

# Thermische Umlagerung von Acetoxy-cyclohexadienonen, 2. Mitt.:<sup>1</sup>

Von

E. Zbiral, F. Wessely\* und J. Jörg

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1961)

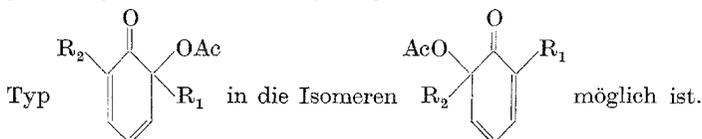
Es wird die Frage untersucht, ob bei der thermischen Umlagerung von entsprechend allyl-substituierten o-Benzochinolacetaten der Allyl- oder der Acetoxyrest rascher wandert. Das 2-Allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon liefert bei der genannten Reaktion (es sind schon Temperaturen um 100° ausreichend) überwiegend ein Monoacetat des 4-Allylbrenzcatechins. Damit ist bewiesen, daß der Rest  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$  rascher als der Rest  $\begin{array}{c} | \\ -\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$  in die p-Stellung zur Carbonylgruppe des Chinolacetates wandert. Eine Wanderung des Acetoxyrestes in die o'- oder in die p-Stellung zur Carbonylgruppe, welche zur Bildung von 3-Allyl-brenzcatechin bzw. 2-Allylhydrochinon führen müßte, konnte nicht beobachtet werden. Entsprechend liefert das 2,6-Diallyl-2-acetoxy-cyclohexadienon bei der thermischen Umlagerung überwiegend ein Monoacetat des 3,5-Diallyl-brenzcatechins. Nach einem anderen Mechanismus verläuft die Umlagerung des 2-Methyl-6-allyl-2-acetoxy-cyclohexadienons. Es entsteht neben wenig 2-Methyl-6-allyl-hydrochinon in der Hauptmenge ein Monoacetat des 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechins. Es wird also die Allylgruppe durch den in die o'-Stellung wandernden Acetoxyrest verdrängt. Auf diese Reaktion wird näher eingegangen, weil sie in engem Zusammenhang mit der Frage steht, ob

---

\* Herrn Prof. Dr. F. Feigl zum 70. Geburtstag in alter Freundschaft!  
F. W.

<sup>1</sup> E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrman, (gilt als 1. Mitt. dieser Reihe),  
Mh. Chem. 91, 331 (1960).

ganz allgemein eine Umlagerung von o-Chinolacetaten vom



In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> zeigten wir, daß die o-Benzochinolacetate beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Bildung von Brenzcatechin- bzw. Hydrochinonderivaten umgelagert werden. Dieses Verhalten konnte auf Grund der weitgehenden Analogie in der Struktur der o-Benzochinolacetate mit der der Zwischenstufen der *Claisen*-Umlagerung<sup>2</sup> verständlich gemacht werden.

An geeignet substituierten o-Benzochinolacetaten sollte nun untersucht werden, ob sich Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der Acetoxy- und der dazu analogen Allylgruppierung feststellen lassen. Die einfachste in Betracht kommende Verbindung I, das 2-Allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon, haben wir durch die übliche Oxydation des 2-Allylphenols<sup>2</sup> mit Bleitetraacetat<sup>3</sup> dargestellt. Es wurde ein öliges Reaktionsprodukt A erhalten, in dem I zu ca. 34% enthalten ist. Wegen seiner großen thermischen Empfindlichkeit scheidet die Destillation als Reinigungsmethode aus, und da auch andere Verfahren nicht zum Ziel führten, mußten wir mit dem Rohprodukt arbeiten. Der oben angegebene Gehalt folgt aus der Umsetzung mit NaCN<sup>4</sup>. Das erwartete Hydroxynitril III vom Schmp. 72—74,5° wurde in 27proz. Ausbeute erhalten. Wenn man die Annahme macht, daß die Ausbeute an dem Nitril III aus A die gleiche ist wie bei der Umsetzung der anderen o-Chinolacetate mit NaCN, ergibt sich der oben angegebene Gehalt zu 34%.

Wenn man nun A 2—3 Stdn. bei einer Temperatur von 100° beläßt und dann bei 135° (0,5 Torr) destilliert, so erhält man u. a. eine einheitliche Fraktion, die aus IVa besteht. Die Stellung der Acetylgruppe ist nicht sicher; sie wurde auch nicht eigens bestimmt, weil sie für die Fragestellung unwesentlich ist; die in der Formel angegebene lehnt sich an die früher<sup>1</sup> erhobenen Befunde an. Daß es sich bei IVa um ein Monoacetat des 4-Allylbrenzcatechins handelt, wurde in folgender Weise bewiesen: Hydrierung von IVa und nachfolgende Verseifung lieferte 4-Propylbrenzcatechin<sup>5</sup>.

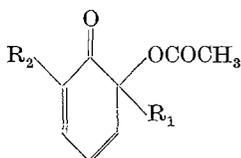
<sup>2</sup> D. St. Tarbell, Chem. Reviews **27**, 495 (1940); L. Claisen, Ann. Chem. **418**, 90 (1918).

<sup>3</sup> F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 811 (1950) und weitere Arbeiten.

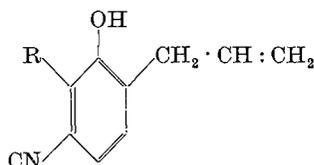
<sup>4</sup> A. Siegel, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 228 (1957).

<sup>5</sup> R. R. Delange, Compt. rend. Acad. Sci. **130**, 659 (1900); vgl. E. Späth und H. Quietensky, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1888 (1927).

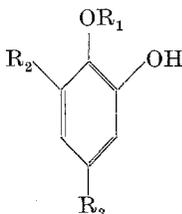
Damit ist die eingangs gestellte Frage entschieden: der Allylrest wandert bei der thermischen Umlagerung wesentlich rascher als die Acetoxygruppe. Ob die Acetoxygruppe nicht doch zu einem kleinen Teil in die p-Stellung wandert, können wir noch nicht mit Sicherheit ausschließen.



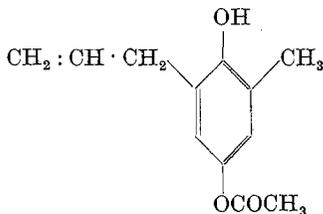
- I:  $R_1 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ,  $R_2 = \text{H}$   
 Ia:  $R_1 = R_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   
 II:  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   
 IIa:  $R_1 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$



- III:  $R = \text{H}$   
 IIIa:  $R = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$



- IV:  $R_1 = \text{COCH}_3$ ,  $R_2 = R_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   
 IVa:  $R_1 = \text{COCH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   
 IVb:  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   
 V:  $R_1 = \text{COCH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$   
 VI:  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$



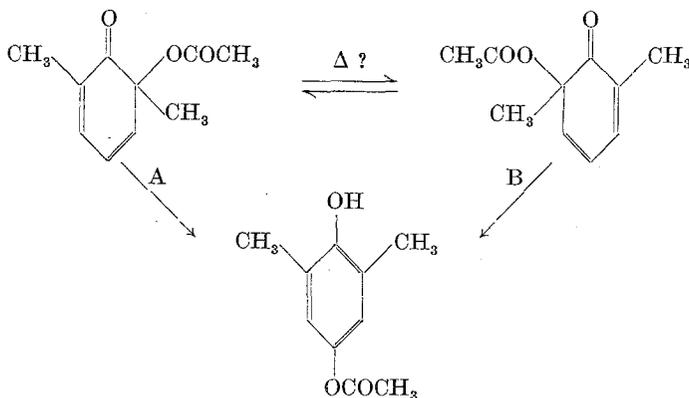
XI

Zu dem gleichen Ergebnis gelangten wir bei der Verbindung Ia. Man erhält das 2,6-Diallyl-2-acetoxy-cyclohexadienon aus dem entsprechenden Phenol<sup>2</sup> ebenfalls durch die Oxydation mit Bleitetraacetat. Auch Ia haben wir nur im Gemisch mit anderen Stoffen als rohes Oxydationsprodukt B erhalten, und zwar aus den Gründen, die schon bei I angeführt worden sind. Den Gehalt an Ia in B haben wir auf die gleiche Art, wie bei I beschrieben, zu 44% festgestellt. Das Hydroxynitril IIIa schmilzt bei 70,5–72°. Auch die Umlagerung von Ia tritt sehr leicht ein. Man erhält ein Monoacetat (IV) des 3,5-Diallyl-brenzcatechins IVb. Die Stellung der Acetylgruppe wurde auch hier nicht bewiesen, sondern aus Analogiegründen<sup>1</sup> angenommen. Die Konstitution von IVb wurde durch Methylierung und anschließende Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  bei der die 4,5-Dimethoxy-benzoldicarbonsäure-(1,3) (Isohemipinsäure)<sup>6</sup> entsteht, bewiesen.

<sup>6</sup> *Sin'iti Kawai und Fumiko Yoshimura*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2420 (1938); vgl. *Cl. Favre*, Helv. chim. Acta **36**, 712 (1953).

Mit der von uns festgestellten rascheren Wanderung des Allylrestes in den Verbindungen I und Ia stimmen auch die Ergebnisse von *Curtin* und Mitarbeitern überein. Das 2,6-Dimethyl-2-allyl-cyclohexadienon lagert sich bereits bei 70° rasch in das 2,6-Dimethyl-4-allylphenol bzw. in den 2,6-Dimethyl-phenol-allyläther um<sup>7</sup>. Die von uns bisher untersuchten Acetoxy-cyclohexadienone (o-Chinolacetate), die in den Stellungen 2 und 6 keinen Allylrest tragen, erleiden bei dieser Temperatur überhaupt keine sichtbare Veränderung außer einer allerdings wesentlich langsamer verlaufenden Dimerisierung<sup>8</sup>.

Die eben dargelegten experimentellen Ergebnisse regten auch dazu an, die von uns schon früher gefundene bevorzugte Bildung von Brenzcatechinderivaten gegenüber Hydrochinonabkömmlingen bei der thermischen Umlagerung der o-Chinolacetate<sup>1</sup> von einem anderen Blickwinkel aus zu betrachten. Das Verhältnis Brenzcatechinderivat : Hydrochinonderivat lag bei ca. 3,5 : 1. Es kann, wie wir kürzlich am 2-Methyl-5-propyl-o-benzochinolacetat VII, das in das 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechin VIII und das 2-Methyl-5-propyl-hydrochinon IX umgelagert wird, fanden, sogar bei 6 : 1 liegen.

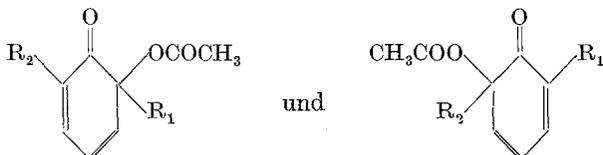


Aus welchen Gründen ist die o'-Wanderung des Acetoxyrestes gegen die p-Wanderung begünstigt? Wir untersuchten zunächst die Verhältnisse an o-Chinolacetaten mit besetzter o'-Stellung. Tritt auch dann bei der Thermobehandlung eine Wanderung des Acetoxyrestes, d. i. an das C-Atom 6, ein? Am Beispiel des 2,6-Dimethyl-o-chinolacetates seien die Verhältnisse erläutert. Die Frage lautet: Ist das erhaltene Reaktionsprodukt (Hydrochinonderivat) nur auf dem Weg A oder mindestens zum Teil auch auf dem Weg B entstanden?

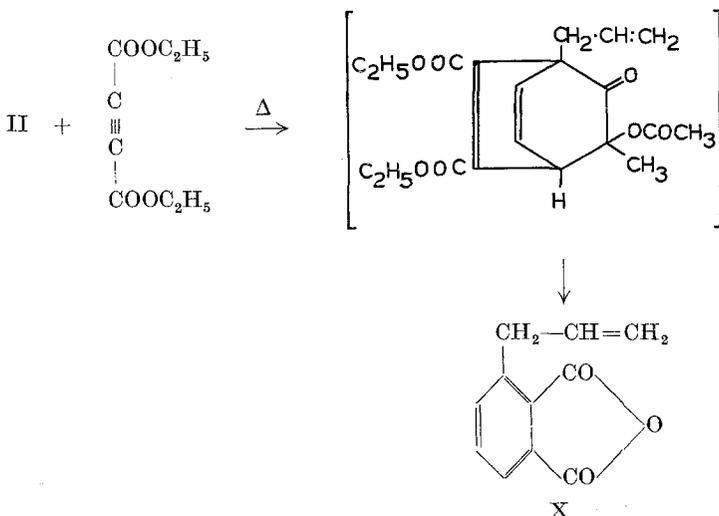
<sup>7</sup> *D. Y. C. Curtin* und *H. W. Johnson jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2276 (1954).

<sup>8</sup> *W. Metlesics* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **88**, 108 (1957).

Wir wollen hier darauf verzichten, des Näheren auszuführen, daß es auch unter Verwendung von C- oder O-Isotopen nicht möglich ist zu entscheiden, auf welchem Wege das Hydrochinonmonoacetat entsteht. Einer Entscheidung würde man näher kommen, wenn es gelänge, die beiden möglichen isomeren o-Chinolacetate



bei denen die Reste  $R_1$  und  $R_2$  sehr ähnlich sein müßten (z. B.  $\text{CH}_3$ — und  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ —), zunächst rein darzustellen. Bei einer kurzzeitigen thermischen Umlagerung (Gasphase) wäre dann neben dem Aromatisierungsprodukt (Hydrochinon-monoacetat) im Falle einer o,o'-Umlagerung eine teilweise Umwandlung des einen Isomeren in das andere zu erwarten. Der Durchführung dieser scheinbar einfachen Versuche stellen sich aber bestimmte, hier nicht näher zu erörternde Schwierigkeiten methodischer Art in den Weg.



Nun bot sich uns wenigstens für einen speziellen Fall (Verbindung II) die Möglichkeit, zu untersuchen, ob überhaupt bei in 6-Stellung substit. o-Chinolacetaten eine derartige Umlagerung möglich ist. Stellt man von einem 2-Methyl-6-allyl-phenol<sup>9</sup> ausgehend durch PbTA-Oxydation das Gemisch aus II und IIa her, so gelingt es unschwer, Verbindung II aus

<sup>9</sup> L. Claisen und O. Eisleb, Ann. Chem. **401**, 56 (1914).

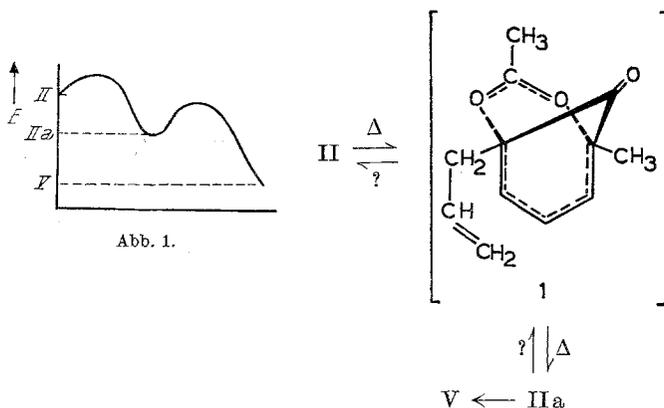
dem Reaktionsgemisch rein abzutrennen. Dies wird vor allem dadurch ermöglicht, weil man von IIa eine ebensolche „Thermolabilität“ wie von I und Ia erwarten mußte. Aus diesem Grunde erhitzen wir das Oxydationsgemisch in Toluol (3 Stdn. lang) auf 115—120° (Allylwanderung bei 100—120°) und konnten so anschließend reines II gewinnen.

II wurde zur weiteren Charakterisierung der Umsetzung mit Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester<sup>10</sup> unterworfen. Es entstand das 3-Allyl-phthal-säureanhydrid X vom Schmp. 158—160°.

Verbindung IIa hingegen hätte bei dieser Reaktionsfolge das 3-Methyl-phthalsäureanhydrid<sup>10</sup> vom Schmp. 119° geben müssen.

Unterwirft man nun II der thermischen Umlagerung — diese haben wir sowohl in Lösung (Erhitzen in o-Dichlorbenzol auf 180—190°), als auch durch kurzzeitiges Erhitzen in der Gasphase auf 450° durchgeführt — so erhält man als Hauptreaktionsprodukt das Monoacetat V des 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechins neben wenig XI. Die Konstitution von V ergibt sich durch Hydrierung des Verseifungsproduktes, wobei 3-Methyl-5-propyl-brenzcatechin vom Schmp. 43,5—44° resultiert. Letzteres (VI) erhält man auch durch Oxydation von 2-Methyl-4-propyl-phenol mit K-Nitrosodisulfonat („Teuber-Oxydation“)<sup>11</sup> und anschließende katalyt. Hydrierung des dabei entstehenden o-Chinons.

Damit ist also für das 2,6-disubstituierte o-Chinolacetat II eine o,o'-Umlagerung des Acetoxyrestes nachgewiesen. Der Mechanismus dieser „Verdrängungs-Reaktion“, bei der II in V übergeht, kann aber nach zwei prinzipiell verschiedenen Arten formuliert werden:



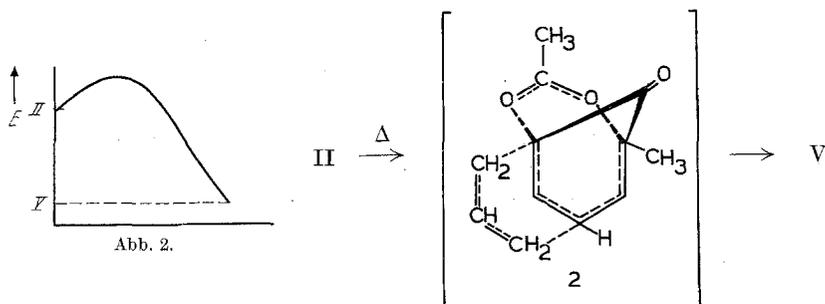
1. II wird über einen Übergangszustand 1 in IIa als wenn auch unter den Versuchsbedingungen sehr kurzlebiges Zwischenprodukt umgewandelt. Dieses wird dann über einen zweiten Übergangszustand in das unter

<sup>10</sup> F. Wessely und H. Budzikiewicz, Mh. Chem. **90**, 62 (1959).

<sup>11</sup> H.-J. Teuber und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).

den eingehaltenen Reaktionsbedingungen stabile Endprodukt V umgewandelt (Abb. 1).

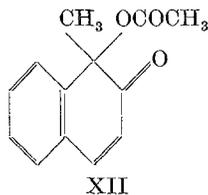
2. Von einem anderen Übergangszustand 2 aus wird in einem 4-Zentrenprozeß direkt V gebildet (Abb. 2).



Zwischen den Möglichkeiten 1 und 2 ist gegenwärtig nicht zu entscheiden.

Es bleibt auch ungewiß, ob bei der thermischen Umlagerung des 2,6-Dimethyl-o-chinolacetates das Hydrochinon-monoacetat auf dem Wege A oder B entsteht. Der Weg B wäre nur denkbar, wenn durch günstige energetische und eventuell entropische Faktoren die Umlagerung in das isomere o-Chinolacetat viel rascher verlief als die p-Wanderung des Acetoxyrestes. Darüber lassen sich aber gegenwärtig keine sicheren Aussagen weder in positivem noch in negativem Sinne machen.

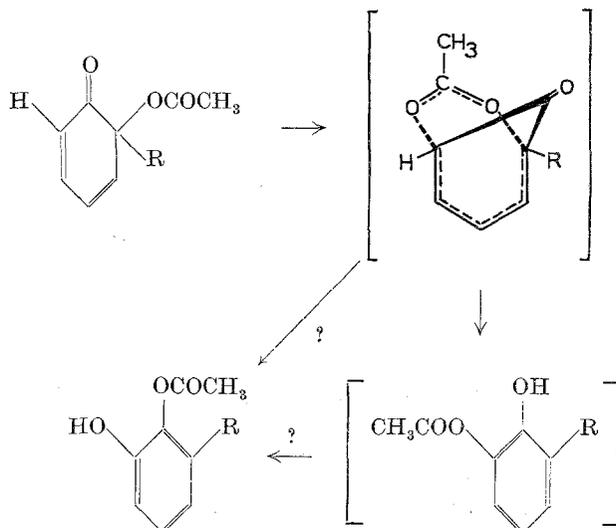
Ebensowenig ist es möglich, zu erklären, warum bei der thermischen Umlagerung der in der 6-Stellung nicht substituierten o-Chinolacetate die Geschwindigkeit der Bildung der Brenzcatechinderivate größer ist als die der Hydrochinon-Verbindungen. Man wird vor allem energetische Ursachen anzunehmen haben, aber unter Umständen auch entropische Faktoren nicht ausschließen dürfen.



Es gibt aber Fälle, in welchen mit großer Sicherheit eine o,c'-Wanderung eines Acetoxyrestes in einem -o-Acetoxy-,dien"-on-system auszuschließen ist. Das ist z. B. bei der Verbindung XII<sup>12</sup> der Fall. Denn in dem Übergangszustand, der zur Bildung eines Brenzcatechinderivates

<sup>12</sup> K. Fries und E. Hübner, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 446 (1906).

führt, muß eine Umbildung des Elektronensystems des Dienons eintreten, wie sie etwa durch das folgende Bild angedeutet werden kann:



Bei der Verbindung XII muß aber die Bildung eines derartigen Übergangszustandes eine wesentlich höhere Energie erfordern, weil eine der Doppelbindungen des Dienonsystems im anellierten aromatischen Kern liegt. Diese Voraussage konnte auch bestätigt werden: nach 3stdg. Erhitzen auf 190° konnte XII praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

### Experimenteller Teil\*

#### 1. Darstellung der Acetoxy-cyclohexadienone

Wenn nicht anders angegeben, wurde wie folgt verfahren: Das betreffende Phenol wurde in der gleichen bis doppelten Menge  $\text{CHCl}_3$  mit der nötigen Menge Bleitetraacetat (PbTA) bei der angegebenen Temp. oxydiert und nach 30 bis 60 Min. das  $\text{CHCl}_3$  im Vak. entfernt. Der dunkelrote, viskose, zum Teil kristalline Rückstand wurde mit Äther gut digeriert, die Bleisalze abgetrennt und die äther. Lösung mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, hernach mit Wasser gewaschen und über  $\text{NaCl}$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum verblieb ein viskoses Produkt, das unmittelbar für die entsprechenden Reaktionen eingesetzt wurde.

a) *2-Allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon I*: Hier wurde von der allgemeinen Vorschrift abweichend in Eisessig gearbeitet. Zu einem Brei von 300 g PbTA

\* Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Kugelrohr ausgeführt. Die Destillations- bzw. Sublimationstemp. sind Luftbadtemp.

in 100 ml Eisessig wurde bei einer Temp. um 25° eine Mischung von 45 g 2-Allyl-phenol in 50 ml Eisessig unter Rühren langsam zutropfen gelassen. Der Eisessig wurde im Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther digeriert und die äther. Lösung von den unlöslichen Bleisalzen abgetrennt. Nach dem Ausschütteln der Ätherphase mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Waschen mit Wasser trockneten wir über NaCl und entfernten den Äther im Vak. Aus dem Rückstand wurden die niedrigmolekularen Bestandteile herausgelöst, indem man den Rückstand in Äther löste und durch Zugabe der gleichen Menge Petroläther die harzigen Bestandteile ausfällte. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die so gewonnene rote Lösung wurde 36 Stdn. stehen gelassen und dann im Vak. eingengt. Während der ganzen Aufarbeitung wurde eine Temp. von 30° nicht überschritten.

Man erhielt 44 g zähflüssiges, rotes Öl A, das im Eisschrank aufbewahrt wurde.

Aus der Umsetzung von A mit NaCN (s. S. 663) ergibt sich ein Gehalt von ca. 15 g an I, d. i. 34%.

Die Ausb. an I, bez. auf eingesetztes Phenol beträgt 23,3%.

b) 2,6-Diallyl-2-acetoxy-cyclohexadienon Ia: 40 g 2,6-Diallyl-phenol ergaben bei Oxydation mit 160 g PbTA (Temp. — 5 bis + 5°) 43 g rotes Öl, B. Aus der Umsetzung von B mit NaCN (s. S. 663) ergibt sich ein Gehalt von ca. 19 g Ia in B (44%); dies entspricht einer Ausbeute von 35,6%\*.

c) 2-Methyl-6-allyl-2-acetoxy-cyclohexadienon II: 40 g 2-Methyl-6-allyl-phenol ergaben bei Oxydation mit 190 g PbTA (Temp. 0 bis 5°) 50,5 g rotes Öl, welches neben hochmolekularen Produkten, sowie 2-Methyl-6-allyl-p-chinon, sowohl II als auch sehr wahrscheinlich IIa enthält. Um letzteres zu aromatisieren (siehe dazu I → IVa, Ia → IV, Seite 655f), wurde das Reaktionsprodukt in 120 ml Toluol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt (115°), hierauf das Toluol im Vak. entfernt und der Rückstand im Baronikolben destilliert.

Die bei 80—100°/0,001 Torr übergehende Fraktion (19,56 g) unterwarfen wir zur Chinon-Abtrennung der Wasserdampf-Destillation<sup>13</sup> im Wasserstrahlvak., wobei 4 l Wasser abdestilliert wurden und die Temp. des Kolbeninhaltes 40° nicht überschritt. Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Anteile wurden ausgeäthert und erneut im Baronikolben destilliert.

Die bei 85—88°/0,05 Torr übergehende Fraktion (3,8 g, d. s. 6,8%)<sup>13</sup> stellt reines II dar:

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206,23). Ber. C 69,88, H 6,84. Gef. C 70,03, H 6,83.

UV-Spektrum: Maximum 305 mμ (log ε = 3,572), Minimum 265 mμ (log ε = 3,000). Die Konstitution von II wird auch bewiesen durch die weiter unten beschriebene Umsetzung mit Acetylcyclohexadienonester.

d) 2-Methyl-5-propyl-2-acetoxy-cyclohexadienon VII: 4,05 g 2-Methyl-5-propyl-phenol ergaben bei der Oxydation mit 20 g PbTA (Temp. 7—10°) und der darauffolgenden Destillation im Baronikolben (80—85°/0,005 Torr) 0,5 g großteils kristallines Produkt, das zur Entfernung der Chinonanteile der Wasserdampfdestillation<sup>13</sup> im Vak. unterworfen wurde. Nach Abdestillieren von 600 ml Wasser wurde der Rückstand bei 75—85°/0,001 Torr destilliert und ergab 0,48 g (8,6%) fast farbloses Öl, das sofort zu einer kristallinen Masse erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1:4) bei 67—68° schmolz.

<sup>13</sup> Dies ist eine sehr einfache, aber keineswegs quantitative Trennmethode, die bez. des Chinolacetat-Anteiles relativ verlustreich sein dürfte.

\* Bezogen auf eingesetztes Diallylphenol.

## 2. Umsetzung mit NaCN

Man vereinigte ca. 5proz. Lösungen von Cyclohexadienon in absol. Methanol mit Lösungen von NaCN in absol. Methanol und ließ 12—24 Stdn. stehen; hierauf verdünnten wir mit Wasser auf das 3—4fache Volumen und leiteten CO<sub>2</sub> ein, bis die Lösung ein pH 7,5 zeigte. Nun wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die äther. Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abdampfen des Äthers destilliert.

a) *5-Cyan-2-allyl-phenol III*: Aus 4 g A erhielt man 0,9 g (27,2%) eines sehr reinen Produktes (120—160°/0,3 Torr), das nach Entfernen der öligen Anteile auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1:4) bei 72—74,5° schmolz.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO (159,18). Ber. N 8,80. Gef. N 9,00.

Berechnet man die erhaltenen 0,9 g als 80proz. Umsetzung des Chinolacetates mit NaCN, so beträgt der Gehalt an I in A 1,36 g (d. s. 34%).

b) *3-Cyan-2,6-diallyl-phenol IIIa*: Aus 0,5 g B gewannen wir ein bei 80—120°/0,001 Torr übergehendes, sofort kristallisierendes Öl. Nach Abpressen auf Ton (0,15 g, d. s. 35%) und Umkristallisieren aus verd. Äthanol schmolz IIIa bei 70,5—72°:

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO (199,24). Ber. N 7,03. Gef. N 7,12.

Berechnet man so wie oben die erhaltenen 0,15 g als 80proz. Ausbeute, so ergibt sich der Gehalt an Ia in B zu 44%.

## 3. Thermische Umlagerung der Acetoxy-cyclohexadienone

Die thermische Umlagerung führte man entweder so wie früher in der Gasphase<sup>1</sup> oder in o-Dichlorbenzol als inertem Lösungsmittel durch. Wenn wir nach letzterer Methode arbeiteten, verfahren wir wie folgt: Das Acetoxy-cyclohexadienon wurde in der 4—6fachen Menge o-Dichlorbenzol 3—4 Stdn. zum Sieden erhitzt, hierauf das o-Dichlorbenzol bei 50°/0,005 Torr entfernt und der Rückstand destilliert.

a) *Monoacetat IVa des 4-Allyl-brenzcatechins*: 20 g A (das entspricht 6,8 g I) wurden in 100 ml Toluol 3 Stdn. bei 100° gehalten und nach Entfernung des letzteren im Baronikolben bei 0,5 Torr destilliert:

1. Fraktion: rötliches Öl, bei 75—76° übergehend (1 g);
2. Fraktion: 79—130° (2,5 g);
3. Fraktion: 135—136°, 4,75 g eines gelb verfärbten, viskosen Öles; dieses stellt IVa dar; die Ausbeute, bezogen auf vorhandenes I, ergibt sich somit zu 70%.

b) *Monoacetat IV des 3,5-Diallyl-brenzcatechins*: Hier erübrigte sich eine besondere Umlagerung, da die Destillationstemp. von IV die Umlagerungstemp. (s. dazu IVa) bereits überschreitet. Wir setzten 40 g B, ein, das entspricht 17,6 g von Ia. Bei der Destillation im Baronikölbchen bei 0,01 Torr erhielt man 2 Fraktionen:

1. 9,2 g eines von 96—122° übergehenden, orange gefärbten Öles;
2. Bei 122—123° sammelten wir 12,7 g eines gelb verfärbten Öles IV, d. i. 72% bezogen auf vorhandenes Ia.

c) 1,17 g II ergaben nach Umlagerung in o-Dichlorbenzol bei 90—115°/0,005 Torr 0,92 g (78,6%) gelbes Öl, das aus V und XI besteht; dies folgt aus der weiter unten beschriebenen Verseifung.

d) 0,44 g VII ergab nach Umlagerung in der Gasphase ein bei 75—110°/0,005 Torr destillierendes gelbes Öl (0,37 g, d. s. 84%), das ein Gemisch der Monoacetate des 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechins und des 2-Methyl-5-propyl-hydrochinons darstellt.

e) XII ließ sich nach 3 Stdn. Erhitzen in o-Dichlorbenzol wieder unverändert in 93% Ausb. zurückgewinnen.

#### 4. Verseifung der Monoacetate

Die Verseifung wurde in allen Fällen gleich ausgeführt: Das Monoacetat wurde in der 20fachen Menge eines (1:1)-Gemisches aus Methanol und 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> emulgiert und 1—2 Stdn. unter Rückfluß gehalten, wobei sich eine klare Lösung bildete. Nach anschließender Entfernung des Methanols im Vak. wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase über NaCl getrocknet und der Rückstand nach Abdampfen des Äthers destilliert. Die entsprechenden Allylverbindungen wurden (mit Ausnahme von IVb) anschließend katalytisch hydriert.

a) *4-Propyl-brenzcatechin*: 4,75 g IVa hydrierten wir in alkohol. Lösung an Pd-Mohr. Bei der anschließenden Verseifung resultierten 3,48 g eines bei 100—130°/0,3 Torr übergehenden, orange gefärbten Öles, aus dem durch die Bleisalzmethode (s. S. 666) bei 115—130°/0,3 Torr 2,65 g (70,5%) sofort kristallisierendes 4-Propyl-brenzcatechin isoliert werden konnte, welches bei 58—59° schmolz (aus Benzol-Petroläther 1:4). Es gibt mit FeCl<sub>3</sub> in Äthanol eine grüne Färbung. Im Mischschmp. mit einem authent. Produkt trat keine Depression ein.

b) *3,5-Diallyl-brenzcatechin IVb*: 4 g IV lieferten nach der Verseifung bei 100—140°/0,005 Torr 3 g (91%) eines orange gefärbten Öles IVb. Dieses gab mit einer 1proz. Lösung von FeCl<sub>3</sub> in absol. Methanol eine Grünfärbung und mit frisch gefälltem Ag<sub>2</sub>O in Äther eine tiefrot gefärbte Lösung (Bildung eines o-Chinons).

c) Das Gemisch aus V und XI (0,92 g) ergab bei der Verseifung ein bei 75—100°/0,001 Torr destillierendes, orange gefärbtes Öl (0,67 g, d. s. 92%), welches 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechin und 2-Methyl-6-allyl-hydrochinon enthielt. Nach Trennung der beiden Isomeren über die Bleisalze erhielt man 0,35 g (48%) 3-Methyl-5-allyl-brenzcatechin bei 76—85°/0,001 Torr als fast farbloses Öl, welches mit FeCl<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>O die für Brenzcatechine charakteristischen Reaktionen gibt.

Nach der anschließenden Hydrierung (Alkohol, Pd-Mohr) ging das gewonnene 3-Methyl-5-propyl-brenzcatechin bei 76—85°/0,001 Torr als farbloses, bald kristallisierendes Öl über, welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 43,5—44° schmolz und sich im Mischschmp. und auch papierchromatographisch mit VI identisch erwies.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166,21). Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,14, H 8,62.

Das nach der Brenzcatechin-Abtrennung zurückgebliebene 2-Methyl-6-allyl-hydrochinon konnte nur als ein bei 100—140°/0,001 Torr destillierendes braunes Öl zu 0,04 g (5,5%) erhalten werden. Bei der darauf folgenden Hydrierung erhielt man bei 65—85°/0,001 Torr neuerdings ein braunes Öl, aus dem das 2-Methyl-6-propyl-hydrochinon XIII vom Schmp. 101—102° (aus Benzol-Petroläther) isoliert werden konnte. XIII war im Mischschmp. und papierchromatographisch identisch mit einem Vergleichspräparat, das aus

2-Methyl-6-allyl-phenol durch Oxydation mit K-Nitrosodisulfonat<sup>14</sup> und anschließende Hydrierung dargestellt wurde.

d) 0,37 g des Gemisches der Monoacetate von VIII und IX ergaben zwei Rohfraktionen:

1. Ein bei 60—70°/0,001 Torr übergehendes Kristallinat, das mit FeCl<sub>3</sub> eine positive Brenzcatechinreaktion gab: 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechin VIII;
2. ein bei 70—95°/0,001 Torr übergehendes Kristallinat, das sich gegen FeCl<sub>3</sub> negativ verhielt: 2-Methyl-5-propyl-hydrochinon IX.

Die Gesamtausbeute betrug 0,29 g (98%).

Da 3-Methyl-6-propyl-brenzcatechin kein schwerlösliches Bleisalz bildet<sup>15</sup>, konnte die sonst bewährte Methode zur Reinigung obiger Fraktionen nicht herangezogen werden. Wir sublimierten daher beide Fraktionen bei 0,001 Torr in einem Rohr, das auf einer Länge von 15 cm einen Temp.-Abfall von 110° auf 25° aufwies, und konnten dabei eine genügende Auftrennung erzielen. Dabei betrug die Ausbeute an VIII 0,20 g (67%), an IX 0,03 g (10%). VIII wurde aus Petroläther umkristallisiert und zeigte einen Schmp. von 68—71°.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166,21). Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,72, H 8,63.

IX schmolz nach nochmaliger Sublimation und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther so wie das bereits beschriebene<sup>16</sup> Hydrochinon bei 138 bis 140°.

##### 5. Addition von Acetylendicarbonsäure-diäthylester

3-Allyl-o-phthalsäure-anhydrid X: 0,46 g II ergaben nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren<sup>19</sup> ein Additionsprodukt, das bei 128 bis 135°/0,001 Torr übergang. Nach der angegebenen Aufarbeitung erhielten wir bei 95—140°/0,001 Torr mit Öl vermengte, weiße Kristalle X, die nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 158—159° schmolzen:

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (188,17). Ber. C 70,21, H 4,29. Gef. C 69,32, H 4,42.

##### 6. Weitere Abbauprodukte und Darstellungsmethoden

a) 4,5-Dimethoxy-isophthalsäure (Isohemipinsäure): 2,95 g IV b wurden in 100 ml mit Stickstoff sauerstofffrei gemachter 10proz. NaOH bei 60° mit Dimethylsulfat kräftig geschüttelt, hernach ausgeäthert und die Ätherphase über NaCl getrocknet. Durch Destillation erhielt man bei 100 bis 120°/0,005 Torr 2,30 g (68%) 3,5-Diallyl-1,2-dimethoxybenzol als gelbes Öl.

Davon wurden 0,5 g in einer Mischung von 100 ml 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 20 ml 5proz. NaOH in der Siedehitze durch Zutropfen von 350 ml 1proz. KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung oxydiert. Nach Absaugen vom MnO<sub>2</sub> wurde angesäuert, im Extraktor mit Äther ausgezogen und die Ätherphase über NaCl getrocknet. Bei der darauffolgenden Destillation sublimiert zuerst Oxalsäure, sodann erhält man bei 160 bis 190°/0,001 Torr Kristalle, die bei 246—249° schmelzen und im Mischschmp. mit authentischer Isohemipinsäure keine Depression zeigen.

<sup>14</sup> Vgl. H.-J. Teuber und G. Jellinek, Chem. Ber. **85**, 95 (1952).

<sup>15</sup> Das gleiche Verhalten wurde am 3,6-Dimethyl-brenzcatechin beobachtet.

<sup>16</sup> M. H.-P. Bayrac, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**, 979 (1895).

b) *3-Methyl-5-propyl-brenzcatechin* VI: 0,2 g 2-Methyl-4-propyl-phenol<sup>17</sup> wurden mit K-Nitrosodisulfonat<sup>11</sup> oxydiert. Das erhaltene rohe 3-Methyl-5-propyl-o-quinon wurde sofort katalytisch (Pd-Mohr) hydriert, wobei 80% des ber. Volums Wasserstoff aufgenommen wurden. Das bei 70—95°/0,001 Torr übergehende gelbe Öl (0,2 g, d. s. 91%) wurde über das Bleisalz gereinigt und kristallisierte nach Destillation bei 70—85°/0,001 Torr sofort aus. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolz VI bei 41—43°.

c) *2-Methyl-5-propyl-phenol*<sup>18</sup>: Zu einer Lösung von 3-Amino-4-methyl-propiofenon<sup>19</sup> in 20proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde bei einer Temp. von — 5 bis 0° eine gesätt. NaNO<sub>2</sub>-Lösung zugetropft. Hernach wurde auf 70° erwärmt und das gebildete *3-Hydroxy-4-methyl-propiofenon* durch Wasserdampf-Destillation abgetrennt. Das mit Äther aus dem Destillat isolierte Produkt wurde in Lauge gelöst, die alkal. Phase ausgeäthert und das Propiofenon durch Ansäuern isoliert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1:1) schmolz es bei 120—122°.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164,20). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 73,42, H 7,64.

Dieses Produkt wurde nun 30 Stdn. der *Clemmensen*-Reduktion mit amalgamtem Zink und HCl (1:2) in Toluol unterworfen. Das gebildete *2-Methyl-5-propyl-phenol* ging bei 114—115°/11 Torr über.

#### 7. Bleisalzmethode<sup>20</sup>

1. Das nach der Verseifung der Monoacetate erhaltene Brenzcatechin-Hydrochinon-Gemisch wurde in wenig Methanol gelöst, dann mit Wasser zu einer ca. 1proz. Lösung verdünnt (wobei meist Trübung infolge ausgeschiedenen Öls auftrat) und mit einer gesätt. wäbr. Lösung von Blei(II)-acetat, die durch wenige Tropfen Eisessig geklärt war (die Lösung muß dabei neutral bleiben, sonst keine Fällung!), in geringem Überschuß versetzt, wobei ein voluminöser weißer Niederschlag des Brenzcatechin-Bleisalzes ausfiel. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und je zweimal mit Wasser, Methanol und Äther gut gewaschen, hierauf in Äther suspendiert und durch Schütteln mit 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt. Anschließend trocknete man über NaCl und entfernte den Äther.

2. Im Filtrat des obigen Niederschlags lagen jeweils die Hydrochinon-Anteile vor, welche mit Äther im Extraktor ausgezogen wurden.

#### 8. Ausführung der Papierchromatogramme

Es wurde jedesmal nach zwei verschiedenen Methoden gearbeitet:

1. Papier: S & S 2043 a, absteigend; Laufmittel: Benzol-Eisessig-Wasser (4:1:5); Entwicklung: a) 1proz. Lösung von FeCl<sub>3</sub> in absol. Methanol; b) ca. 1proz. Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in Äthanol-Wasser (1:1); anschließendes Bedampfen mit NH<sub>3</sub>.

2. Papier: S & S 2043 b, mit Borat-Puffer<sup>21</sup> (pH 8,7) fünfmal imprägniert, absteigend; Laufmittel: n-Butanol-Wasser (1:1); Entwicklung: w. o. Herstellung des Boratpuffers: 1000 ml 0,1 m Borsäure werden mit 30 ml n NaOH vermengt und mit weiterer n NaOH das pH auf 8,7 eingestellt.

<sup>17</sup> K. v. Auwers und E. Janssen, Ann. Chem. **483**, 57 (1930).

<sup>18</sup> M. H.-P. Bayrac erhielt das Phenol durch Kalischmelze von 1-Methyl-4-propyl-benzolsulfonsäure-(2); Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**, 894 (1895).

<sup>19</sup> W. H. Hartung und J. C. Munch, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2570 (1929).

<sup>20</sup> Vgl. E. Späth und H. Quietensky<sup>5</sup>.

<sup>21</sup> I. M. Hais und K. Macek „Handb. Papierchrom.“ I, 314 (Jena 1958).