

Über ein Nebenprodukt der Pyrolyse von 6-Acetoxy-3a,6,7,7a-tetrahydro-4,6,7a-trimethyl-7-oxo-3H-indazol

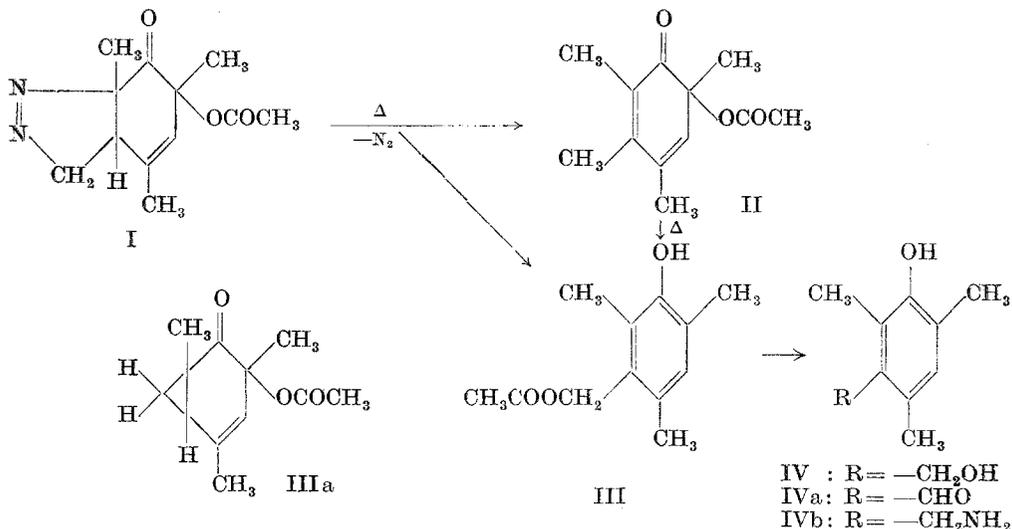
Von

W. Silhan*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 24. Oktober 1967)

Wie in einer früheren Arbeit¹ gezeigt wurde, addieren o-Chinolacetate Diazoalkane. So entstand aus dem 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat das 6-Acetoxy-3a,6,7,7a-tetrahydro-4,6,7a-trimethyl-7-oxo-3H-indazol (I)**.



* Teil der Dissertation W. Silhan, Univ. Wien, Juli 1967.

** In der vorliegenden Abhandlung ist I nach den IUPAC-Regeln (Ring-Index, 2. Aufl., No. 1211) benannt und beziffert.

¹ F. Wessely, E. Schinzel, G. Spitteller und P. Klezl, Mh. Chem. 90, 96 (1959).

Wird dieses der Pyrolyse unterworfen, so findet man, unter N_2 -Abspaltung, als Hauptprodukt das 2,4,5,6-Tetramethyl-o-chinolacetat (II, $C_{12}H_{16}O_3$) neben einer wesentlich kleineren Menge einer isomeren Verbindung vom Schmp. 81—82° C, für die in dieser Arbeit die Konstitution III bewiesen wird.

Die spektroskopischen Daten

Das an einem KBr-Preßling aufgenommene IR-Spektrum von III zeigt bei 3400 cm^{-1} eine ν -OH-Schwingung, Aromatenbanden liegen bei 3010 , 1580 , 1485 und 870 cm^{-1} ; die Schwingung bei 870 cm^{-1} spricht für ein isoliertes Proton. Eine ω -CO-Schwingung bei 1730 cm^{-1} läßt eine Estergruppierung annehmen, für die auch die Banden bei 1215 und 1240 cm^{-1} sprechen. Die Estergruppierung muß auf Grund der Lage der ω -CO-Schwingung einem veresterten aliphatischen Alkohol, kann aber nicht einem Phenolacetat zugeordnet werden. CH_3 -Schwingungen liegen bei 2975 , 2910 , 2880 und 1380 cm^{-1} .

Das in $CDCl_3$ mit *TMS* als Standard gemessene NMR-Spektrum, Tab. 1, führt zu folgenden Ergebnissen:

Das Singlett bei $\delta = 2,08$ ist der Acetoxy-Methylgruppe zuzuordnen, die drei Signale bei $\delta = 2,22$, $2,25$ und $2,28$ ppm drei aromatisch gebundenen Methylgruppen. Das 1-H-Signal bei $\delta = 4,72$ entspricht einer phenolischen OH-Gruppe. Das Signal bei $\delta = 5,18$ (Intensität 2 H) steht im Einklang mit der Annahme einer $-CH_2-O-R$ -Gruppierung. Das Signal der Absorption $6,83$ ppm ist einem singulären Aromatenproton zuzuordnen.

Tabelle 1

δ	M	Intens.
2,08	Singlett	3 H
2,22	Singlett	3 H
2,25	Singlett	3 H
2,28	Singlett	3 H
4,72	Singlett	1 H
5,18	Singlett	2 H
6,83	Singlett	1 H

Schon die *spektroskopischen* Daten schließen eine an sich mögliche Struktur III a aus. Dies wird durch die *chemischen Ergebnisse* bestätigt. Die Verbindung zeigt phenolische Eigenschaften und läßt sich mit *n*-NaOH zu einem Phenolalkohol $C_{10}H_{14}O_2$ IV, dem 3-Hydroxy-2,4,6-trimethylbenzylalkohol, verseifen, der bei 124—125° C schmilzt. Die Verbindung

wurde auch auf drei voneinander unabhängigen Wegen synthetisiert, die im experimentellen Teil näher beschrieben werden.

Einer davon verdient eine nähere Besprechung. Nach einer von uns früher beschriebenen Methode³ wurde aus II durch Oxydation mit Dimethylsulfoxid der von *Auwers* und *Mauss*⁶ dargestellte, in seiner Konstitution jedoch nicht bewiesene 3-Hydroxy-2,4,6-trimethylbenzaldehyd (IV a; Schmp. 105—106°) erhalten; die Konstitution wurde nunmehr durch NMR, IR und Analyse sichergestellt. Reduktion mit LiAlH_4 lieferte IV.

Die Bildung von III ist auf Grund einer älteren Arbeit² verständlich. In dieser wurde gezeigt, daß beim Erhitzen von 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat das Acetat des 3-Hydroxy-4-methylbenzylalkohols entsteht.

Wir haben damals mit ^{14}C -markierter Essigsäure bewiesen, daß keine intramolekulare Umlagerung, sondern eine externe Addition des Acetatrestes eintritt, und einen Mechanismus der Reaktion aufgestellt, der auch für unseren Fall gilt: III entsteht durch thermische Einwirkung aus II.

Experimenteller Teil

Darstellung von III und IV

4 g I¹ werden bei 100° C pyrolysiert und das Reaktionsprodukt im Kugelrohr destilliert. Ein zunächst bei 100—130° C/0,5 Torr übergehendes Öl (2,1 g) wird bei einer neuerlichen Destillation bei 0,5 Torr in eine Fraktion a (90—105° C, 1,7 g) und eine Fraktion b (110—125° C, 0,2 g) aufgetrennt.

Fraktion a besteht hauptsächlich aus II, Fraktion b erstarrt zu Kristallen, die, aus Petroläther umgelöst, bei 81—82° C schmelzen (III). Die Analysenwerte (C, H) stimmen mit den für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ berechneten überein.

Das gleiche gilt für die durch alkalische Verseifung von III erhaltene Verbindung IV: 18 mg III erhitzte man mit 5 ml *n*-NaOH 15 Min. auf 50° C. Nach der üblichen Aufarbeitung (Entfernen der Essigsäure) wurde der krist. Rückstand der Ätherphase durch Sublimation (120° C/0,005 Torr) in Kristallen (IV) vom Schmp. 124—125° C erhalten.

Synthese von IV

a) IV wurde auf dem von *Beringer* und *Sands*⁴ angegebenen Weg dargestellt. Die so gewonnene Verbindung erwies sich durch Schmp., Mischschmp. und durch deckungsgleiches IR-Spektrum als mit IV identisch.

b) 1 g des früher von uns⁵ beschriebenen 3-Hydroxy-2,4,6-trimethylbenzonnitrils erhitzte man mit 0,5 g LiAlH_4 in 40 ml Tetrahydrofuran 16 Stdn. unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieben nach Ab-

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

³ *J. Leitich* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **93**, 566 (1962); **95**, 129 (1964).

⁴ *F. M. Beringer* und *S. Sands*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3319 (1953).

⁵ *A. Stegel*, *P. Stockhammer* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **88**, 228 (1957).

⁶ *K. v. Auwers* und *W. Mauss*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 1495 (1928).

dampfen der Ätherphase 0,7 g kristall. Rückstand, der (nach Sublimation) bei 142—144° C schmolz.

$C_{10}H_{15}NO$. Ber. C 72,59, H 9,15, N 8,48.
Gef. C 72,5, H 9,1, N 8,2.

Das NMR-Spektrum beweist die angegebene Konstitution IV b; zur Überführung in IV wurden 200 mg IV b in 5 ml 10proz. H_2SO_4 gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 100 mg $NaNO_2$ in 5 ml H_2O diazotiert. Nach positivem Ausfall der Nitritreaktion brachte man die Lösung auf pH 7 und schüttelte mit Äther aus. Dessen Rückstand lieferte bei sorgfältiger Fraktionierung im Gradientenrohr bei 0,003 Torr 20 mg einer Verbindung, die sich in allen untersuchten Eigenschaften (Schmp., Mischschmp., IR-Spektrum) als mit IV identisch erwies. Es sei erwähnt, daß es nicht gelingt, auch unter energischen Bedingungen das Nitril bis zur Säure zu verseifen. Man erhält vielmehr das 3-Hydroxy-2,4,6-trimethylbenzoesäureamid mit dem Schmp. 236—238° C, wie durch CH-Analyse und IR-Spektrum bewiesen wurde.

c) 1,04 g II, 0,54 g $NaHCO_3$ erhitzte man mit 5 ml Dimethylsulfoxid 5 Stdn. unter Einleiten von Stickstoff und Rühren auf 80° C. Nach Versetzen mit H_2O und Einstellen von pH 7 wurde mit Äther ausgeschüttelt. Dessen Rückstand lieferte bei der Destillation 0,6 g II (Sdp._{0,003} 80—90° C) und 0,3 g eines bei 90—120°/0,003 Torr übergehenden Öles, das nach Redestillation kristallisierte. Sublimation lieferte dann den 3-Hydroxy-2,4,6-trimethylbenzaldehyd IV a, Schmp. 105—106° C, dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 274° C schmolz und die richtigen N-Werte lieferte. NMR- und IR-Spektrum der gewonnenen Substanz sind mit der angegebenen Konstitution im Einklang.

Die Reduktion von IV a mit einem Überschuß von $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran lieferte ein Produkt, das in den untersuchten Eigenschaften (Schmp., Mischschmp., IR-Spektrum) völlige Identität mit IV zeigte.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *F. Wessely* für die Anregung zu dieser Arbeit und manche Ratschläge.