

ÜBER DIE THERMISCHE ZERSETZUNG EINIGER ADDUKTE DES ACETYLEN-  
DICARBONSÄUREDIMETHYLESTERS

W.Sandermann und R.Casten

Bundesforschungsanstalt für Forst-und Holzwirtschaft

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

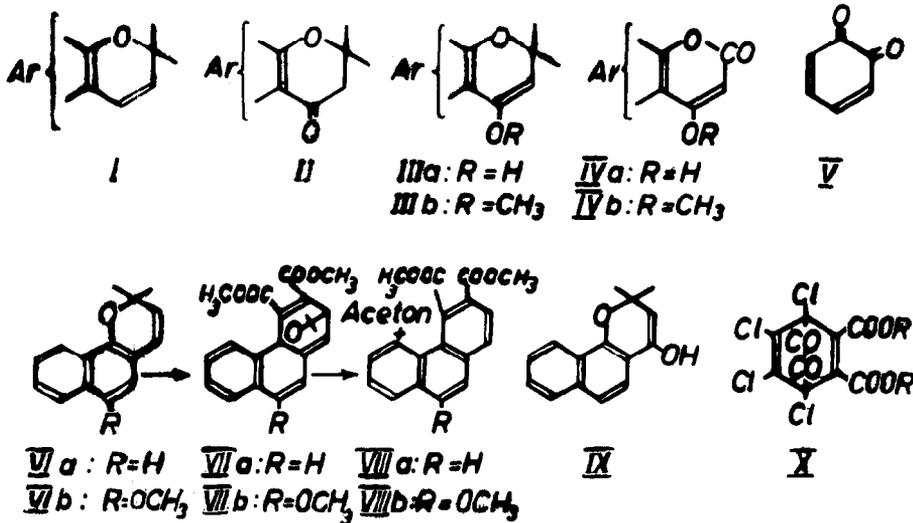
Reinbek /Bez.Hamburg

(Received 29 May 1963)

Nach Alder und Rickert spalten Addukte aus cyclischen Dienverbindungen und Acetylendicarbonsäureester beim Erhitzen unter Bildung aromatischer Dicarbonsäureester die Brücke ab<sup>1</sup>. Diese Reaktion schien geeignet, einen Hinweis auf die Konstitution des Tectols und Dehydrotectols aus Teakholz zu liefern<sup>2</sup>. Zunächst wurde die Reaktion an Modellsubstanzen mit den Anordnungen I bis V geprüft. Bei I, IIIa und IIIb war Aceton als Spaltstück zu erwarten. In einer Apparatur, bestehend aus dem Reaktionskolben (15 ml), Gaseinleitungsrohr für Stickstoff, Rückflussrohr, absteigendem Kühler und einer Vorlage mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Schwefelsäure, wurden etwa 0.1 bis 0.5g der zu prüfenden Verbindung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (XI) (10% Überschuss) langsam auf 170° und dann nach etwa 30 Min. bis 300° erhitzt. Dabei gab VIa neben Aceton (85% d.Theorie) den Ester VIIIa (Schmp. 110-112°) und Lapachenol (VIb) ausser Aceton (87%) den Ester VIIIb (Schmp. 166-167°). Die Addukte VII a und VIIb wurden nicht

<sup>1</sup> K.Alder und H.F.Rickert, Liebigs Ann.Chem., **524**, 180 (1936).

<sup>2</sup> W.Sandermann und N.Simatupang, Vergleiche die folgende Abhandlung.



isoliert. Verbindungen mit den Gruppierungen II bzw. IIIa und IIIb, z. B. IX und Indalon, gaben beim Erhitzen mit XI kein Aceton und auch keinen brückenfreien Dicarbonsäureester. Auch bei Verbindungen mit der Anordnung IVa und IVb, z. B. 4-Hydroxycumarin, 4-Hydroxynaphthocumarin und Dicumarol, konnte keine Reaktion mit XI beobachtet werden. Tetrachlor-o-chinon gab beim Erhitzen mit XI und folgender Destillation Tetrachlorphthalsäuredimethylester, der sich aus dem nichtisolierten Addukt X gebildet haben muss. In allen Fällen wurden Blindversuche ohne XI vorgenommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.