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3167 (1949).

²⁴ *E. Schnapauff*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **19**, 2509 (1886).

²⁵ *H. Gilman*, *W. Langham* und *F. W. Moore*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2327 (1940).

²⁶ *K. v. Auwers* und *F. A. Traun*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **32**, 3312 (1899).