

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole, 8. Mitt.:

Über einige neue Reaktionen

Von

E. Zbiral, F. Wessely* und H. Sturm

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1961)

Es wird über die Darstellung neuer *o*-Benzochinolacetate mit elektronenanziehenden Substituenten in einer *o*-Stellung zur Carbonylgruppe berichtet. Sie addieren schon aus wässriger Lösung OH-Ion an das C-Atom 5 unter Bildung von Resorcin-derivaten, die mit den durch die Dienon-Phenolumlagerung erhaltenen isomer sind. Ia zeigt auch bei der Addition von CN-Ion Eigentümlichkeiten.

Weiters wird über die Darstellung von *o*-Benzochinolacetaten vom Typ VIIIa, die die elektronenanziehende Gruppe am C-Atom 5 tragen, berichtet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹ wurde über Benzochinolacetate berichtet, die aus Phenolen dargestellt wurden, welche neben Methylresten — vor allem in einer *o*-Stellung zur OH-Gruppe — auch elektronenanziehende Substituenten, wie NO₂, CHO, CN, COCH₃, COOC₂H₅, in verschiedenen Positionen enthielten. Hier teilen wir die Gewinnung neuer *o*-Benzochinolacetate aus den Phenolen I—IV mit. Außerdem wird am Beispiel VIIIa gezeigt, daß man durch Oxydation von Phenolen vom Typus VIII *o*-Benzochinalacetate in präparativ brauchbaren Ausbeuten erhält, die neben Alkylgruppen in Stellung 2 und 4 am C-Atom 5 einen elektronenanziehenden Substituenten besitzen. Fehlt jedoch die Alkylgruppe in 4-Stellung, so bilden sich, wie schon früher berichtet¹, keine entsprechenden *o*-Chinolacetate, sondern nur höhermolekulare Produkte.

* Herrn Prof. A. Zinke zum 70. Geburtstag.

¹ F. Wessely, E. Zbiral und H. Sturm, Chem. Ber. **93**, 2480 (1960).

Die Abb. 1 zeigt die Absorptionsspektren von Ia—IVa und von VIIIa im Ultraviolett und zum Vergleich das Spektrum eines nur alkylsubstituierten o-Chinolacetates (2-Methyl-o-chinolacetat).

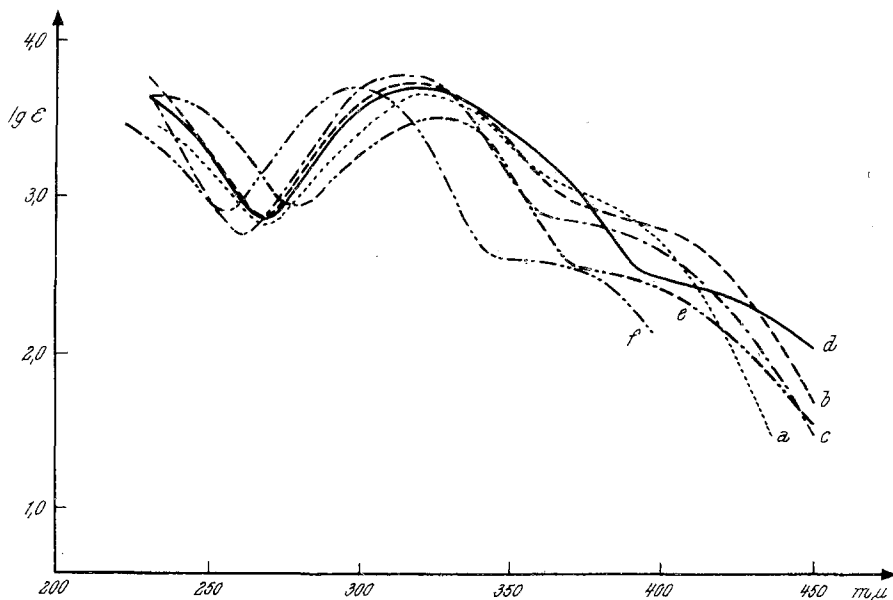


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Äthanol
 a Substanz Ia; b Substanz IIa; c Substanz IIIa; d Substanz IVa; e Substanz VIIIa
 f 2-Methyl-o-chinolacetat

An den erhaltenen Verbindungen Ia, IIa, IIIa und der schon früher erhaltenen IVa¹ haben wir eine Reihe von Reaktionen durchgeführt, von welchen hier

- a) die Einwirkung von wäßriger Alkalihydroxydlösung,
- b) die Dienon-Phenolumlagerung² und
- c) die Reaktion mit Cyanidion³

beschrieben werden soll, weil vor allem bei a) und teilweise auch bei c) die Umsetzung einen bisher nicht beobachteten Verlauf nahm.

Zu a): Bei den bisher untersuchten o-Chinolacetaten wurde entweder eine unter Umständen von einer Acyloinumlagerung begleitete Verseifung ohne oder mit einer folgenden *Diels-Alder*-Dimerisierung beobachtet⁴. Als

² Z. B.: H. Budzikiewicz, W. Metlesics und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 117 (1960).

³ A. Siegel, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 228 (1957).

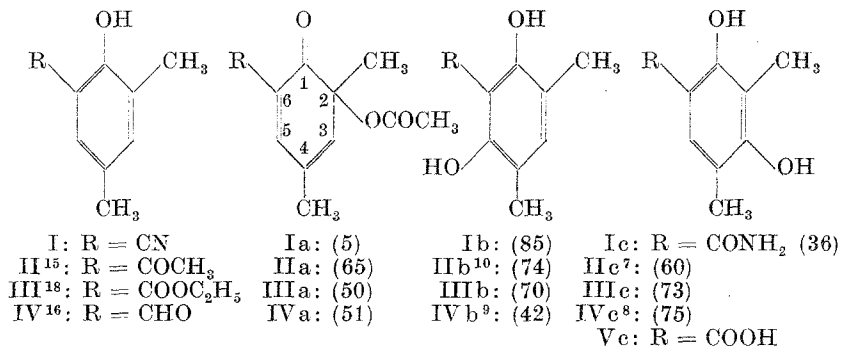
⁴ H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

dritte Reaktion beobachteten wir eine hydrolytische Spaltung des o-Chinolringes mit nachfolgenden weiteren Reaktionen⁵.

Bei den o-Chinolacetaten Ia—IVa konnten wir aber in wäßriger 1 n-Natriumhydroxydlösung nucleophile Addition des OH-Ions an das

Formelübersicht

(Die in Klammern stehenden Zahlen geben die Ausbeuten in Prozent d. Th. an)



C-Atom 5 unter Bildung der Resorcinderivate Ib—IVb beobachten. Die Ausbeuten sind, wie aus der Tabelle hervorgeht, sehr gut.

Leider verläuft die Reaktion bei o-Benzochinolacetaten vom Typ IIa und IIIa, bei welchen aber das C-Atom 4 nicht durch eine Methylgruppe

⁵ A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony und P. Klezl, Tetrahedron 4, 49 (1958).

substituiert ist, nicht glatt. Diese Chinolacetate lösen sich in der wäßrigen Lauge viel langsamer auf, und es tritt Dunkelfärbung und Verharzung ein. Bei gleicher Aufarbeitung wurden nur Spuren von destillierbaren Stoffen erhalten, die wir aber noch nicht näher untersucht haben.

Daß bei den Chinolacetaten Ia—IVa die Addition eintritt, muß mit der durch die Substituenten R bedingten Änderung (Verringerung) der Elektronendichte an dem Reaktionsort (C5 des Chinolacetates) zusammenhängen. Die Geschwindigkeit der OH-Ionenaddition kann so denen der anderen möglichen Reaktionen den Rang ablaufen.

Über die Gründe, warum es bei dem am C-Atom 4 nicht substituierten Chinolacetaten nur zur Bildung undefinierbarer Produkte kommt, können wir nicht einmal Vermutungen anstellen. Dieses Verhalten ist wieder als Beispiel für die vielfältige Beeinflußbarkeit der Reaktionen der Chinolacetate zu werten.

Zu b): Von den genannten Verbindungen Ia—IVa aus sind die zu Ib—IVb isomeren Resoreinderivate Ic—IVc (in Form ihrer Acetylverbindungen) durch die mit Borfluorid katalysierte Dienon-Phenolumlagerung zugänglich. Diese Reaktion bietet nichts Besonderes. Erwähnenswert ist der experimentelle Befund, daß neben den sonst allein erhaltenen Diacetaten bei IIIa auch das Monoacetat mit der freien OH-Gruppe in Nachbarstellung zur Gruppe R entsteht, auch wenn man mit Essigsäureanhydrid arbeitet.

An dieser Stelle soll auch die Konstitution des in einer früheren Arbeit¹ (S. 2844 und 2849) beschriebenen Dienon-Phenolumlagerungsproduktes von 2-Acetoxy-2-methyl-6-carbäthoxy-cyclohexadienon berichtigt werden: Nach Verseifung und Methylierung des Umlagerungsproduktes wurde eine Substanz erhalten, deren Analyse für eine Dimethoxy-methylbenzoesäure sprach und der die Struktur XIIIa' zugeschrieben wurde¹. Daher wurde dem Dienon-Phenolumlagerungsprodukt die Konstitution XIIIa zugeteilt¹. Bei weiteren Untersuchungen von XIIIa' mußte nun festgestellt werden, daß das Analysenergebnis irreführend war und es sich bei XIIIa' um die 2-Hydroxy-3-methyl-4-methoxybenzoesäure⁶ vom Schmp. 220—225° (u. Zers.) handelt, die mit CH₂N₂ in ihren Methylester⁶ (Schmp. 70—73°) übergeführt wurde. Die Konstitution der 2-Hydroxy-3-methyl-4-methoxybenzoesäure wurde gesichert durch Methylierung einer authent. 2,4-Dihydroxy-3-methylbenzoesäure, die, unter gleichen Bedingungen durchgeführt, ein identisches Produkt lieferte. Die Dienon-Phenolumlagerung von 2-Acetoxy-2-methyl-6-carbäthoxy-cyclohexadienon verläuft also auch normal und das Umlagerungsprodukt besitzt die Formel XIII der zit. Arbeit¹.

Zu c): Während sich bei der OH-Addition an die hier beschriebenen o-Chinolacetate kein von der Natur der Reste R abhängiger Unterschied zeigt, ist dies bei der CN-Ionen-Addition der Fall. Die nicht in der Stellung 5 substituierten o-Chinolacetate addieren CN-Ion in der Stellung 5

⁶ R. C. Shah und M. C. Laiwalla, J. chem. Soc. [London] 1938, 1829.

unter Bildung von substituierten *m*-Hydroxybenzonnitrilen³. Die Chinolacetate IIa, IIIa und IVa lieferten bei der Einwirkung von NaCN in methanolischer Lösung ebenfalls die erwarteten Hydroxynitrile II d, III d und IV d in guter Ausbeute. Ein Unterschied gegenüber den nur methylsubstituierten Chinolacetaten besteht aber sicherlich hinsichtlich der Geschwindigkeit der Addition. IIa, IIIa und IVa reagierten schon bei Raumtemperatur sofort mit CN-Ion. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ergab aber Ia nicht das erwartete Hydroxybenzonnitril, sondern die Verbindung VI. Es wird also Methoxydion bevorzugt addiert. Durch Wechsel des Lösungsmittels läßt sich aus Ia aber auch VII erhalten. In Dimethylformamid gelingt die Addition von CN-Ion und man erhält VII.

Die Konstitution der hier beschriebenen Verbindungen wurde in allen Fällen bewiesen. Ic und IIIc ließen sich auf Vc zurückführen, IIc⁷ und IVc⁸ wurden mit authent. Literaturpräparaten verglichen. Die durch OH-Addition erhaltenen Verbindungen Ib und III b wurden auf die konstitutionell gesicherte Verbindung IV b⁹ zurückgeführt, II b wurde mit einem authent. Präparat verglichen¹⁰. VI wurde durch Methylierung in den Dimethyläther von Ib, III d in das entsprechende Phthalsäureanhydrid, das mit dem aus VII erhaltenen Anhydrid identisch war, und IV d in VII übergeführt.

Experimenteller Teil

a) Oxydation der Phenole mit Bleitetraacetat

Allgemeines

Die Oxydation der Phenole I—IV zu den entsprechenden Chinolacetaten Ia—IVa wurde zum Teil nach der Eisessigmethode, teils mit Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt, und zwar nach der in der früheren Arbeit¹ angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. Das dabei als bald kristallisierendes Öl erhaltene rohe Chinolacetat wurde auf Ton abgepreßt, bei Raumtemp. in Äther gelöst und die äther. Lösung auf — 60° abgekühlt.

Darstellung und Isolierung der Reaktionsprodukte

2,4-Dimethyl-6-cyan-2-acetoxy-cyclohexadienon (Ia): 4,5 g I in 50 ml Eisessig wurden mit 50 g Pb(OAc)₄ (PbTA) in 50 ml Eisessig 4 Stdn. auf 60 bis 65° erwärmt. Nach der weiteren Aufarbeitung (allgemeine Arbeitsvorschrift) wurde bei der Destillation (110—130°/0,1 Torr) 1 g eines orangefarbenen Öles erhalten, welches bald kristallisierte. Die weitere Reinigung bis zur Schmelzpunktskonstanz ist sehr verlustreich. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äther

⁷ D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4240 (1948).

⁸ A. Bauer-Benedikt und H. Punzengruber, Mh. Chem. **81**, 772 (1950).

⁹ A. Robertson und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2202.

¹⁰ D. J. Cram und F. W. Cranz, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 600 (1950).

lieferte Ia in Form blaßgelber Kristalle. Schmp. 102—104°; Ausb. 0,35 g (5% d. Th.).

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205,2). Ber. C 64,38, H 5,40. Gef. C 64,62, H 5,14.

Für die meisten Umsetzungen (z. B. Dienon-Phenolumlagerung) kann jedoch das durch einmaliges Umkristallisieren erhaltene Ia vom Schmp. 81 bis 100° (Ausb. 10% d. Th.) verwendet werden, dessen Absorptionsspektrum im Ultraviolett fast deckungsgleich mit dem des Ia vom Schmp. 102—104° ist.

2,4-Dimethyl-6-acetyl-2-acetoxy-cyclohexadienon (IIa): 4 g II in 60 ml $CHCl_3$ wurden mit 40 g PbTA in 80 ml $CHCl_3$ 3,5 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Bei der üblichen Aufarbeitung destillierte bei 115—135°/0,1 Torr ein sofort kristallisierendes gelbes Öl. Umkristallisieren aus Äther lieferte IIa vom Schmp. 78—80°. Ausb. 3,45 g (65% d. Th.).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222,2). Ber. C 64,85, H 6,35. Gef. C 64,62, H 6,44.

Bei der *Oxydation* von II in *Eisessig* wurde IIa nur in einer Ausbeute von 10% erhalten.

2,4-Dimethyl-6-carbäthoxy-2-acetoxy-cyclohexadienon (IIIa): 5,2 g III in 50 ml *Eisessig* wurden mit 55 g PbTA in 55 ml *Eisessig* 4 Stdn. auf 60—65° erhitzt. Destillation (120—140°/0,01 Torr) lieferte ein gelbes, sofort kristallisierendes Öl. Umkristallisieren aus Äther ergab IIIa vom Schmp. 113—117°; Ausb. 3,4 g (50% d. Th.).

$C_{13}H_{16}O_5$ (252,2). Ber. C 61,89, H 6,39. Gef. C 61,84, H 6,43.

2,4-Dimethyl-6-formyl-2-acetoxy-cyclohexadienon (IVa): Die Darstellung von IVa wurde schon früher¹ beschrieben. Hier sei jedoch noch eine etwas abgeänderte Arbeitsvorschrift angeführt, die für die *Oxydation* größerer Mengen geeigneter ist und vor allem zu höheren Ausbeuten an reinem IVa führt: Zu einer Suspension von 120 g PbTA in 120 ml $CHCl_3$ wurde unter Rühren eine Lösung von 20 g IV in 50 ml $CHCl_3$ zugetropft, die Temperatur zwischen 20 und 30° gehalten und nach beendeter Zugabe weitere 1,5 Stdn. bei 20—30° gerührt. Nun fügten wir zur Reaktionsmischung 200 ml H_2O zu, zentrifugierten den Niederschlag ab und schüttelten die Chloroformphase mit einer wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung gut durch. Der nach dem Abdestillieren des $CHCl_3$ bei 12 Torr erhaltene, kristallisierte Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Äther IVa. Schmp.: 110—114°, Ausbeute: 14 g = 51% d. Th.

2,4-Dimethyl-5-cyan-2-acetoxy-cyclohexadienon (VIIIa): Die Darstellung erfolgte nach der sogenannten „Pastenmethode“¹¹, die besonders bei der *Oxydation* größerer Phenolmengen vorteilhaft ist: Eine Lösung von 41 g VIII in 410 ml *Eisessig* wurde unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. zu einer Paste aus 220 g PbTA und 70 ml *Eisessig* zugetropft und dabei die Temp. bei 18 bis 22° gehalten. Nach Abfiltrieren der durch Digerieren der Reaktionsmischung mit viel Äther ausgeschiedenen Bleisalze wurden die Lösungsmittel (Äther, *Eisessig*) bei 12 Torr abdestilliert. Destillation des Abdampfrückstandes bei 90—110°/0,01 Torr lieferte ein nach dem Animpfen bald kristallisierendes, gelbes Öl. Umkristallisieren aus Diisopropyläther ergab VIIIa vom Schmp. 76—77°. Ausb. 12,5 g (23% d. Th.).

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205,2). Ber. C 64,38, H 5,40. Gef. C 63,84, H 5,13.

¹¹ W. Meitesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1073 (1957).

b) Einwirkung von wässrigem Alkalihydroxyd auf Ia—IVa

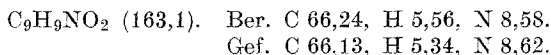
Allgemeine Arbeitsmethode

Ca. 0,1 g Chinolacetat lösten sich in 12—15 ml 1 n NaOH rasch auf. In die alkal. Lösung wurde bis zur neutralen Reaktion ($\text{pH} = 7$) CO_2 eingeleitet. Die nach der Extraktion mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende, meist schon sehr reine Substanz wurde im Hochvak. sublimiert und aus Petroläther umkristallisiert.

Bei der NaOH-Einwirkung auf IIa wurde der Laugeverbrauch quantitativ bestimmt: 1 mMol IIa (222 mg) verbrauchten 1,97 ml 1 n NaOH = 1,97 mMol NaOH.

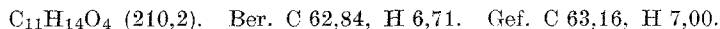
Spezielles

170 mg Ia wurden in 15 ml 1 n NaOH gelöst. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir nach der Sublimation (120—140°/0,1 Torr) Ib in Form weißer Kristalle. Schmp. 170—173°, Ausb. 116 mg (85% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Petroläther und nochmaliger Sublimation: Schmp. 173—175°.



213 mg IIa wurden in 25 ml 1 n NaOH gelöst. Sublimation bei 0,01 Torr lieferte (nach einigen blaßgelben Kristallen als Vorlauf bei 40°) bei 80—100° gelbe Kristalle. Ausb. 123 mg (74% d. Th.). Nach Umkristallisieren erhielt man IIb vom Schmp. 139—140°. Der Mischschmp. von IIb mit einem auf anderem Wege hergestellten authent. Vergleichspräparat⁹ zeigte keine Depression.

100 mg IIIa wurden in 15 ml 1 n NaOH gelöst. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte bei 70—90°/0,01 Torr ein farbloses Öl, das sofort kristallisierte (Schmp. 60—66°). Ausb. 57 mg (70% d. Th.). Umkristallisieren aus Petroläther lieferte IIIb vom Schmp. 65—67°.



0,5 g IVa wurden in 75 ml 0,25 n NaOH gelöst, 5 Min. stehen gelassen und bis zur Neutralisation ($\text{pH} 7$) CO_2 eingeleitet. Nach Absaugen der dabei ausgefallenen gelben Kristalle (Schmp. 148—154°, Ausb. 171 mg [42% d. Th.]) und Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man IVb vom Schmp. 153—155°, das im Gemisch mit einem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat⁹ ohne Depression schmolz.

Weitere Umsetzungen

Überführung von IVb in Ib: Eine alkohol. Lösung von 130 mg IVb versetzte man mit einer konz. wässrigen Lösung eines äquimolekularen Gemisches von $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und Na_2CO_3 . Nach 48stdg. Stehen wurde der Alkohol bei 12 Torr abdestilliert und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt (Oxim von IVb, 90 mg). Das Oxim wurde auf bekannte Weise in das Nitril übergeführt, das mit Ib identisch war.

Methylierung von IIIb mit Dimethylsulfat: Zu einer Lösung von 200 mg IIIb in 10 ml Methanol wurden abwechselnd 10 ml 20proz. wässrige KOH und 4 ml Dimethylsulfat zugetropft, so daß die Mischung ungefähr neutral blieb. Dann setzte man noch 15 ml 20proz. KOH zu und erhitzte 1 Stde. zum Sieden. Nach normaler Aufarbeitung (Ansäuern und Ausäthern) de-

stillierte bei 90—100°/0,1 Torr ein farbloses Öl, welches bald kristallisierte. Umlösen aus Petroläther lieferte weiße Kristalle vom Schmp. 77—79° (IIIb' = 2,6-Dimethoxy-3,5-dimethylbenzoesäure).

$C_{11}H_{14}O_4$ (210,2). Ber. CH_3O 29,52. Gef. CH_3O 29,07.

Methylierung von Ib mit Dimethylsulfat: Die Methylierung erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie bei IIIb. Sublimation bei 60—80°/0,1 Torr und Umkristallisieren aus wenig Benzol lieferte weiße Kristalle vom Schmp. 89—91° (Ib' = 2,6-Dimethoxy-3,5-dimethylbenzonitril).

$C_{11}H_{13}NO_2$ (192,2). Ber. CH_3O 32,46. Gef. CH_3O 31,82.

Überführung von Ib' in IIIb': Ib' wurde analog einer von Mauthner¹² für das 2,6-Dimethoxybenzonitril angegebenen Methode durch 60stdg. Kochen mit 50proz. KOH verseift. Nach der Nachmethylierung des Verseifungsproduktes (es trat bei der Verseifung teilweise Entmethylierung ein) mit Dimethylsulfat nach bekannter Methode, Destillation bei 90—100°/0,1 Torr und Umkristallisieren des bald erstarrenden Öles aus Petroläther erhielt man weiße Kristalle, die identisch waren mit IIIb' (Mischschmp.).

c) Dienon-Phenolumlagerungen²

Allgemeine Arbeitsmethode

0,1 g Chinolacetat wurden in 2 ml Acetanhydrid gelöst und mit 3—4 Tropfen 60proz. BF_3 in Methyläther versetzt. Nach 12 Stdn. wurde in 50 ml Wasser gegossen und das nach weiteren 5—12 Stdn. meist in Form weißer Kristalle abgeschiedene rohe Reaktionsprodukt umkristallisiert.

Spezielles

60 mg Ia lieferten nach Umkristallisieren des teils in Form weißer Kristalle, teils harzartig abgeschiedenen rohen Reaktionsproduktes aus Äthanol weiße Kristalle vom Schmp. 215—218° (*Diacetat von Ic*). Ausb. 28 mg (36% d. Th.).

$C_{13}H_{15}NO_5$ (265,2). Ber. C 58,86, H 5,70, N 5,28.
Gef. C 59,06, H 5,48, N 5,57.

Unter den Bedingungen der Dienon-Phenolumlagerung trat hier neben der eigentlichen Umlagerung auch Überführung der CN-Gruppe in das entsprechende Säureamid ein. Bei einem Kontrollversuch konnte aus Benzonitril unter den gleichen Bedingungen Benzamid erhalten werden.

Das *Diacetat* von Ic wurde durch alkalische Verseifung, Methylierung mit Dimethylsulfat und anschließendes Kochen mit 30proz. KOH in die entsprechende Dimethoxysäure übergeführt, die mit dem weiter unten beschriebenen Dimethyläther von Vc identisch war (Mischschmp.).

Das aus 0,4 g IIa erhaltene kristallisierte Rohprodukt wurde in Äther gelöst. Nach Abfiltrieren eines geringen ätherunlöslichen Rückstandes, Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren aus Methanol wurde das *Diacetat* von IIc⁷ erhalten. Weiße Nadeln, Schmp. 96—98°. Ausb. 285 mg (60% d. Th.).

Durch 1stdg. Kochen des Diacetates von IIc mit 10proz. NaOH konnte IIc vom Schmp. 179—181° erhalten werden.

¹² F. Mauthner, J. prakt. Chem. [2] **121**, 262 (1929).

IIc schmolz im Gemisch mit einem auf anderem Wege erhaltenen Vergleichspräparat⁷ ohne Depression.

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat und anschließenden Haloformabbau mit NaJO wurde IIc in den *Dimethyläther* von Vc vom Schmp. 112—114° übergeführt.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210,2) Ber. C 62,84, H 6,71. Gef. C 62,56, H 6,70.

Aus 1,0 g IIIa wurde durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Petroläther das *Diacetat* von IIIc erhalten. Weiße Kristalle, Schmp. 79—81°. Ausb. 650 mg (55% d. Th.). Aus der eingedampften Mutterlauge konnten durch Nachacetylierung mit Acetanhydrid—Pyridin weitere 210 mg des Diacetates von IIIc erhalten werden, so daß sich die Gesamtausbeute auf 73% erhöhte.

$C_{15}H_{18}O_6$ (294,2). Ber. C 61,21, H 6,17. Gef. C 61,20, H 6,29.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde das Diacetat von IIIc durch 5stdg. Kochen mit 10proz. NaOH verseift. Nach der Aufarbeitung konnte, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute, die entsprechende Säure, die mit Vc identisch war, erhalten werden. (Die Hauptmenge des Diacetates von IIIc dürfte nur bis IIIc verseift worden sein.)

Vc wurde (in Analogie zur Darstellung der β -Resorcylsäure aus Resorcin¹³) durch Carboxylierung von 2,4-Dimethylresorcin dargestellt. Nach Sublimation (100—120°/0,01 Torr) schmolz Vc bei 220—224° (u. Zers.).

$C_9H_{10}O_4$. Ber. Äquiv.-Gew. 182,15. Gef. Äquiv.-Gew. 182,23.

Bei der schon in der früheren Arbeit¹ beschriebenen Dienon-Phenolumlagerung von IVa wurde als Reaktionsprodukt ein farbloses Öl isoliert. Nun konnte das Umlagerungsprodukt kristallisiert erhalten werden: Aus 0,7 g IVa konnte nach der üblichen Aufarbeitungsmethode und Umkristallisieren des schon sehr reinen Rohproduktes (1,1 g, Schmp. 102—110°) aus Petroläther—Äther das *Acylal des Diacetates* von IVc vom Schmp. 110—112° erhalten werden. Ausb. 0,9 g (75% d. Th.).

$C_{17}H_{20}O_8$ (352,3). Ber. C 57,95, H 5,72. Gef. C 57,97, H 5,81.

Das Acylal wurde 4 Stdn. mit methanol. H_2SO_4 gekocht. Nach Abdestillieren des CH_3OH bei 12 Torr und Umkristallisieren der ausgefallenen Kristalle aus Äthanol—Wasser wurde IVc vom Schmp. 183—184° erhalten, das im Gemisch mit einem authent. Vergleichspräparat⁸ ohne Depression schmolz.

d) Einwirkung von NaCN³

Allgemeine Arbeitsmethode

Eine Suspension von ca. 0,1—0,2 g NaCN in 15—20 ml absol. Methanol wurde zu einer Lösung von 0,1 g Chinolacetat in 6—10 ml absol. Methanol zugegeben. Bei Ia und IIIa wurde die Mischung 4—10 Stdn. gekocht, bei IIa und IVa arbeiteten wir nach kurzem Stehen bei 20° (5 Min.) sofort auf. Weiters wurde folgend verfahren: Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung und Einleiten von CO_2 bis pH = 7, Ätherextraktion oder Absaugen der ausgefallenen Kristalle und nachfolgende Sublimation im Hochvakuum.

¹³ D. K. Hale, A. R. Hawdon, J. I. Jones und D. I. Packham, J. chem. Soc. [London] 1952, 3505.

Spezielles

Aus 100 mg Ia wurde nach der allgemeinen Arbeitsmethode durch Umkristallisieren des Sublimates (130—140°/0,2 Torr) aus Petroläther—Äther VI vom Schmp. 136—137° erhalten. Ausb. 70 mg (81% d. Th.).

$C_{10}H_{11}NO_2$ (177,2). Ber. N 7,91. Gef. N 8,01.

Bei der Einwirkung einer 1 m Natriummethoxydlösung in absol. Methanol auf Ia wurde ebenfalls VI in 70proz. Ausb. erhalten. (Die Lösung von Ia in absol. Methanol wurde mit einem Überschuß einer 1 m Methoxydlösung versetzt. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt, CO_2 bis pH = 7 eingeleitet, mit Äther ausgeschüttelt und im Hochvak. sublimiert.)

Zur *Konstitutionsermittlung* wurde VI durch Methylierung mit Dimethylsulfat in Ib' übergeführt.

Einwirkung von NaCN auf Ia in Dimethylformamid lieferte das *Dinitril* VII. Dazu wurde eine Mischung von 50 mg Ia, 70 mg NaCN und 15 ml absol. Dimethylformamid 5 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisieren des Sublimates (120—140°/0,01 Torr) aus Essigester erhielt man VII; Schmp. 231—233°. Ausb. 22 mg (53% d. Th.).

$C_{10}H_8N_2O$ (172,1). Ber. N 16,27. Gef. N 16,57.

Durch 6stdg. Kochen von VII mit 50proz. wässriger KOH konnte die 3-Hydroxy-4,6-dimethyl-o-phthalsäure (VII', Schmp. 165° unter sofortiger Bildung des Anhydrides vom Schmp. 174—176°) und durch Erhitzen dieser Säure über ihren Schmp. oder durch Sublimation der Säure deren Anhydrid erhalten werden.

Ein *Vergleichspräparat* für VII wurde durch eine der Synthese des Dinitrils der 3-Hydroxy-4-methyl-o-phthalsäure¹⁴ analoge, vom 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat ausgehende Vergleichssynthese dargestellt. Der Mischschmp. von VII mit der Vergleichssubstanz zeigte keine Depression.

0,2 g IIa in 15 ml absol. Methanol versetzte man mit 0,2 g NaCN in 20 ml Methanol, ließ 5 Min. bei Raumtemp. stehen und arbeitete normal auf. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und bei 0,001 Torr destilliert. Bei 70—80° destillierte II d als sofort kristallisierendes Öl (Ausb. 120 mg [70% d. Th.], Schmp. 70—72°), bei 110—120° dann noch wenig eines nicht näher untersuchten weißen Sublimats. Für die Analyse wurde II d aus Petroläther umkristallisiert und sublimiert.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189,2). Ber. N 7,40. Gef. N 7,49.

Aus 0,5 g IIIa wurde III d vom Schmp. 137—139° erhalten. Ausb. 0,31 g (72% d. Th.).

$C_{12}H_{13}NO_3$ (219,2). Ber. N 6,39. Gef. N 6,89.

Zur *Konstitutionsermittlung* führten wir III d durch 6 stdg. Kochen mit 50proz. wässriger KOH in die entsprechende Phthalsäure bzw. deren Anhydrid über, die identisch waren mit VII' bzw. dem Anhydrid von VII' (Mischschmp.).

200 mg IVa lieferten nach der Sublimation und Umkristallisieren aus Petroläther IV d vom Schmp. 92—95°. Ausb. 51 mg (30% d. Th.).

$C_{10}H_9NO_2$ (175,2). Ber. N 8,00. Gef. N 8,00.

¹⁴ E. Zbiral, Mh. Chem. **91**, 282 (1960).

Zur Konstitutionsbestimmung wurde IV über das Oxim (wir verfahren wie bei der Überführung von IVb in Ib) durch anschließende Wasserabspaltung in VII übergeführt.

e) Darstellung der Phenole I—IV und VIII:

In allen Fällen war 2,4-Dimethylphenol das Ausgangsmaterial. II¹⁵ wurde durch *Fries*-Umlagerung, IV¹⁶ durch Formylierung nach *Duff*¹⁷ dargestellt. I erhielten wir aus IV über das Oxim und III¹⁸ durch direktes Carbonisieren von 2,4-Dimethylphenol nach der Methode von *Marasse*¹⁹ und Verestern der erhaltenen Säure. VIII wurde durch CN-Addition³ an das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat erhalten.

Die Mikroanalysen (C, H und N) wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Wien sowie von Herrn *H. Bieler* im Organisch-Chemischen Institut durchgeführt.

¹⁵ *K. v. Auwers, H. Bundesmann und F. Wieners, Ann. Chem.* **447**, 180 (1926).

¹⁶ *O. Anselmino, Ber. dtsch. chem. Ges.* **35**, 4108 (1902).

¹⁷ *J. C. Duff, J. chem. Soc. [London]* **1941**, 547.

¹⁸ *W. R. Nummy und P. S. Tarbell, J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1500 (1951).

¹⁹ *S. Marasse, D. R. P.* 73 279; *Friedlaenders Fortschr. Teerf.* **3**, 821 (1893); **4**, 152 (1894).