

Reaktion von Chinolacetaten mit Dimethylsulfoxyd

Darstellung alkylierter m-Hydroxybenzaldehyde und m-Hydroxyphenylketone

Von

J. Leitich und F. Wessely

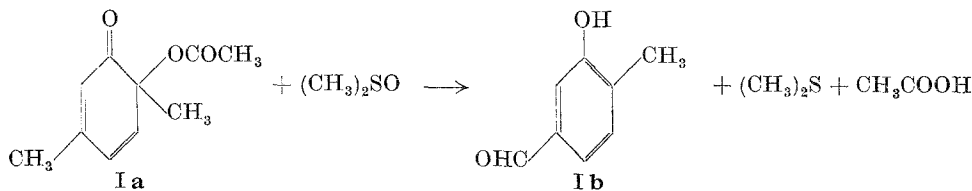
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 2. Dezember 1963)

Durch Einwirkung von Dimethylsulfoxyd auf 5-Methyl-o-chinolacetate (darzustellen aus geeignet alkylierten Phenolen mit Bleitetraacetat) sind m-Hydroxybenzaldehyde darstellbar. Ist die 5-Methylgruppe durch einen primären Alkylrest ersetzt, erhält man analog Ketone¹. Die Reaktion ist auch auf p-Chinolacetate übertragbar.

Nachdem in der voranstehenden Arbeit² das unterschiedliche Verhalten von o-Chinolacetaten³ mit freier und solchen mit alkylierter Stellung 5 gegenüber Basen festgestellt worden war, wird hier gezeigt, daß ein solcher Unterschied auch im Verhalten gegenüber Dimethylsulfoxyd (DMSO) besteht.

Während o-Chinolacetate mit freier Stellung 5, wie 2-Methyl-, 2,4-Dimethyl- oder 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat, beim Erwärmen ihrer Lösungen in DMSO auf 80° auch über Tage hin keine Veränderung zeigen — von geringfügiger Dimerisierung abgesehen —, wird 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat unter diesen Bedingungen umgewandelt. Es entsteht, von Nebenreaktionen abgesehen, nach der Reaktionsgleichung



¹ Vorläuf. Mitt.: *J. Leitich und F. Wessely*, Mh. Chem. **93**, 566 (1962).

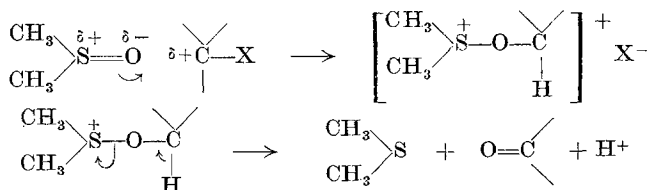
² *J. Leitich und F. Wessely*, Mh. Chem. **95**, 116 (1964).

³ Z. B.: *F. Wessely, E. Zbiral und J. Jörg*, Mh. Chem. **94**, 227 (1963) und vorhergehende Arbeiten.

3-Hydroxy-4-methyl-benzaldehyd neben Essigsäure und Dimethylthioäther, welcher aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Es tritt also durch das DMSO Oxydation ein. Die genauere Untersuchung zeigte, daß die Umsetzung durch Spuren Luftsauerstoff katalysiert wird, da sie unter mit Pyrogallol gereinigtem N_2 nicht abläuft; in diesem Fall wird das Chinolacetat auch nach verlängerter Einwirkungsdauer unverändert zurückerhalten. Hingegen genügt die im Gemisch im Gleichgewicht mit der Luft gelöste Menge Sauerstoff, die weit unterhalb der stöchiometrisch erforderlichen liegt, um die Bildung von **I b** zu erreichen. Zusatz von Antioxydantien, wie Hydrochinon und Ionol, verzögerte die Reaktion stark, was darauf hinweist, daß ein radikalischer Autoxydationschritt im Spiele ist. In Abwesenheit von Luftsauerstoff ist auch mit Radikalbildnern, wie Benzoylperoxyd oder Azoisobutyronitril bei 80° , keine Reaktion zu erzielen, und ebenso blieb sie aus, wenn in einem Gemisch aus gleichen Teilen DMSO und Äthanol gearbeitet wurde.

Eine andere Möglichkeit zur Katalyse der Reaktion wurde hingegen im Zusatz schwacher Basen gefunden. In diesem Fall ist der Luftsauerstoff völlig entbehrlich, und die Umsetzung verläuft unter mit Pyrogallol gereinigtem N_2 genauso wie an der Luft. Sie wird dann auch durch Radikalinhibitoren, wie Ionol, nicht beeinflusst, ist somit als rein ionisch anzusehen. Wirksame Basen sind $NaHCO_3$, wasserfr. Na-Acetat, Pyridin und Triäthylamin; die letztgenannte (und stärkste) verursacht sogar bei Raumtemperatur eine relativ rasche Bildung des Aldehyds. Während der detaillierte Mechanismus des radikalischen Verlaufs dahingestellt bleiben muß, sei der präparativ bedeutsamere ionische Verlauf kurz diskutiert:

Oxydationen mit DMSO, wobei dieses zum Thioäther reduziert wird, verlaufen stets in der Weise, daß ein stark elektrophiles Zentrum an den basischen Sauerstoff des Sulfoxyds addiert wird und das Addukt in Thioäther, Proton und eine Carbonylverbindung zerfällt⁴:

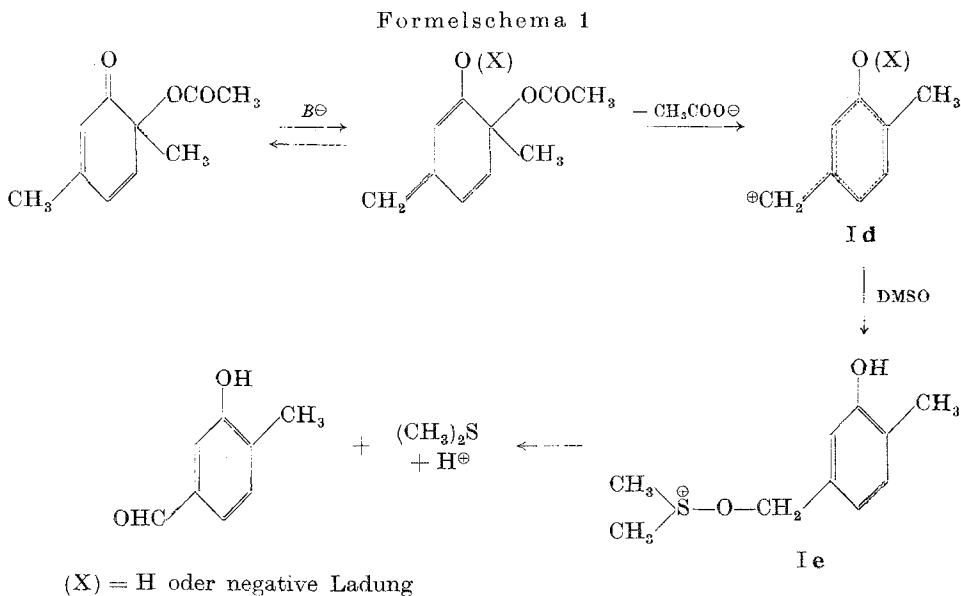


Beispiele hierfür sind die Oxydationen von Alkyltosylaten⁵, α -Carbonyl- oder α -(p-Nitrophenyl)-alkylhalogeniden⁵ sowie Epoxyden in Gegen-

⁴ I. M. Hunsberger und J. M. Tien, Chem. & Ind. 1959, 88.

⁵ N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand und W. M. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 79, 6562 (1957); N. Kornblum, W. J. Jones und G. J. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 81, 4113 (1959).

wart von BF_3 ⁶. Diesem Schema entsprechend, entsteht auch in unserem Fall eine Carbonylverbindung, und der Gesamtverlauf läßt sich am besten durch folgende Einzelschritte darstellen*:



Die Entstehung des Carbonium- bzw. Zwitter-ions I d aus dem Chinolacetat unter dem Einfluß von Basen ist bereits in der vorangehenden Arbeit² beschrieben worden; die basenkatalysierte DMSO-Oxydation von Chinolacetaten ist somit als ein Spezialfall der dort beschriebenen Reaktionen aufzufassen. Nach diesem Mechanismus ist auch die Reaktionsunfähigkeit der in Stellung 5 nicht alkylierten o-Chinolacetate im Gegensatz zu I a klar (Ausnahme: 3-alkylierte; siehe später).

Abgesehen vom Mechanismus, ließ jedoch der präparative Aspekt die Reaktion interessant erscheinen. Alkylsubstituierte m-Hydroxybenzaldehyde waren bislang wegen ihrer schwierigen Darstellbarkeit

* Die Endphase der Umsetzung (ab I d) muß, wie aus den soeben gemachten allgemeinen Feststellungen über DMSO-Oxydationen hervorgeht, auch für die „radikalische“, luftsauerstoffkatalysierte die gleiche sein. Durch freie organische Radikale wird DMSO überhaupt nicht angegriffen⁷.

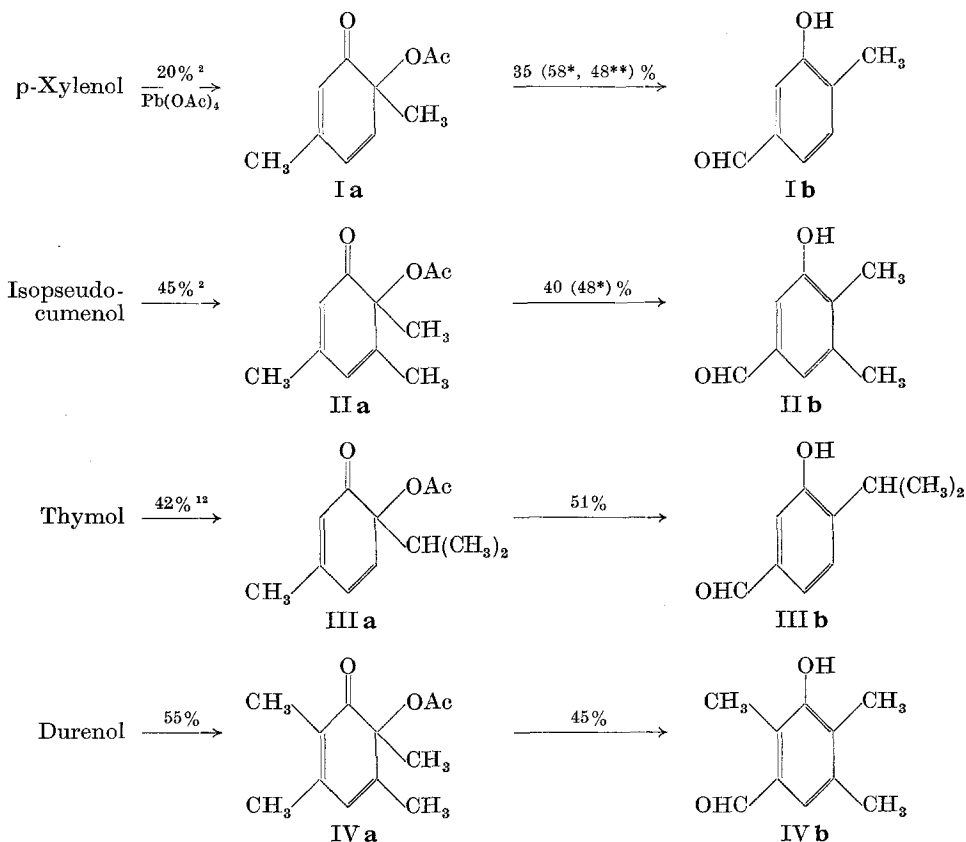
Ein Kontrollversuch mit dem zu I e analogen (unsubstituierten) Dimethylbenzyloxy-sulfonium-ion (dargestellt aus Benzyltosylat mit DMSO) ergab, daß dieses in DMSO-Lösung bereits bei 20° in Benzaldehyd und Thioäther zerfällt.

⁶ T. Cohen und T. Tsuji, J. Org. Chem. **26**, 1681 (1961).

⁷ G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4153, 4154, 4155 (1962).

ein Stiefkind der Aromatenchemie und sind nur in wenigen Beispielen in der Literatur beschrieben^{8, 9, 10}. Dies hatte uns bereits zur Auf-
findung einiger besserer Darstellungsmethoden für diese Verbindungen
veranlaßt, die in einer vorhergehenden Arbeit beschrieben sind¹¹.

Die hier beschriebene Reaktion stellt nun eine weitere Methode dar,
denn sie läßt sich auf beliebige Homologe von I a übertragen, so daß
auf diese Weise die verschiedensten alkylierten m-Hydroxy-benzaldehyde
in einfacher Weise zugänglich sind. Die nachstehende Aufstellung zeigt die
erhaltenen Ergebnisse (Methode der Wahl war Katalyse durch NaHCO₃):



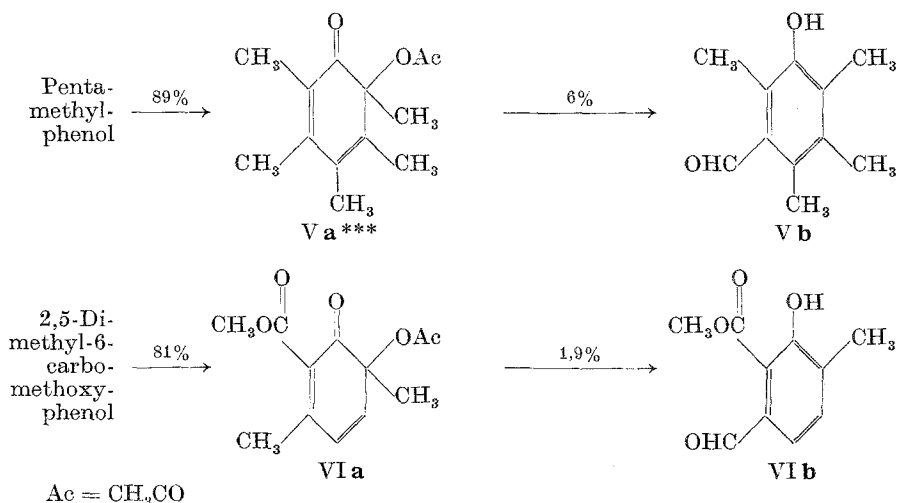
⁸ N. V. Sidgwick und E. N. Allot, J. Chem. Soc. [London] **123**, 2819 (1923).

⁹ H. Richtzenhain und W. Meyer-Delius, Chem. Ber. **81**, 81 (1948).

¹⁰ L. Bauer, A. J. Birch und A. J. Ryan, Austral. J. Chem. **8**, 534 (1955).

¹¹ V. Guth, J. Leitich, W. Specht und F. Wessely, Mh. Chem. **94**, 1262 (1963).

¹² F. Takacs, Dissert. Univ. Wien 1964.



Die Prozentzahlen bedeuten präparative Ausbeuten in % d. Th.; für die zweite Stufe (DMSO-Oxydation) sind die bei Anwendung der praktikabelsten Arbeitsmethodik erzielten, nicht die maximal erzielbaren, angegeben. Letztere, sofern sie von ersteren stark abweichen, in Klammer.

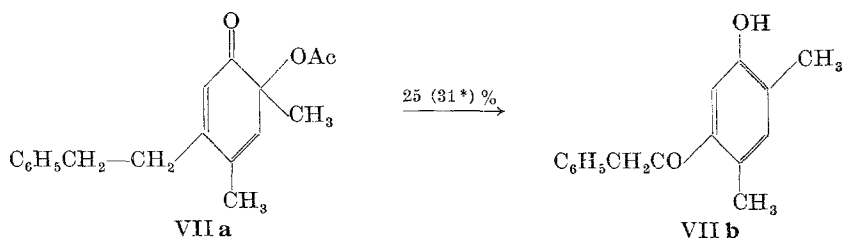
* Maximalausb. mit NaHCO₃-Katalyse.

** Maximalausb. mit Luftsauerstoff-Katalyse.

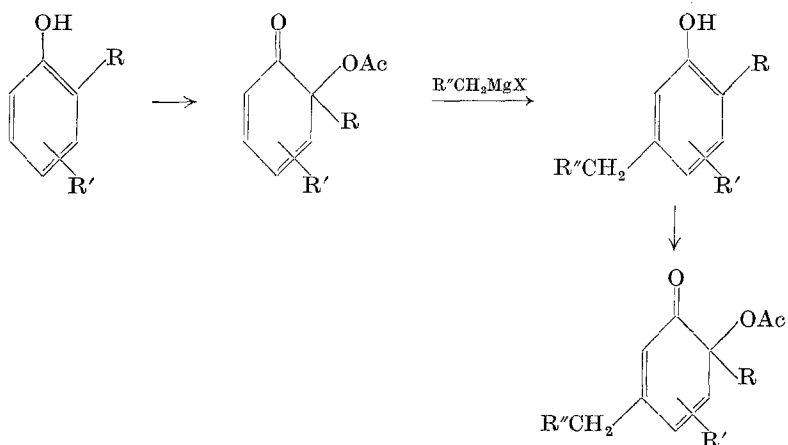
*** Im Gemisch mit dem p-Isomeren 7:3.

Die Methode läuft praktisch auf eine selektive Oxydation einer m-Methylgruppe in Phenolen zur Aldehydgruppe über zwei Stufen hinaus, i. e. Bleitetraacetat-oxydation des Phenols zum Chinolacetat³, gefolgt von DMSO-Oxydation. Von den dargestellten Aldehyden sind nur I b^{8, 11} und III b^{10, 11} bisher beschrieben. Sehr schlecht sind die Ausbeuten nur im Fall V, wo offenbar die sterische Hinderung durch zwei flankierende Gruppen eine Rolle spielt, und im Spezialfall VI. Als Nebenprodukte fielen bei den obigen Ansätzen die den Aldehyden entsprechenden Benzylalkohole an.

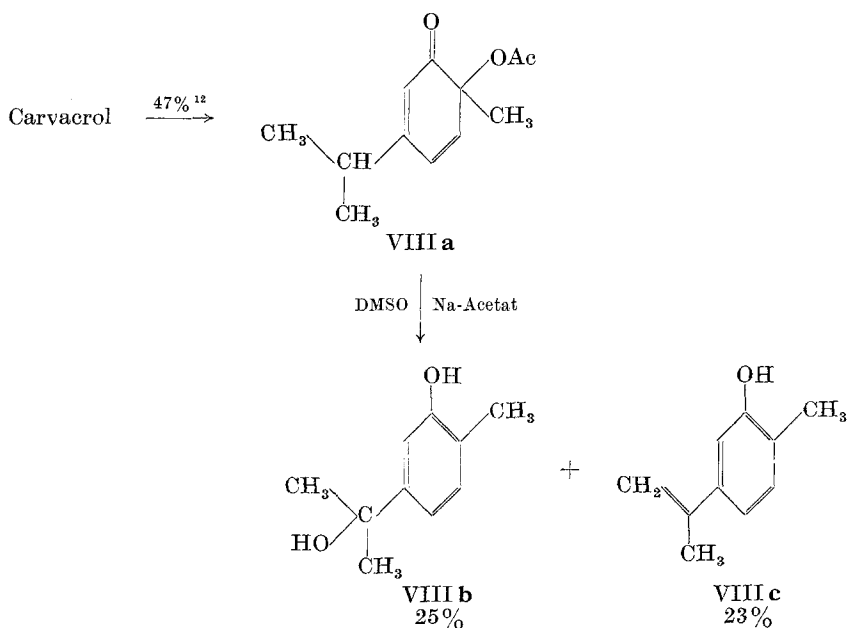
Ersetzt man die 5-Methylgruppe durch ein primäres Alkyl, so läßt sich die Methode zur Darstellung von Ketonen ausweiten:



Die hierzu benötigten *o*-Chinolacetate sind über die Umsetzung anderer *o*-Chinolacetate mit *Grignard*-Reagentien zugänglich¹³:



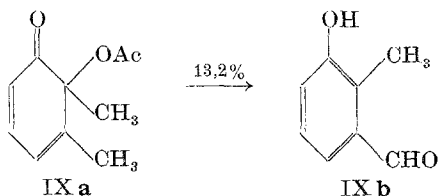
Befindet sich hingegen ein sekundäres Alkyl in Stellung 5, so kann keine Carbonylverbindung mehr gebildet werden; die entstehenden Produkte sind Benzylalkohol und Olefin (isoliert nach Versetzen des DMSO-Reaktionsgemisches mit Wasser):



¹³ O. Saiko, Dissert. Univ. Wien 1963.

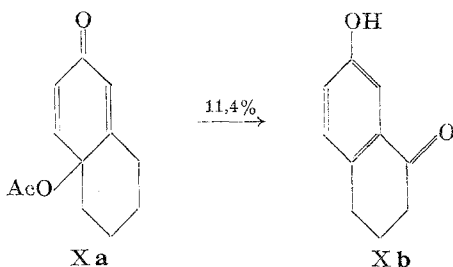
Diese Produkte entsprechen keiner Oxydation; es wird auch kein $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ bei der Reaktion entwickelt; die letzte Stufe des Umwandlungsablaufes nach Formelschema I ist hier unterbunden.

Der Fall **II a** \rightarrow **II b** sei näher betrachtet: Obwohl **II a** zwei Methylgruppen besitzt (in 3 und 5), die entsprechend dem Mechanismus oxydiert werden könnten, reagiert hiebei, in Übereinstimmung mit den in der vorangehenden Arbeit anlässlich der Baseneinwirkung auf **II a** gemachten Erfahrungen, praktisch ausschließlich die 5-Methylgruppe. Was geschieht aber, wenn nur eine 3-Methylgruppe vorhanden ist, wie im Fall des 2,3-Dimethyl-o-chinolacetats³ (**IX a**)? Dann reagiert tatsächlich auch die 3-Methylgruppe, und man erhält, wenn auch nach längerer Einwirkungs-dauer und in schlechteren Ausbeuten, ebenfalls einen m-Hydroxybenzaldehyd:



Die nicht weiter untersuchten Nebenprodukte enthalten in diesem Fall acetoxyhlältiges Material.

Weiterhin war es von Interesse zu entscheiden, ob die Reaktion auch auf p-Chinolacetate, gemäß einem analogen Mechanismus, übertragbar sei. Die experimentelle Prüfung am Tetralin-p-chinolacetat¹⁴ **X a** ergab auch hier ein positives Resultat:

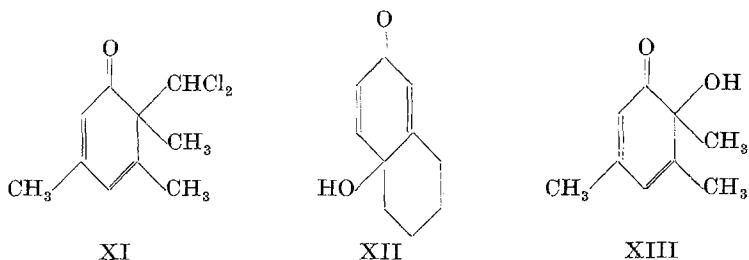


Wiederum war das nicht weiter untersuchte Nebenproduktgemisch acetoxyhlältig.

Schließlich war es interessant zu erfahren, wie der Ersatz der gut nucleofugen Acetatgruppe im Chinolacetat durch andere, schlechter austretende Reste sich auf die Reaktion auswirkt. Es erwies sich das 2,3,5-

¹⁴ S. Goodwin und B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. **79**, 179 (1957); E. Hecker und R. Lattrell, Ann. Chem. **662**, 48 (1963).

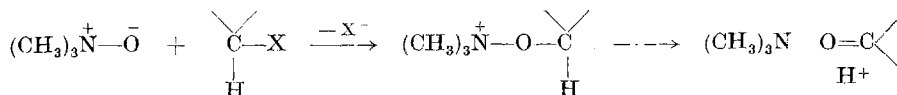
Trimethyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienon XI sowohl unter Luftsauerstoff- wie unter basischer Katalyse als völlig stabil; das Tetralin-p-chinol¹⁴ XII reagierte auch nach längerer Reaktionsdauer nur unter teilweiser Verharzung und wurde zum großen Teil zurückgewonnen, das o-Chinol¹⁵ XIII ebenso, verharzte jedoch nicht rascher.



Dies zeigt den bedeutsamen Einfluß des leichten Austritts der Acetatgruppe auf das Gelingen der Reaktion.

Ebensowenig war die Reaktion auf Chinone zu übertragen: Verschieden methylierte p-Chinone, selbst Durochinon, gaben in DMSO nur Harze und kleine Mengen der entsprechenden Hydrochinone. o-Chinone wurden nicht untersucht.

Die in der Literatur beschriebenen Oxydationen mit DMSO haben ihre, bei weitem ältere, Parallele in den Oxydationen mit Aminoxyden, die mechanistisch und umsatzmäßig ganz analog verlaufen¹⁶:



So gaben die Chinolacetate I a und II a mit Trimethylaminoxyd in CHCl_3 ebenfalls die Aldehyde I b und II b; die Ausbeuten waren jedoch schlechter und die Methode, zumindest in diesen beiden Fällen, nicht vorzuziehen.

Identifizierung und Konstitutionsbeweise der Produkte

I b: Der Aldehyd ist identisch mit dem aus 2-Methyl-5-cyan-phenol¹⁷ durch Reduktion nach *Stephen*¹¹ dargestellten (Mischschmelzprobe).

III b: Der Aldehyd ist identisch mit einem Präparat, welches aus 2-Isopropyl-o-chinolacetat durch Einwirkung von CN^- und Reduktion der hierbei entstandenen Verbindung nach *Backeberg* und *Staskun*¹⁸ erhalten wurde¹¹ (Mischschmelzprobe). Die Verbindung ist in der Literatur¹⁰ als

¹⁵ H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

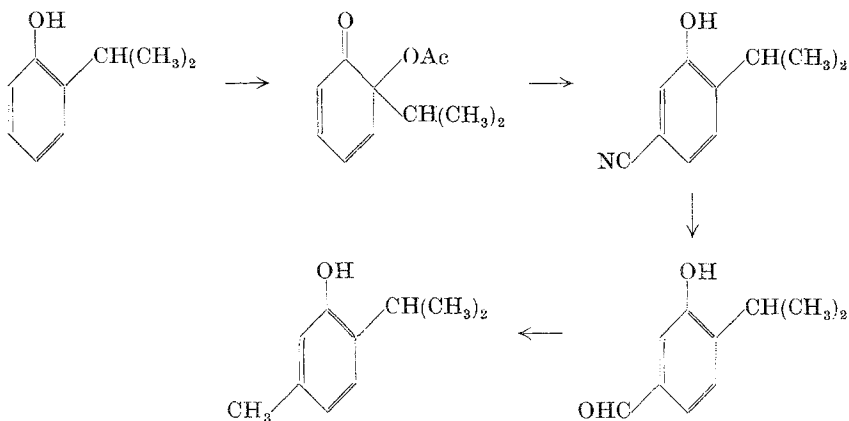
¹⁶ V. Franzen und S. Otto, Chem. Ber. **94**, 1360 (1961).

¹⁷ A. Siegel, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 228 (1957).

¹⁸ O. G. Backeberg und B. Staskun, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 3961.

Flüssigkeit beschrieben, wurde jedoch hier in Form von Kristallen mit Schmp. 55—58° erhalten.

Reduktion nach *Huang-Minlon* führt zu Thymol (Mischschmelzprobe).



II b: Ähnlich wie **III b:** Den Aldehyd führte man in das Oxim und dieses in das Nitril über, welches sich mit dem aus 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat (**IX a**) mit CN^- erhaltenen Produkt (2,3-Dimethyl-5-cyan-phenol) identisch erwies (Mischschmelzprobe), was als Konstitutionsbeweis beider Produkte angesehen werden kann.

IV b: Reduktion nach *Huang-Minlon* ergab Durenol (Mischschmelzprobe). Dies ließ neben der Struktur **IV b** noch die eines isomeren Trimethyl-o-hydroxybenzaldehyds offen. Dieser war jedoch bereits beschrieben¹⁹ und in Schmelzpunkt und Reaktionen von unserer Verbindung klar verschieden.

V b: Die Verbindung, die Phenol- und Aldehydeigenschaften aufwies und die berechneten Analysenwerte lieferte, war nicht identisch mit Tetramethyl-p-hydroxybenzaldehyd, dargestellt aus Durenol nach *Gattermann* (Mischschmelzprobe) und zeigte keine der charakteristischen Reaktionen aromatischer o-Hydroxy-carbonyl-Verbindungen. Da keine Umlagerungen anzunehmen waren, folgt hieraus die Struktur **V b**.

VI b: Zeigt Eigenschaften eines Phenols und eines Aldehyds. Die Struktur wurde daraufhin in Analogie zu den übrigen Fällen angenommen.

VII b: Die aus **VII a** gewonnene Verbindung ist identisch mit einer, die man aus 2,4-Dimethylanisol mit Phenylessigsäurechlorid nach *Friedel-Crafts* durch nachfolgende Entmethylierung erhalten hatte und die keine Eigenschaften einer aromatischen o-Hydroxy-carbonyl-Verbindung aufwies¹⁸ (Mischschmelzprobe).

VIII b: Die Verbindung, deren Analysenwerte auf die angegebene Formel stimmen, ist bei 20° mit Pd-Mohr allein nicht, in Gegenwart von *n*-HCl hingegen rasch unter Aufnahme von 1 Mol H_2 hydrierbar, wobei Carvacrol (identifiziert über das Phenylurethan, Mischschmelzprobe) entsteht. Dies zeigt das Vorliegen eines benzylständigen Hydroxyls. Da die Verbindung im Gegensatz zu o-Hydroxymethyl-phenol durch Anilin bei 180°

¹⁹ K. v. Auwers, H. Bundesmann und F. Wieners, Ann. Chem. **447**, 184 (1926).

überhaupt nicht verändert wird und in konz. H_2SO_4 keine rote Farbreaktion gibt²⁰, kommt die Struktur eines 2-Hydroxymethyl-5-isopropyl-phenols nicht in Frage, und es bleibt die Struktur VIII b. Durch Erwärmen mit wäbr. HCl entsteht das gleiche glasklare, thermoplastische und laugelösliche Polymerisat wie aus VIII c.

VIII c: Die Substanz liefert die berechneten Analysenwerte und zeigt positive Doppelbindungsreaktionen. Katalyt. Hydrierung bei 20° mit Pd-Mohr (ohne Säurezusatz) ergibt Carvacrol (identifiziert über das Phenylurethan, Mischschmelzprobe).

IX b: Reduktion nach *Huang-Minlon* gibt 2,3-Dimethylphenol; von dem in der Literatur beschriebenen 2-Methyl-6-hydroxy-benzaldehyd²¹ ist die Verbindung nach dem Schmp. verschieden und zeigt auch keine der charakteristischen Reaktionen von o-Hydroxy-carbonylverbindungen.

X b: Mischschmelzprobe mit einem authent. Präparat²².

Benzylalkohole, welche neben den Aldehyden entstehen, ließen sich alle, sofern isoliert, aus den zugehörigen Aldehyden mit LiAlH_4 darstellen (Mischschmelzprobe).

Bemerkungen zur präparativen Darstellung der Aldehyde

Die Chinolacetate I a und II a wurden zum Studium der günstigsten Darstellungsbedingungen für die Aldehyde herangezogen. Die besten Resultate brachte die NaHCO_3 -Katalyse. Diese Methodik behielten wir somit bei den Chinolacetaten I bis V und VII bei. Die Aufarbeitung führten wir, nachdem Umkristallisieren des Rohproduktes nicht zum Ziel führte, über die Bisulfit-Addukte aus, die wir gewöhnlich durch Umsetzung mit dem Doppelten der auf eingesetztes o-Chinolacetat berechneten Menge NaHSO_3 in konz. wäbr. Lösung erhielten. Nur bei den Chinolacetaten V, VII und X wurde die Reinigung mit dem *Girard*-P-Reagens durchgeführt. Die Aufarbeitungsmethodik mit NaHSO_3 war die am wenigsten aufwendige und so gewählt worden, daß sie sich auch ohne Schwierigkeit auf größere Ansätze übertragen lassen sollte. Sie erreicht dabei zwar nicht die maximal möglichen Aldehydausbeuten, doch lohnen die (mit Ausnahme des Falles I) geringen Differenzen einen Mehraufwand kaum. Zu den maximalen Ausbeuten gelangt man z. B., wenn man wiederholt mit großen Überschüssen NaHSO_3 -Lösung extrahiert, wobei das gewonnene Produkt dann allerdings meist unrein anfällt und eine Reinigung durch Umkristallisation die Ausbeuten wieder herabdrücken würde. Es zeigte sich, daß die Gewinnung der Bisulfit-Addukte zweckmäßig in den einzelnen Fällen jeweils etwas modifiziert, somit nicht nach einer einheitlichen Vorschrift, durchgeführt wird. Es mußte stets dafür gesorgt werden, daß die Aldehyde nach der Aufarbeitung durch NaHSO_3 oder *Girard*-Reagens sogleich rein anfielen, ohne daß noch oft umkristallisiert werden mußte; schlechte Schmelzpunkte, die meist durch mitgenommenen Benzylalkohol verursacht waren, erwiesen sich sonst als nur durch verlustreiches Umkristallisieren korrigierbar.

Es wurde versucht, die als Nebenprodukte anfallenden Benzylalkohole nachträglich zur Verbesserung der Aldehyd-Ausbeuten heranzuziehen,

²⁰ *Beilstein*, Hdb. Org. Chem. 4. Aufl., VI, 892.

²¹ *O. Anselmino*, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 395 (1917).

²² *J. v. Braun*, Ann. Chem. 451, 43 (1927).

indem man das Rohprodukt einer oxydativen Nachbehandlung unterwarf, deren Ziel die Oxydation der darin enthaltenen Alkohole zu den gewünschten Aldehyden war. Unsere Wahl fiel auf den CrO_3 -Pyridin-Komplex nach *Holum*²³, nachdem die anderen Oxydationsmittel (MnO_2 , Dehydrierung in Gegenwart von Pt, *Oppenauer*-Oxydation durch Zimtaldehyd oder Chinon) als weniger zweckmäßig ausschieden. Mit $\text{CrO}_3 \cdot 2 \text{Py}$ konnte auch tatsächlich der reine 3-Hydroxy-4-methyl-benzylalkohol in 50proz. Ausbeute zum reinen Aldehyd **I b** oxydiert werden; in der Anwendung auf das Rohprodukt der DMSO-Oxydation wurde jedoch der Gewinn an **I b** durch gleichzeitig eintretende Verluste an bereits vorliegendem Aldehyd überkompensiert.

Alle dargestellten *m*-Hydroxybenzaldehyde geben mit FeCl_3 in Methanol keine (Ausnahme: **VI b**), in Wasser bei bestimmten Konzentrationen eine blaß grünliche Färbung. Ihre alkalischen Lösungen sind goldgelb. Sie erwiesen sich bei allen durchgeführten Operationen als völlig autoxydationsbeständig.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Apparat bestimmt.

Destillationen der Produkte erfolgten in der Regel im Kugelrohr, wobei die angegebenen Temperaturen die des Luftheizbades bezeichnen, in einzelnen Fällen im Temperaturgradientenrohr, wo sie die des Heizkopfes bedeuten.

Allgemeines zu den Oxydationen mit Dimethylsulfoxyd (DMSO)

Das verwendete DMSO war ein „BDH-Reagent“. Absolute Wasserfreiheit bewirkt keine erkennbare Verbesserung des Ergebnisses und ist nicht erforderlich. Die im folgenden beschriebenen kleinen Ansätze führten wir nach Vereinigung von Komponenten und Katalysator im offenen Gefäß unter Durchleiten von Luft oder Stickstoff in mäßigem Strom unter dem Abzug $[(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Entwicklung!] aus. Die Reaktionstemp. wurde mit einem Wasserbad auf 70—80° gehalten. Mit Luftsauerstoff, Na-Acetat, Pyridin, Triäthylamin als Katalysatoren ist keine Rührung erforderlich; eine solche ist günstig bei Verwendung von NaHCO_3 , da das Reaktionsgemisch heterogen ist. Es muß jedoch sehr kräftig und durchgreifend gerührt werden, widrigenfalls sich mit einsetzender Gasentwicklung $[(\text{CH}_3)_2\text{S}, \text{CO}_2]$ steife Schäume bilden und die Rührung aussetzen kann. Nach beendeter Umsetzung verteilte man das dunkle Reaktionsgemisch zwischen Wasser und Äther (5- bzw. 4faches Volumen des eingesetzten DMSO) im Scheidetrichter, wobei man die wäßrige Phase mit wenig Essigsäure auf pH 7 stellte, wusch die Ätherschicht mit dem gleichen Volumen Wasser nach und schüttelte die wäßrigen Phasen im Gegenstrom wieder mit Äther aus. Die vereinigten Ätherschichten wurden weiter verarbeitet.

3-Hydroxy-4-methyl-benzaldehyd (**I b**)

0,5 g 2,5-Dimethyl-*o*-chinolacetat (**I a**) (zur Darstellung siehe vorangehende Arbeit²⁾, 0,3 g NaHCO_3 (1,28 Mol/Mol **I a**) und 3 ml DMSO. Reaktionszeit 4 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung dampfte man ein, destillierte den Rückstand im Kugelrohr (Bad 80—110°/0,01 Torr), schüttelte das farblose, kristallisierende Destillat 15 Min. mit einer Lösung von 0,9 g NaHSO_3

²³ *J. R. Holum*, *J. Org. Chem.* **26**, 4814 (1961).

in 2 ml Wasser unter Erwärmen am Wasserbad, ließ dieses Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen, wobei die wäßrige Phase zu einem Kristallbrei erstarrte, saugte das auskristallisierte Material scharf ab, trocknete über Kieselgel im Exsikkator, ohne von der Nutsche zu entfernen, wusch dann gründlich mit Äther durch, löste das Material in möglichst wenig Wasser, versetzte in der Kälte mit Na_2CO_3 bis zum pH 9,6—10, extrahierte wieder mit Äther und destillierte den Ätherrückstand im Kugelrohr: 0,13 g I **b**, erstarrt zu farblosen Nadeln vom Schmp.: 70—73,5° (Lit. 73°), Ausb. 35% d. Th.

Die nach Isolierung des Aldehyds verbleibenden organischen Rückstände geben nach Destillation im Kugelrohr (Bad 100°/0,005 Torr) und Abpressen und Umkristallisieren (CCl_4) des aus dem Destillat kristallisierenden Materials 0,05 g 3-Hydroxy-4-methyl-benzylalkohol², Schmp. 95—96°, Ausb. 13% d. Th.

5-Hydroxy-3,4-dimethyl-benzaldehyd (II **b**)

1,5 g 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (II **a**)¹⁵ (zur Darstellung siehe vorangehende Arbeit²), 0,75 g NaHCO_3 (1,16 Mol/Mol II **a**) und 5 ml DMSO. Reaktionszeit 4 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung dampfte man ein, destillierte den Rückstand im Kugelrohr (Bad 100—110°/0,005 Torr), nahm das farblose, durchkristallisierte Destillat (0,91 g) in 10 ml Äther auf, schüttelte 1 Stde. mit einer Lösung von 1,5 g NaHSO_3 in 3 ml Wasser, saugte die abgeschiedene Bisulfitverbindung ab, trocknete sie über Kieselgel im Exsikkator (auf der Nutsche), wusch dann gründlich mit Äther durch, löste sie in möglichst wenig Wasser und versetzte in der Kälte mit Na_2CO_3 bis zum pH 9,8, wobei sich der Aldehyd II **b** in Form farbloser Nadeln ausschied. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen: 0,47 g II **b**, Schmp. 100—101,5°, Ausb. 40,5% d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150,17). Ber. C 71,98, H 6,71. Gef. C 71,64, H 6,68.

Methyläther (durch Einwirkung von Dimethylsulfat): Schmp. 34—35°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,20). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 73,50, H 7,43.

Oxim: Schmp. 134—135,5°.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (165,19). Ber. N 8,48. Gef. N 8,31.

Aus den bei der Gewinnung der Bisulfitverbindung hinterbleibenden Ätherlösungen erhält man nach Waschen mit NaHCO_3 -Lösung, Eindampfen und Umkristallisieren aus CCl_4 0,15 g 5-Hydroxy-3,4-dimethyl-benzylalkohol, Schmp. 109,5—110°, Ausb. 13% d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152,19). Ber. C 71,02, H 7,95. Gef. C 71,08, H 7,61.

2,3-Dimethyl-5-cyan-phenol

6,0 g 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat (IX **a**)³, 3,0 g NaCN (2,25 Mol/Mol IX **a**) und 50 ml absol. Methanol. Methode analog zu¹⁷.

Die Komponenten vereinigte man bei 20°, wobei eine homogene, sich dunkel färbende, langsam auf etwa 50° erwärmende und dann wieder abkühlende Lösung entstand. Man ließ noch 1 Stde. am Wasserbad bei 60° stehen, goß dann in 300 ml Wasser, leitete unter dem Abzug CO_2 bis zum pH 7,5 durch, saugte das ausgeschiedene farblose Kristallisat ab, wusch es mit Wasser und trocknete i. V. über Kieselgel: 3,65 g 2,3-Dimethyl-5-cyan-

phenol, farblose Prismen; nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 122,5—123°, Ausb. 74% d. Th.

Durch Ätherextraktion der wäßrigen Mutterlauge, Destillation im Kugelrohr und Umlösen aus Petroläther konnte man weitere 0,5 g gewinnen (Gesamtausb. 83% d. Th.).

3-Hydroxy-4-isopropyl-benzaldehyd (III b)

3,0 g 2-Isopropyl-5-methyl-o-chinolacetat (III a¹²), 1,5 g NaHCO₃ (1,25 Mol/Mol III a) und 10 ml DMSO; Reaktionszeit 4 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung wurde auf 15 ml eingengt, mit einer Lösung von 3,0 g NaHSO₃ in 6 ml Wasser 24 Stdn. geschüttelt, die ausgeschiedene Bisulfitverbindung abgesaugt, im Exsikkator über Kieselgel getrocknet, mit Äther gewaschen, konzentriert in Wasser gelöst und zu dieser wäßrigen Lösung in der Kälte Na₂CO₃ bis zum pH 10 zugefügt. Extraktion mit Äther und Destillation des Ätherrückstandes im Kugelrohr (Bad 80—110°/0,01 Torr) lieferte 1,21 g III b als farblose Flüssigkeit, die zu Kristallen vom Schmp. 55—58° erstarrte (Schmp. des aus 3-Hydroxy-4-isopropyl-benzonitril erhaltenen Präparats 57—58°). Ausb. 51,2% d. Th.

C₁₀H₁₂O₂ (164,20). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 73,27, H 7,39.

3-Hydroxy-2,4,5-trimethyl-benzaldehyd (IV b)

a) 2,3,5,6-Tetramethyl-o-chinolacetat (IV a)

2,1 g Durenol (reinst, Schmp. 118—119°) fügte man langsam zu einer kräftig gerührten Paste aus 9,0 g eisessigfeuchtem Bleitetraacetat (PbTA) und 5 ml Eisessig, wobei man die Temp. unter 30° hielt (Fließwasserkühlung). Das zitronengelbe Reaktionsgemisch bläute nach beendigter Zugabe wasserfeuchtes KJ-Stärkepapier. Nach Entfernen des Eisessigs i. V. (Rotationsverdampfer) wurde der Rückstand zwischen 30 ml Wasser und 30 ml Äther verteilt, die Ätherschicht mit Wasser und anschließend wäßr. NaHCO₃-Lösung säurefrei gewaschen und ihr Rückstand der Sublimation im Temperaturgradientenrohr unterworfen (Kopftemp. 80°, 0,01 Torr); hiebei erhielt man drei scharfe Zonen (geordnet nach abnehmender Flüchtigkeit):

1. 0,195 g Durochinon (7% d. Th.).

2. 1,62 g 2,3,5,6-Tetramethyl-o-chinolacetat (IV a), blaßgelbe Prismen, Schmp. 64—66° (aus Äther bei —70°), Ausb. 55,5% d. Th.

C₁₂H₁₆O₃ (208,25). Ber. CH₃CO 19,4. Gef. CH₃CO 20,08.

3. 0,51 g blaßgelbes, kristallisationsträges Glas, aus welchem 2,3,5,6-Tetramethyl-4-acetoxy-o-chinolacetat isoliert werden konnte (Schmp. 85 bis 87°).

C₁₄H₁₈O₅ (266,3). Ber. C 63,14, H 6,81, CH₃CO 32,35.
Gef. C 63,21, H 6,97, CH₃CO 35,20.

b) 3-Hydroxy-2,4,5-trimethyl-benzaldehyd (IV b)

1,0 g IV a, 0,5 g NaHCO₃ (1,25 Mol/Mol IV a) und 5 ml DMSO. Reaktionszeit 4 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung dampft man ein, destilliert den Rückstand im Kugelrohr (Bad 100—120°/0,01 Torr), versetzt das farblose Destillat mit einer Lösung von 2,0 g NaHSO₃ in 4 ml Wasser und mit 4 ml Toluol (letzteres zur Verhinderung der Bildung größerer Kristallbrocken von Benzylalkohol + Aldehyd, was zur Okklusion des letzteren führen könnte)

und erwärmt 15 Min. unter kräftigem Umschütteln am Wasserbad, saugt nach Abkühlen die auskristallisierten Festkörper ab, trocknet sie i. V. über Kiesegel, wäscht sie mehrfach gründlich mit Äther durch, löst sie konzentriert in Wasser und fällt durch Zusatz von Na_2CO_3 in der Kälte bis zum pH 9,5 den 3-Hydroxy-2,4,5-trimethyl-benzaldehyd (IV b) in Form farbloser Nadeln aus, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. V.: 0,36 g, Schmp. nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3\text{—CCl}_4$ 111—113° (ohne Sintern). Ausb. 45% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,20). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 72,34, H 7,41.

Aus den organischen Aufarbeitungsrückständen erhält man durch Eindampfen 0,13 g farblose Nadeln, die nach Umkristallisieren aus CCl_4 bei 144,5—146,5° schmelzen: 3-Hydroxy-2,4,5-trimethyl-benzylalkohol, Ausb. 16% d. Th. (roh).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,21). Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 70,96, H 8,48,

5-Hydroxy-2,3,4,6-tetramethyl-benzaldehyd (V b)

a) Pentamethylchinolacetat (V a)

20 g Pentamethylphenol (reinst, Schmp. 115°) fügte man langsam zu einer kräftig gerührten Paste aus 66 g eisessigfeuchtem* PbTA und 50 ml Eisessig so hinzu, daß die Temp. 30° nicht überstieg (Fließwasserkühlung), befreite nach beendigter Umsetzung das zitronengelbe Reaktionsgemisch, welches wasserfeuchtes KJ-Stärkepapier bläute, am Rotationsverdampfer vom Eisessig, verteilte den Rückstand zwischen 200 ml Wasser und 200 ml Äther, wusch die Ätherphase mit 50 ml Wasser und anschließend mit konz. wäbr. NaHCO_3 -Lösung bis zur Entsäuerung, trocknete sie über Na_2SO_4 und dampfte sie ein, wobei 23,6 g zitronengelbes Öl erhalten wurden, welches durchkristallisierte (V a) und ein Gemisch aus Pentamethyl-o- und -p-chinolacetat im Verhältnis 7:3 darstellt (Bestimmung über das UV-Spektrum). Schmp. 53° eutekt., Ausb. 89% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27). Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 69,66, H 7,81.

Dieses Gemisch wurde im folgenden Ansatz verwendet. Es destilliert i. V. fast ohne jeglichen Rückstand, durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther bei —70° erhält man das reine Pentamethyl-o-chinolacetat in Form blaßgelber Nadeln vom Schmp. 87,5—89,5°, Ausb. etwa 10% d. Th. Die Reindarstellung des p-Isomeren wurde nicht versucht.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27). Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 70,52, H 7,86.

b) 5-Hydroxy-2,3,4,6-tetramethyl-benzaldehyd (V b)

5 g V a (Pentamethyl-chinolacetat o:p = 7:3), 2,5 g NaHCO_3 (1,26 Mol/Mol V a) und 15 ml DMSO. Reaktionszeit 9 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung dampfte man ein, destillierte den Rückstand im Kugelrohr (Bad 100—130°/0,01 Torr) und unterwarf das weitgehend durchkristallisierte Destillat der Trennung mittels Girard-P-Reagens, wobei man die Standardvorschrift²⁴ dahingehend modifizierte, daß man längere Reaktionszeiten anwandte (90 Min. für die Bildung und 14 Tage für die Hydrolyse des Hydrazons.), und erhielt so neben einer Brady-negativen carbonylfreien Fraktion, die weitgehend farblos durchkristallisierte, 0,10 g teilweise kristallisierte Carbonylfraktion. Diese unterwarf man der Sublimation im Temperaturgradientenrohr

* PbTA ist besser lagerfähig, wenn es Eisessig (15%) enthält.

²⁴ Houben-Weyl, Methoden Org. Chemie, 4. Aufl., Bd. 7/1, 479.

(Kopftemp. 110/0,01 Torr) und gewann eine kristallisierte Fraktion: 0,265 g, Schmp. 128—131°, Ausb. 6% d. Th.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,22). Ber. C 74,13, H 7,92. Gef. C 74,54, H 8,45.

Verwendung von reinem Pentamethyl-o-chinolacetat gab kein besseres Resultat.

Die Mischschmelzprobe mit V b und 4-Hydroxy-2,3,5,6-tetramethylbenzaldehyd (s. u.) ließ ein Eutektikum bei 102° erkennen.

4-Hydroxy-2,3,5,6-tetramethyl-benzaldehyd (bearbeitet von Hrn. stud. chem. H. Haschke).

1,0 g Durenol suspendiert man in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben, versehen mit Gas-Einleitrohr, Magnetrührer und Rückflußkühler, in 15 ml absol. Benzol, pipettiert 2 ml wasserfreie HCN ein und gibt unter starker Rührung und Kühlung 1,4 g wasserfreies $AlCl_3$ zu. Nach Aufsetzen des Rückflußkühlers wird ein rascher Strom von trockenem HCl unter fortwährender starker Rührung eingeleitet. Währenddessen erwärmt man, bis das Eis des Kühlbades geschmolzen ist, und dann am Wasserbad auf 40°. Man hält diese Temp. 5 Stdn. lang und fügt nach 3 Stdn. Reaktionsdauer weitere 5—10 ml absol. Benzol zur Reaktionsmischung hinzu. Dann gießt man in 50 ml Eiswasser und erhitzt bis zum Wegdampfen des Benzols. Beim Erkalten kristallisiert der 4-Hydroxy-2,3,5,6-tetramethylbenzaldehyd aus; er wird abgesaugt, getrocknet und einmal aus Benzol umkristallisiert: 0,4 g farblose Nadeln, Schmp. 145—146°, Ausb. 34% d. Th. (mit *Bradys* Reagens Bildung eines dunkelroten Dinitrophenylhydrazons).

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,22). Ber. C 74,13, H 7,92. Gef. C 73,94, H 7,97.

2-Carbomethoxy-3-hydroxy-4-methyl-benzaldehyd (VI b)

a) 2,5-Dimethyl-6-carbomethoxy-phenol (bearbeitet von Hrn. stud. chem. H. Haschke).

15 g 6-Hydroxy-2,5-dimethyl-benzoesäure²⁵ wird in 150 ml Äther gelöst und unter Rührung und Eiskühlung tropfenweise mit einer äther. Lösung von CH_2N_2 versetzt, bis die Lösung deutlich gelb gefärbt ist. Nach Einengen der äther. Lösung und Waschen mit Wasser wird das Produkt mit 2*n* NaOH aus der äther. Phase ausgezogen und, nach Ansäuern des alkal. Extrakts mit verd. HCl bis zum pH 3, wieder in 150 ml frischem Äther aufgenommen. Dieser Ätherextrakt gibt nach Entsäuern mit wäßr. $NaHCO_3$ -Lösung, Waschen mit Wasser, Trocknen über $MgSO_4$ und Eindampfen ein farbloses Öl, welches in der Tiefkühltruhe (— 20°) zu langen Nadeln, Schmp. 33°, erstarrt: 2,5-Dimethyl-6-carbomethoxy-phenol, 7,5 g, Ausb. 46% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65, H 6,71. Gef. C 66,50, H 6,64.

b) 2,5-Dimethyl-6-carbomethoxy-o-chinolacetat (VI a)

1,5 g 2,5-Dimethyl-6-carbomethoxy-phenol, 11,0 g PbTA, eisessigfeucht, 20 ml Eisessig. Vereinigung der farblosen Komponenten bei 20° führt zu braunroter Färbung der flüssigen Phase. Nach 3stdg. Erwärmen auf 60—70° unter Magnetrührung, wobei die Färbung auf Lichtgelb umschlag, wurde nach dem Erkalten von 1,0 g unumgesetztem PbTA filtriert (Glaswolle), der Eisessig i. V. am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand zwischen 2mal 20 ml Äther und 2mal 50 ml Wasser im Gegenstrom verteilt, die Äther-

²⁵ R. Stollé und E. Knebel, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1213 (1921).

schichten im Gegenstrom mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung bis zur Entsäuerung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die vereinigten Ätherschichten hinterließen nach dem Eindampfen am Rotationsverdampfer i. V. 1,61 g rohes 2,5-Dimethyl-6-carbomethoxy-o-chinolacetat (VI a) als lichtgelbes, schwerflüssiges Öl (Ausb. 81% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (238,23). Ber. CH_3CO 18,1. Gef. CH_3CO 17,13.

Dieses rohe VI a wurde im folgenden Oxydationsansatz mit DMSO eingesetzt. Es war nicht zur Kristallisation zu bringen; Destillation, auch unter schonendsten Bedingungen, führte immer zu weitgehender Verharzung ohne Reinigungseffekt. Die Farbreaktion mit Cyanessigester auf beigemengtes Chinon war schwach positiv.

c) 2-Carbomethoxy-3-hydroxy-4-methyl-benzaldehyd (VI b)

0,45 g VI a, 0,1 g Na-Acetat, wasserfrei, 3 ml DMSO. Reaktionszeit 3 Stdn. (Magnetrührung, 80°). Destillation der erhaltenen dunklen Ätherlösung im Kugelrohr (110—140° Bad/0,005 Torr) gab 0,11 g farbloses, weitgehend kristallisiertes Destillat, welches man in einem Gemisch von 2 ml Petroläther und 1 ml Äther löste und mit einer Lösung von 0,7 g NaHSO_3 in 1 ml Wasser 30 Min. lang durchschüttelte. Verdünnen der wäbrigen Schicht mit 9 ml Wasser führte zur Kristallisation von 7 mg VI b in Form farbloser Nadeln, Schmp. 123,5—127°, Ausb. 1,9% d. Th.

Aus der wäbr. Mutterlauge erhielt man nach Versetzen mit Na_2CO_3 bis zum pH 9,6 und Extraktion mit Äther nur noch weitere 3 mg halbflüssigen Materials, hingegen aus der nach der Bisulfitextraktion hinterbleibenden Äther—Petroläther-Schicht nach Eindampfen, Versetzen mit Alkohol und *Bradys* Reagens noch 3 mg VI b in Form des *Dinitrophenylhydrazons*, Schmp. 257—260° (Zers.).

2,4-Dimethyl-5-hydroxy-phenyl-benzylketon bzw. 2,4-Dimethyl-5-phenylacetylphenol (VII b)

0,47 g 2,4-Dimethyl-5-(β -phenyläthyl)-o-chinolacetat (VII a)¹³, 0,35 g NaHCO_3 (2,35 Mol/Mol VII a), 5 ml DMSO. Reaktionszeit 5 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung dampfte man ein, destillierte den Rückstand im Kugelrohr (Bad 150—160°/0,01 Torr) und unterwarf das farblose, kristallisierte Destillat (0,32 g, Schmp. 85—113°) der Trennung mittels *Girard*-P-Reagens nach der Standardvorschrift²⁴, die man nur insoweit modifizierte, als man die salzsaure Hydrolyselösung 12 Stdn. stehen ließ, bis das Keton VII b in Form farbloser Plättchen auskristallisiert war. Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen gab 0,1 g VII b, Schmp. nach Umlösen aus CCl_4 127,5—129° (Schmp. des aus Dimethylanisol mit Phenylacetylchlorid erhaltenen Präparates 128—129,5°). Ausb. 25% d. Th.

Aus der nach der *Girard*-Trennung verbleibenden „carbonylfreien“ Fraktion ließ sich mit *Bradys* Reagens noch 0,03 g des *Dinitrophenylhydrazons* von VII b gewinnen (entspricht Gesamtausb. 31,7% d. Th.).

2-Methyl-5-(α -hydroxy- α -methyl-äthyl)-phenol (VIII b) und Dehydrocarvacrol (VIII c)

8,0 g 2-Methyl-5-isopropyl-o-chinolacetat¹³, 3,0 g Na-Acetat, wasserfrei, 15 ml DMSO. Reaktionszeit 70 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung engte man auf 50 ml ein und extrahierte 3mal mit je 15 ml 10proz. wäbr. NaOH , säuerte die vereinigten wäbrigen Lösungen unter Rühren und gutem Kühlen mit HCl an,

nahm das ausgeschiedene Produkt durch Ausschütteln in Äther auf, wusch die Ätherschichten mit NaHCO_3 -Lösung, dampfte sie ein und fraktionierte das verbliebene Produkt im Kugelrohr, wobei man folgende Anteile erhielt:

a) 1,32 g leicht flüssiges, orange gefärbtes Öl, schlierenfrei destillierend: rohes Dehydrocarvacrol (VIII c) (Sdp. Bad 60—100°/0,01 Torr), n_D^{25} : 1,5641 (Lit.²⁶ n_D^{20} : 1,5587), Katalyt. Hydrierung: Aufnahme der für 1 Doppelbindg. ber. Menge H_2 . Ausb. 23% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148,20). Ber. C 81,04, H 8,16, CH_3CO 0.
Gef. C 78,57, H 8,06, CH_3CO 0.

b) 0,11 g Zwischenlauf, schlierenbildend, gefolgt von

c) 1,88 g zähem, orange gefärbtem Glas (Bad 100—150°/0,01 Torr), weitgehend schlierenfrei destillierend, welches beim Stehenlassen bei 20° langsam zu Prismen durchkristallisierte. Nach beendeter Kristallisation preßte man auf Ton ab: 1,65 g Hydroxy-carvacrol (VIII b), farblose Prismen, Schmp. nach Umlösen aus Benzol—Petroläther 105—106°. Ausb. 25% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,21). Ber. C 72,26, H 8,49, CH_3CO 0.
Gef. C 72,41, H 8,43, CH_3CO 0.

2-Methyl-3-hydroxy-benzaldehyd (IX b)

2,0 g 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat (IX a)³, 1,0 g Na-Acetat, wasserfrei, 6 ml DMSO. Reaktionszeit 24 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung lieferte nach Eindampfen und Destillation im Kugelrohr (Bad 80—120°/0,01 Torr) neben 0,37 g dunklen, harzigen Rückständen 0,85 g teilweise gelbes (durch unverändertes IX a) Destillat, welches farblose Nadeln ausschied. Es wurde in 10 ml Äther gelöst, die Ätherlösung zweimal mit je 5 ml gesätt. wäbr. NaHSO_3 -Lösung je 15 Min. durchgeschüttelt, die vereinigten NaHSO_3 -Extrakte mit Na_2CO_3 auf pH 9 gebracht und mit Äther ausgeschüttelt; dieser Ätherextrakt hinterließ beim Eindampfen 0,2 g IX b in Form farbloser Nadeln; Schmp. nach Umlösen aus CHCl_3 154,5—155°. Ausb. 13,2% d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (135,14). Ber. C 70,57, H 5,92. Gef. C 70,33, H 6,21.

7-Hydroxy-tetralon(1)-(X b)

0,2 g Tetralin-p-chinolacetat (X a)¹⁴, 0,1 g Na-Acetat, wasserfrei, 2 ml DMSO. Reaktionszeit 120 Stdn. Die erhaltene Ätherlösung ergab nach Eindampfen und Destillation im Kugelrohr 0,155 g uneinheitliches, teils farbloses, teils violette flüssiges Destillat (Bad 90—130°/0,005 Torr), welches der Trennung mittels Girard-P-Reagens nach der Standardvorschrift²⁴ unterworfen wurde. Bei dieser Operation machte sich anlässlich des Eingießens in Eiswasser der Geruch nach Tetralin bemerkbar. Die äther. Lösung der Carboxylfraktion hinterließ beim Eindampfen 0,02 g 7-Hydroxy-tetralon-(1) (X b) in Form farbloser Kristalle, die, aus CHCl_3 — CCl_4 umgelöst, bei 164—167° schmolzen, [Schmp. von authent. 7-Hydroxy-tetralon-(1)²² 167—168°]. Ausb. 11,4% d. Th.

2,3,5-Trimethyl-2-dichloromethyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1) (XI)

10 g 2,3,5-Trimethyl-phenol (Isopseudocumenol) werden in 200 g 10proz. NaOH gelöst, langsam 25 g CHCl_3 hinzugefügt und das Gemisch 4 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erwärmt, wobei in Intervallen von 45 Min. weitere

²⁶ W. Treibs, G. Lucius, H. Kögler und H. Breslauer, Ann. Chem. **581**, 59 (1953).

10 g-Portionen CHCl_3 zugefügt werden. Man trennt danach die CHCl_3 -Schichte ab, trocknet sie über CaCl_2 , nimmt den Abdampf-Rückstand in 30 ml Petroläther auf, wäscht die Petrolätherlösung im Scheidetrichter 7mal mit je 10 ml 10proz. NaOH , dampft sie ein, nimmt den Rückstand in 3 ml Äthanol auf, erwärmt unter Zusatz von 1 ml konz. HCl 15 Min. unter Rückfluß, verteilt danach zwischen 20 ml Wasser und 10 ml Äther, wäscht die Ätherschicht neuerlich mit 10proz. NaOH , bis die Ablauge beim Ansäuern keine Trübung zeigt (nach 3 Extraktionen), dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand im Kugelrohr, wobei man 1,4 g XI als zitronengelbe, schlierenfrei destillierende (Bad 93—100°/0,01 Torr), intensiv terpenartig riechende Flüssigkeit erhält. n_{20}^D : 1,5479. Ausb. 8,7% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ (219,11). Ber. Cl 32,4. Gef. Cl 27,9.

Die höher destillierenden Fraktionen (Bad 110—140°/0,01 Torr) bestanden aus 0,2 g dunkelgelber, zäher Flüssigkeit, die weitgehend zu farblosen Kristallen erstarrte. Ein ähnliches Material entstand auch langsam aus XI, wenn es nicht lichtgeschützt und bei —20° aufbewahrt wurde.

Die Analysen hat Herr *Bieler* in unserem Institut durchgeführt.

Für die Überlassung von Chemikalien danken wir den Bayer-Werken, Leverkusen.