

## Perjodatoxydation von Phenolen

### VII\*. 2,6-Dimethylphenol sowie 2,4,6- und 2,3,5-Trimethylphenol

ERICH ADLER, JOSEF DAHLÉN und GERTRUD WESTIN

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden*

2,6-Dimethylphenol und 2,4,6-Trimethylphenol liefern bei der Einwirkung von Perjodat die entsprechenden dimeren *o*-Chinole (VIII bzw. IV) neben 2,6-Dimethyl-*p*-chinon bzw. 2,4,6-Trimethyl-*p*-chinol, während 2,3,5-Trimethylphenol ein Gemisch von monomerem 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI) und 2,3,5-Trimethyl-*p*-chinon gibt.

Die Dimeren VIII und IV lassen sich mit AcOAc-HClO<sub>4</sub> in die Diacetyl-derivate überführen, welche bei 180° Retrodienenzerfall zu 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat bzw. 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat erleiden. Bei 120° geht 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat wieder in sein Dimeres über. Bei alkalischer Verseifung wird aus dem Diacetat des Dimeren IV letzteres zurückgebildet, während aus dem Diacetat des Dimeren VIII teils das Dimere VIII, teils — unter Abspaltung von 1 Mol HOAc — ein phenolisches Anhydro-dimeres (XXIII) entsteht.

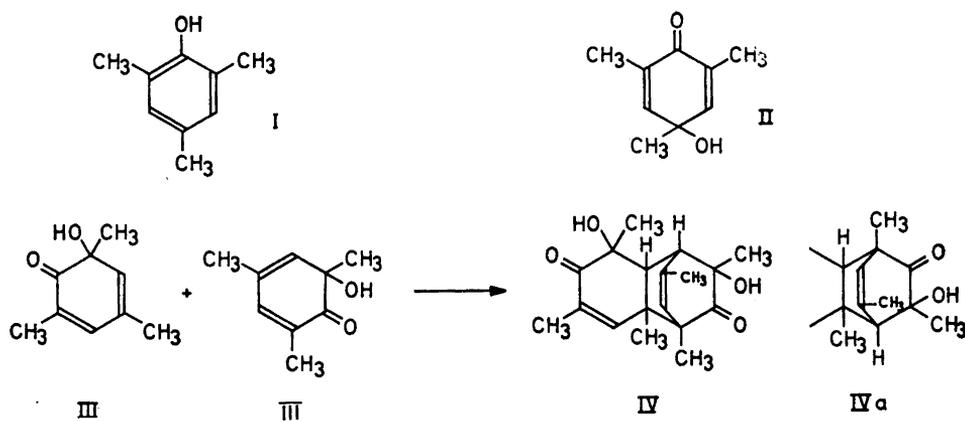
Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Strukturen VIII bzw. IV für die beiden *o*-Chinoldimeren.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> wurde gezeigt, dass der rasch verlaufende Angriff von Natriumperjodat auf 2,4-Dimethylphenol hauptsächlich zu den beiden *ortho*-Oxydationsprodukten, dem 2,4-Dimethyl-*o*-chinol und dem 3,5-Dimethyl-*o*-chinon, führt. In geringem Ausmass entstand das *p*-Oxydationsprodukt, 2,4-Dimethyl-*p*-chinol. Das gebildete *o*-Chinol war in monomerer Form nicht existenzfähig, sondern stabilisierte sich sofort teils durch Dimerisierung, teils durch Addition an das 3,5-Dimethyl-*o*-chinon zu Derivaten des 1,4-Äthenonaphthalins. Beide Stabilisierungsreaktionen sind Diels-Alder-Additionen.

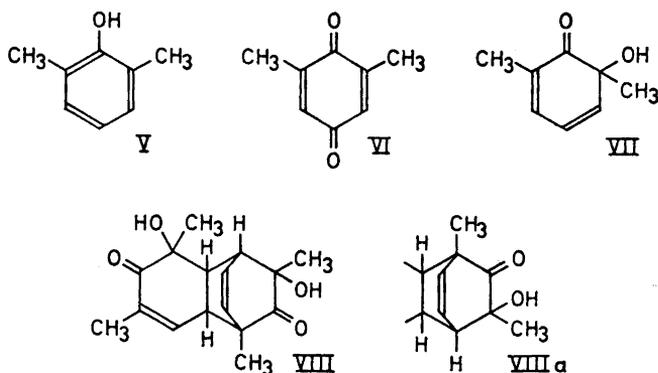
Erwartungsgemäss verbrauchte auch 2,4,6-Trimethylphenol (Mesityl, I) in wässriger Lösung sehr rasch 1 Mol Perjodat. In dem nach einer Oxydationsdauer von 5 Min. mittels Methylchlorid extrahierbaren Gemisch der Reaktionsprodukte liess sich IR-spektroskopisch kein Mesityl mehr erkennen. Das

\* VI. Mitt. (vorläufige Mitteilung zur vorliegenden Arbeit): Adler, E., Dahlén, J. und Westin, G. *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 512.

Rohprodukt konnte leicht aufgetrennt werden in 2,4,6-Trimethyl-*p*-chinol (II) <sup>2</sup> (Ausbeute 28 %) und eine Substanz vom Schmp. 182–183°, welcher nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung  $C_{18}H_{24}O_4$  zukam (Ausbeute 53 %). Es war naheliegend, in dieser Substanz ein durch Diels-Alder-Reaktion gebildetes Dimeres des primär zu erwartenden 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinols (III) anzunehmen, und nach den beim 2,4-Dimethylphenol gemachten Erfahrungen kamen in erster Linie die Strukturen IV und IVa in Betracht (vorläufige Mitteilung, s. Zitat <sup>3</sup>).



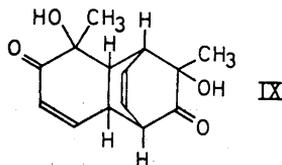
2,6-Dimethylphenol (V) reagierte ebenfalls rasch mit Natriumperjodat und lieferte nach Verbrauch von etwas mehr als 1 Mol des Oxydationsmittels ein Gemisch von 2,6-Dimethyl-*p*-chinon (VI) (Ausbeute 12 %) und einer farblosen, neutralen Substanz  $C_{16}H_{20}O_4$  vom Schmp. 194–196° (Ausbeute 64%), in welcher ein Dimerisierungsprodukt des 2,6-Dimethyl-*o*-chinols (VII), und zwar in erster Linie ein Dimeres der Struktur VIII oder VIIIa, vermutet werden konnte.



Wenn wir die aus Mesitol bzw. 2,6-Dimethylphenol gewonnenen hochschmelzenden Produkte einstweilen als Dimere der Strukturen IV bzw. VIII betrachten — diese Strukturen werden weiter unten eingehend behandelt —, so finden wir, dass der Verlauf der Perjodatoxydation der beiden genannten Phenole dem früher<sup>1</sup> beim 2,4-Dimethylphenol beobachteten weitgehend ähnlich ist. (Zur Frage des Mechanismus vgl.<sup>1</sup>). In allen drei Fällen überwiegen die *o*-Oxydationsprodukte (hier die *o*-Chinole III bzw. VII) im Vergleich zu den *p*-Oxydationsprodukten (II bzw. VI), und die primär gebildeten *o*-Chinole sind nicht fassbar, da sie sich rasch durch Diels-Alder-Reaktion dimerisieren.

In der vorliegenden Arbeit richtet sich das Hauptinteresse auf die Struktur der aus Mesitol bzw. 2,6-Dimethylphenol erhaltenen Dimeren. Sie seien der Kürze halber im folgenden als "2,4,6-Dimeres" bzw. "2,6-Dimeres" bezeichnet.

Das 2,4,6-Dimere war von uns schon vor einigen Jahren als Dien-Philodienaddukt der Formel IV bzw. IVa aufgefasst worden<sup>2</sup>. Wie uns Herr Prof. F. Wessely, Wien, mitteilte, war man in seinem Arbeitskreis um etwa dieselbe Zeit zu der gleichen Auffassung gekommen. Das Dimere war im Wiener Institut bei der Hydrolyse von monomerem 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X) erhalten worden; ein direkter Vergleich des so gebildeten Dimeren mit unserem bei der Perjodatoxydation gewonnenen Produkt vom Schmp. 182–183° bestätigte die Identität der beiden Substanzen (vgl. hierzu auch Zitat<sup>4</sup>). Später gelang es Metlesics und Wessely<sup>5</sup>, das einfachste *o*-Chinolacetat, 2-Methyl-*o*-chinolacetat, in das dimere 2-Methyl-*o*-chinol überzuführen und für letzteres die Struktur



IX eindeutig festzustellen. Dieses Ergebnis stützte auch die für das 2,4,6-Dimere angenommene Struktur (IV oder IVa)\*.

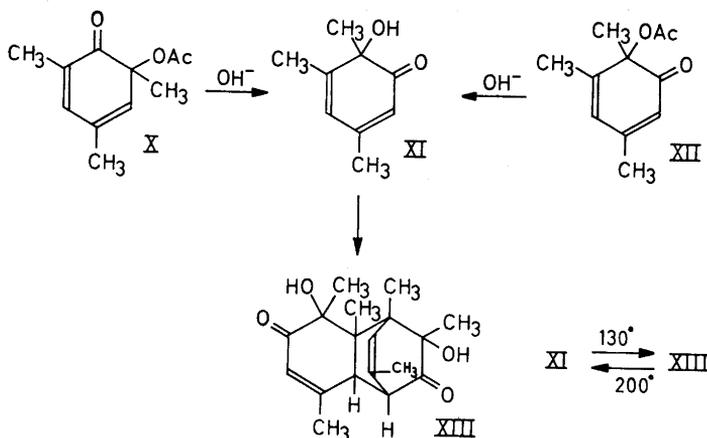
Kürzlich veröffentlichten aber Wessely und Mitarbeiter<sup>6</sup> Versuche, die sie zu einer Revision der Formel IV (bzw. IVa) veranlassten. Man hatte gefunden, dass kalte alkalische Verseifung von 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X) neben dem Dimeren vom Schmp. 182–183° auch ein monomeres Trimethyl-*o*-chinol lieferte. Letzteres war jedoch nicht das erwartete 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol (III), sondern das isomere 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI), das auch bei alkalischer Hydrolyse von 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinolacetat (XII) entstand. Wurde das 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol XI auf 130° erhitzt, so ging es in das Dimere vom Schmp. 182–183° über, und letzteres zerfiel beim Erhitzen auf 200° teilweise unter Bildung des monomeren 2,3,5-substituierten *o*-Chinols (XI).

Diese Ergebnisse erklärten Wessely und Mitarbeiter<sup>6</sup> folgendermassen: Das bei der Verseifung von 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X) freigelegte *o*-Chinol III unterlag unter der Einwirkung des Alkalis einer Acyloinumlagerung (vgl. Zitat<sup>7</sup>) zu 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI), welches zum Teil dimerisierte. Dem Dimeren vom Schmp. 182–183° sollte demnach nicht die bis dahin angenommene Struktur des dimeren 2,4,6-Trimethyl-

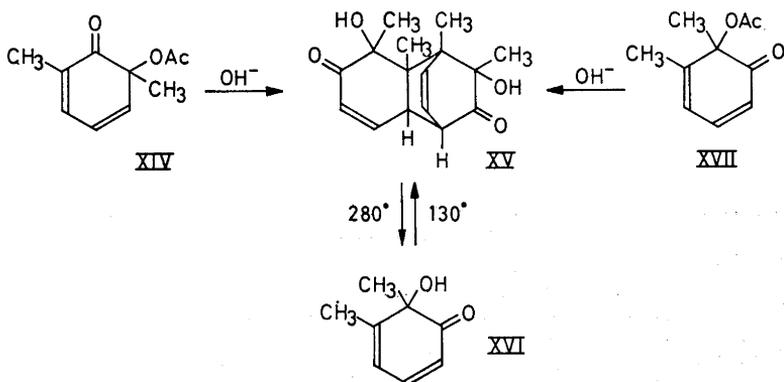
\* Im folgenden wird der Einfachheit halber von den beiden möglichen Formeln IV und IVa für das 2,4,6-Dimere die dem Dimeren IX entsprechende Formel IV als die richtige angenommen. Für die übrigen in der vorliegenden Arbeit behandelten *o*-Chinoldimeren wird analog verfahren.

\*\* Herr Professor Wessely machte uns diese Arbeit freundlicherweise vor ihrem Erscheinen als Korrekturabzug zugänglich.

*o*-chinols (IV), sondern die des dimeren 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinols (XIII) zukommen. Damit schien auch die thermische Bildung des Dimeren aus dem Monomeren XI und die Regenerierung des letzteren beim Erhitzen des Dimeren verständlich zu sein.



Ähnliche Verhältnisse fanden Wessely und Mitarbeiter<sup>6</sup> beim 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat (XIV). Dies ging beim alkalischen Verseifen direkt in ein Dimeres vom Schmp. 196° über, welches beim Erhitzen auf 280° 2,3-Dimethyl-*o*-chinol (XVI) lieferte. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass bei der alkalischen Verseifung von XIV unter Acyloinumlagerung Isomerisierung zu XVI eintrat, und dass letzteres sich sofort zum dimeren 2,3-Dimethyl-*o*-chinol (XV) stabilisierte. Das gleiche Dimere erhielt man auch bei alkalischer Verseifung von 2,3-Dimethyl-*o*-chinolacetat (XVII).



Wie bereits erwähnt, ist das von Wessely c.s.<sup>6</sup> aus 2,4,6- und aus 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X, XII) (alkalische Verseifung) sowie aus 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (bei 130°) erhaltene Dimere (Schmp. 182–183°) identisch mit dem von uns bei der Perjodatoxydation von Mesityl erhaltenen Produkt gleichen Schmelzpunkts. Neuerdings erwies sich auch das in Wien aus 2,6-



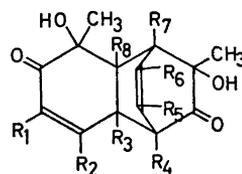


Table 1. Maxima der K-Banden einiger *o*-Chinoldimeren (Lösungsmittel: 96 % Äthanol).

Substanz	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	K-Bande		
									log $\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	
										gef.	ber.
Dimeres 2-Methyl- <i>o</i> -chinol (IX) <sup>5</sup> Diacetat von IX <sup>5</sup>	H	H	H	H	H	H	H	H	3.89	228 <sup>a</sup>	227
	"	"	"	"	"	"	"	"	3.81	227	227
Dimeres 2,4-Dimethyl- <i>o</i> -chinol <sup>1</sup> Diacetat <sup>1</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	3.88	225 <sup>a</sup>	227
	"	"	"	"	"	"	"	"	3.95	226	227
Dimeres 2,5-Dimethyl- <i>o</i> -chinol <sup>10</sup> Diacetat <sup>10</sup>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	3.93	236	239
	"	"	"	"	"	"	"	"	4.01	235	239
Dimeres 2,6-Dimethyl- <i>o</i> -chinol (VIII) Diacetat von VIII Dimeres 2,3-Dimethyl- <i>o</i> -chinol (XV) (unbekannt)	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	3.84	242	237
	"	"	"	"	"	"	"	"	3.80	241	237
	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	227
Dimeres 2,4,6-Trimethyl- <i>o</i> -chinol (IV) Diacetat von IV Dimeres 2,3,5-Trimethyl- <i>o</i> -chinol (XIII) (unbekannt)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	3.83	240 <sup>a</sup>	237
	"	"	"	"	"	"	"	"	3.88	240	237
	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	239

<sup>a</sup> Maximum unscharf (Schulter) wegen Überlagerung der K-Bande mit einer Bande mit Max. bei 210–212 m $\mu$  (gespannte Äthylenbrücke, vgl. S. 1586). In den übrigen Fällen war das K-Maximum von der kürzerwelligen Bande deutlich getrennt (s. Fig. 1).

dimerisierten. Unter den Bedingungen, wie sie von uns bei der Perjodat-oxydation verwendet wurden — das pH der wässrigen NaJO<sub>4</sub>-Lösung ist 4–5 — erschien indessen die Annahme einer Acyloinumlagerung, noch dazu einer rasch verlaufenden, recht unwahrscheinlich.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass den beiden Dimeren die Strukturen des dimeren 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinols (IV) bzw. des dimeren 2,6-Dimethyl-*o*-chinols (VIII) zukommen; die von Wessely und Mitarbeitern<sup>6</sup> vorgeschlagene

nen isomeren Strukturen XIII (2,3,5-Trimethylstruktur) und XV (2,3-Dimethylstruktur) (s.s. 1583) sind durch IV bzw. VIII zu ersetzen.\*

Wertvolle Aufschlüsse lieferte zunächst ein Vergleich der UV-Absorptionsspektren verschiedener dimerer *o*-Chinole. Diese Substanzen zeigen die für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketonsysteme charakteristischen Spektren mit einer kurzwelligen Bande hoher Extinktion (K-Bande) und einer längerwelligen Bande niedrigerer Extinktion (R-Bande) (Fig. 1). Die Lage des Maximums der K-Bande wird bekanntlich beeinflusst von der Anzahl und Stellung der Substituenten an der Äthylenbindung des konjugierten Enonsystems und lässt sich nach den von Woodward<sup>8</sup> angegebenen und von Fieser und Fieser<sup>9</sup> besonders in der Sterinreihe weiter geprüften Regeln berechnen. In Tabelle 1 sind die von uns bestimmten K-Maxima für fünf verschiedene Dimere und deren Diacetyl-derivate zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Werte für die Dimere des 2-Methyl-<sup>5</sup>, 2,4-<sup>1</sup> und 2,5-Dimethyl-*o*-chinols<sup>10</sup> sich gut an die berechneten Werte anschliessen. Was das Trimethylchinoldimere betrifft, lässt sich auf Grund der Lage der K-Bande keine Entscheidung zwischen den Isomeren IV (2,4,6-Struktur mit  $\alpha,\beta$ -Substitution) und XIII (2,3,5-Struktur mit  $\beta,\beta$ -Substitution) treffen, da der Unterschied zwischen den für die beiden Isomeren berechneten Werten ( $2 m\mu$ ) zu gering ist. Aufschlussreich ist dagegen das Spektrum des 2,6(2,3?)-Dimethyl-*o*-chinol-dimeren. Die Lage seines K-Maximums ist die für ein  $\alpha,\beta$ -disubstituiertes Enon der Struktur VIII (dimeres 2,6-Dimethyl-*o*-chinol) zu erwartende und lässt sich nicht vereinbaren mit der von Wessely c.s.<sup>6</sup> angenommenen Struktur XV eines dimeren 2,3-Dimethyl-*o*-chinols ( $\beta$ -monosubstituiertes Enon).

Die in Fig. 1 wiedergegebenen Spektren der fünf verschiedenen *o*-Chinoldimeren und ihrer Acetate zeigen eine der K-Bande vorgelagerte, mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Absorptionsbande im Bereich von 210–215  $m\mu$ . Es erscheint möglich, dass es sich hier um die Absorption der Äthylenbrücke handelt, die wegen der beträchtlichen Spannung des *Bicyclooctensystems* gegenüber der normalen Äthylenabsorption bathochrom verschoben ist. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Bande verschwindet, d.h. vermutlich ihre normale Lage unterhalb 200  $m\mu$  annimmt, wenn die Ketolgruppierung des *Bicyclooctensystems* durch Perjodat aufgespalten wird, wobei ein spannungsfreies Naphthalinsystem entsteht. Hierüber soll später berichtet werden.

Für die Richtigkeit der Strukturen IV bzw. VIII für die aus Mesitol bzw. 2,6-Dimethylphenol erhaltenen Dimere (2,4,6-Dimeres bzw. 2,6-Dimeres) sprechen ferner folgende Ergebnisse:

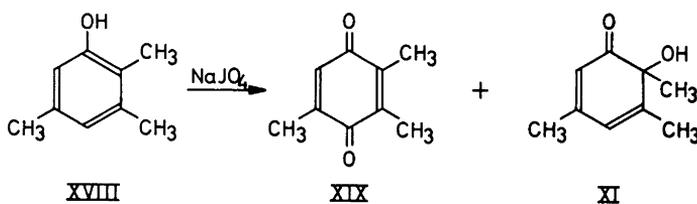
Das 2,4,6-Dimere lieferte beim kurzen Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Äthylacetatlösung und in Gegenwart von Perchlorsäure als Katalysator (eine Methode<sup>11</sup>, die sich für die Acetylierung des dimeren 2,4-Dimethyl-*o*-chinols bewährt hatte<sup>1</sup>) ein Diacetat (IV, OAc statt OH) vom Schmp. 162–163°. Sein UV-Spektrum (Fig. 1) zeigte an, dass das konjugierte Enonsystem

\* Nach Fertigstellung des vorliegenden Manuskriptes übersandte uns Herr Prof. F. Wessely den Sonderdruck einer soeben erschienenen Arbeit von Zbiral, E., Wessely, F. und Lahrmann, E. *Monatsh.* 91 (1960) 92, in welcher die genannten Autoren gewisse Zweifel an der Richtigkeit der früher<sup>6</sup> angenommenen Dimerstrukturen XIII und XV äussern. Nach gleichzeitiger brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. Wessely liegen nun in seinem Arbeitskreis weitere Ergebnisse vor, welche nicht mit Struktur XV sondern nur mit Struktur VIII für das dimere Dimethyl-*o*-chinol in Einklang gebracht werden können.

erhalten geblieben und demnach eine Acyloinumlagerung nicht eingetreten war. Durch milde alkalische Verseifung (äthanolische Kalilauge, Zimmertemp.) wurde aus dem Diacetat das 2,4,6-Dimere IV regeneriert. Auch unter dem Einfluss des Alkalis erfolgte also beim Dimeren keine Acyloinumlagerung. Wurde nun das Diacetat auf 180° erhitzt, so trat Retrodienzerfall unter Bildung von 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X), Schmp. 82–84°, ein, das durch Vergleich mit einer nach Wessely und Sinwel<sup>12</sup> aus Mesitol und Bleitetraacetat dargestellten Probe identifiziert wurde.

Die einfachste Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen ist, dass das aus Mesitol mit Perjodat erhaltene Produkt das Dimere des 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinols und nicht des 2,3,5-Trimethylisomeren ist. Folgende Versuche über die Perjodatoxydation des 2,3,5-Trimethylphenols (XVIII) bestätigen diese Auffassung.

2,3,5-Trimethylphenol (XVIII) verbrauchte unter den beim Mesitol bzw. 2,6-Dimethylphenol angewandten Bedingungen Perjodat erheblich langsamer als die beiden letztgenannten Phenole. Erst nach mehreren Stunden war XVIII nicht mehr nachweisbar. Aus dem Reaktionsgemisch liess sich in guter Ausbeute ein rotes Öl isolieren, das leicht im Vakuum destillierte. Das Destillat, ein gelbes, bei Temperaturen unter 12° kristallin erstarrendes Öl, erwies sich als ein Gemisch von 2,3,5-Trimethyl-*p*-chinon, Schmp. 34°, (XIX)<sup>13</sup>, und monomerem 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol, Schmp. 42°, (XI)<sup>6</sup>. Ein dimeres Produkt war nicht zu entdecken.



Die Perjodatoxydation von 2,3,5-Trimethylphenol (XVIII) lieferte somit — neben dem *p*-Oxydationsprodukt XIX — monomeres 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI), das unter den Versuchsbedingungen nicht in ein Dimeres überging. Dieses Ergebnis schliesst aus, dass das bei der analogen Oxydation des Mesitols erhaltene Produkt vom Schmp. 182–183° ein Dimeres des 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinols (XIII) sein könne, wie von Wessely c.s.<sup>6</sup> angenommen wurde.

Über die unterschiedliche Geschwindigkeit der Perjodatoxydation verschiedener Typen von Alkylphenolen sowie über die verschiedene Neigung der entsprechenden Alkyl-*o*-chinole zur Dimerisierung soll später zusammenhängend berichtet werden.

Ähnliche, bisher nur orientierende, Versuche wurden mit 2,3-Dimethylphenol unternommen. Auch sie gaben kein dimeres Produkt. Dies spricht gegen die Auffassung, dass das aus 2,6-Dimethylphenol mit Perjodat sowie das von Wessely c.s.<sup>6</sup> auf andere Weise erhaltene, damit identische Produkt

vom Schmp. 194–196° ein dimeres 2,3-Dimethyl-*o*-chinol sei. Die Richtigkeit unserer Auffassung, dass dieses Produkt das 2,6-Dimere (VIII) ist, wurde durch die folgenden Versuche gestützt.

Das "2,6-Dimere" gab mit AcOAc–HClO<sub>4</sub> glatt ein Diacetat vom Schmp. 159–160° (Formel VIII, OAc statt OH). Sein UV-Spektrum (Fig. 1) zeigt wie das Ausgangsmaterial die für das  $\alpha,\beta$ -substituierte konjugierte Enonsystem charakteristische K-Bande (s. Tab. 1) sowie die R-Bande um 300 m $\mu$ . Wurde das Diacetat auf 180° erhitzt, so gab es unter Retrodierenzerfall 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat (XIV), identifiziert mit einer nach Wessely und Mitarb.<sup>6</sup> erhaltenen Probe derselben Substanz. Umgekehrt liess sich das monomere Acetat XIV durch Erhitzen auf 120° wieder in das dimere Dimethyl-*o*-chinolacetat vom Schmp. 159–160° überführen. Diese Ergebnisse sind analog den von Metlesics und Wessely<sup>5</sup> für das Dimere des 2-Methyl-*o*-chinolacetats (IX, OAc statt OH) bzw. das entsprechende Monomere beschriebenen; sie sind im Einklang mit Formel VIII für das Dimethyl-*o*-chinoldimere.

Bei der thermischen Dimerisierung des 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetats (XIV) entstand neben dem acetylierten Dimeren vom Schmp. 159–160° noch ein isomeres Produkt vom Schmp. 182–84°. Es enthält ebenfalls das  $\alpha,\beta$ -substituierte konjugierte Enonsystem (K-band bei 238 m $\mu$ , R-band bei 310 m $\mu$ ) und könnte vielleicht das Diacetat des isomeren 2,6-Dimeren (VIIIa, OAc statt OH) sein.

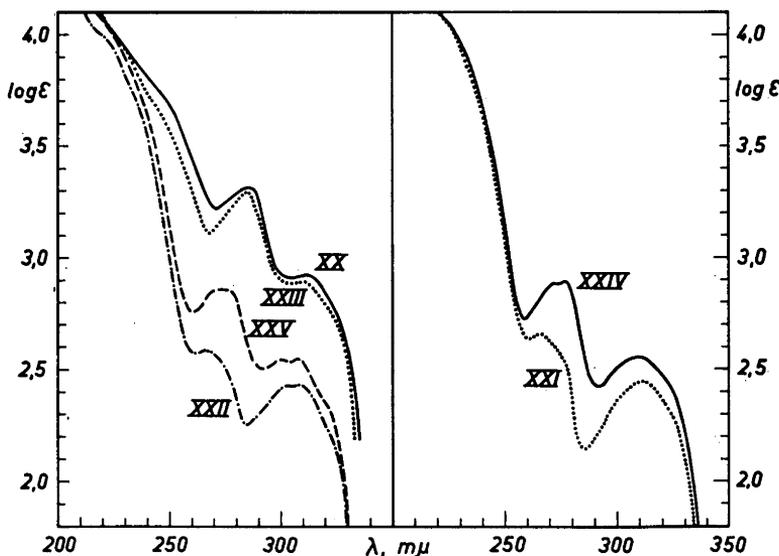


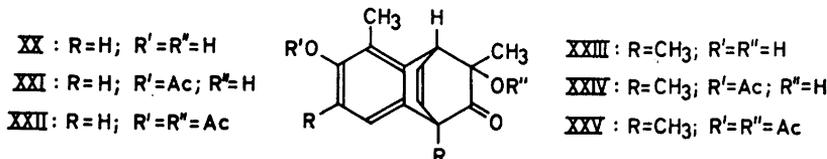
Fig. 2. Ultraviolett-Absorptionsspektren. Lösungsmittel: 96-proz. Äthanol.  
2-Methyl-*o*-chinol-anhydrodimeres (XX), dessen Monoacetat (XXI) und Diacetat (XXII).  
2,6-Dimethyl-*o*-chinol-anhydrodimeres (XXIII), dessen Monoacetat (XXIV) und Diacetat (XXV).

Im Gegensatz zum 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat blieb das von Wessely und Mitarb.<sup>14</sup> beschriebene 2,3-Dimethyl-*o*-chinolacetat bei 120° unverändert.

Ein weiteres für das vorliegende Strukturproblem wichtiges Ergebnis lieferte die alkalische Hydrolyse des acetylierten 2,6-Dimeren (VIII, OAc statt OH). Es entstanden zwei Produkte in ungefähr gleicher Menge, nämlich ein in wässrigem Alkali unlösliches sowie ein alkalilösliches, das beim Neutralisieren der alkalischen Lösung mit CO<sub>2</sub> ausfiel. Das erstere war das erwartete Ausgangsdimere C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (VIII). Das zweite, vom Schmp. 172–174°, hatte die Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, enthielt also 1 Mol. H<sub>2</sub>O weniger als VIII; es sei als "Anhydro-2,6-dimeres" bezeichnet. Sein IR-Spektrum zeigte neben der für die dimeren *o*-Chinole typischen Hydroxylbande um 3 460 cm<sup>-1</sup> eine längerwellige Hydroxylbande (bei 3 290 cm<sup>-1</sup>). Von den beiden im Spektrum des Ausgangsdimeren VIII vorhandenen CO-Banden (1 672 cm<sup>-1</sup> für die konjugierte, und 1 712 cm<sup>-1</sup> für die isolierte Ketogruppe) war im Spektrum des Anhydrodimeren nur noch die Bande der isolierten Ketogruppe zu erkennen. Um 1 600 cm<sup>-1</sup> gab sich eine, allerdings schwach ausgeprägte, "aromatische" Doppelbande (1 614 und 1 586 cm<sup>-1</sup>) zu erkennen. Diese Daten legten nahe, dass es sich um ein Phenol handelte. Das UV-Spektrum der Substanz (Fig. 2) wies eine Bande mit Maximum bei 285 mμ (log ε = 3.29) auf, sowie eine längerwellige Bande bei 311 mμ (log ε = 2.89).

Durch Essigsäureanhydrid-Pyridin wurde die saure Hydroxylgruppe des Anhydrodimeren unter Bildung eines Monoacetats vom Schmp. 150–152° (UV-Spektrum, Fig. 2) verestert, während das tert. alkoholische Hydroxyl intakt blieb. Im IR-Spektrum liess sich das Phenolester-CO bei 1 755 cm<sup>-1</sup>, das tert. OH bei 3 430 cm<sup>-1</sup> erkennen. (Auch die tertiären Hydroxylgruppen des 2,6-Dimeren und anderer *o*-Chinoldimeren sind gegen AcOAc-Pyridin, selbst beim Kochen, resistent.) Einwirkung von AcOAc-HClO<sub>4</sub> auf das Anhydrodimere oder dessen Monoacetat lieferte dagegen erwartungsgemäss ein Diacetat, Schmp. 176–178°, (UV-Spektrum, Fig. 2), aus welchem durch milde alkalische Verseifung das Anhydro-2,6-dimere vom Schmp. 172–174° regeneriert wurde.

Die Struktur des Anhydro-2,6-dimeren ergab sich aus Vergleichsversuchen mit dem dimeren 2-Methyl-*o*-chinolacetat (IX, OAc statt OH) von Metlesics und Wessely<sup>5</sup>. Wurde die letztgenannte Substanz mit äthanolischer Kalilauge bei Zimmertemperatur behandelt, so entstand das Phenol XX, dessen Diacetat XXII Metlesics und Wessely<sup>5</sup> aus dem Dimeren IX oder seinem Diacetat durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid-Natriumacetat erhalten und zu XX verseift hatten. Die Struktur des Phenols XX ist von den genannten Autoren eindeutig festgelegt worden<sup>5</sup>.



Das Phenol XX zeigt weitgehende spektrale Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen Anhydro-2,6-dimeren; im IR-Spektrum des Phenols XX<sup>5</sup> sind die "aromatischen Banden" um 1 600 und 1 500 cm<sup>-1</sup> jedoch deutlich ausgeprägt. Überzeugend für die strukturelle Analogie ist vor allem die Ähnlichkeit der charakteristischen UV-Spektren der beiden Phenole (Fig. 2). Wie das Anhydro-2,6-dimere gibt auch Phenol XX mit AcOAc-Pyridin ein Monoacetat, Schmp. 127—129° (XXI), und mit AcOAc-HClO<sub>4</sub> das bereits von Metlesics und Wessely<sup>5</sup> beschriebene Diacetat (XXII) (UV-Spektren, Fig. 2).

Auf Grund dieser klaren Analogien kann dem Anhydro-2,6-dimeren die Struktur XXIII, seinem Monoacetat Struktur XXIV und seinem Diacetat Struktur XXV zuerteilt werden.

Die Bildung des Phenols XXIII aus dem Acetat des Dimethyl-*o*-chinol-dimeren lässt sich aber wieder nur mit der 2,6-Dimethylstruktur (VIII) für das letztere in Einklang bringen. In dieser Struktur sind — wie beim Acetat des dimeren 2-Methyl-*o*-chinols (IX), — die angulären Positionen mit Wasserstoff besetzt. Dies lässt die bei der alkalischen Verseifung eintretende Abspaltung von HOAc und die damit einhergehende Aromatisierung des brückenlosen Sechsrings verstehen. Ein solcher Reaktionsverlauf wäre nicht möglich, wenn dem ursprünglichen Dimeren die von Wessely c.s.<sup>6</sup> vorgeschlagene Struktur des dimeren 2,3-Dimethyl-*o*-chinols XV (mit einer angulären CH<sub>3</sub>-Gruppe) zukäme.

Die Mono- und Diacetate der Phenolalkohole XX und XXIII zeigen wie diese selbst in ihren UV-Spektren zwei Banden oder Bandengruppen (Fig. 2). Von diesen ist die kürzerwellige sicher auf den phenolischen Ring zurückzuführen; die längerwellige ist möglicherweise einem Überschneiden der  $\pi$ -Orbitale des aromatischen Rings und der in  $\beta,\gamma$ -Stellung zu ihm stehenden Ketogruppe (und Äthylengruppe?) zuzuschreiben, wie es von Cookson und Wariyar<sup>15</sup> für  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Ketone von geeignetem sterischem Bau angenommen wird. Für eine Verbindung verwandter Struktur ( $\beta$ -Naphthol-Maleinsäureanhydrid-Addukt, *exo*-Form) hat Wariyar<sup>16</sup> eine Absorptionskurve von recht ähnlichem Typus angegeben.

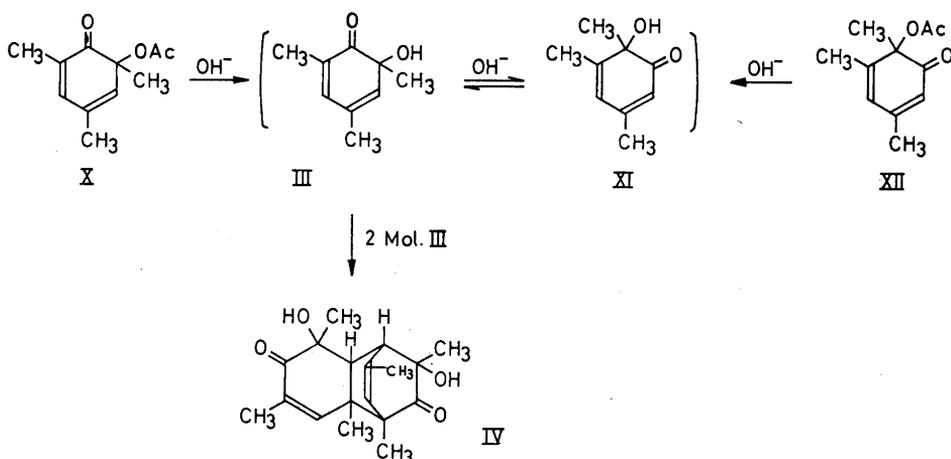
Wie bereits erwähnt, erhielten Metlesics und Wessely<sup>5</sup> das aromatische Diacetat XXII durch (2-stündiges) Erhitzen des dimeren 2-Methyl-*o*-chinols (IX) mit AcOAc-NaOAc. Auch bei solcher Behandlung verhielt sich das 2,6-Dimere (VIII) im Prinzip analog, denn aus dem Reaktionsgemisch konnte das Diacetat XXV des Anhydro-2,6-dimeren isoliert werden. Daneben entstand noch das Diacetat von VIII, und ausserdem war in beträchtlichem Ausmass Retrodienzerfall zum 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat (XIV) eingetreten. Erwartungsgemäss lieferte auch das Diacetat von VIII beim Erhitzen mit AcOAc-NaOAc das Diacetat XXV neben monomerem 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat (XIV).

#### DISKUSSION

Mit den voranstehenden Ergebnissen dürften die Strukturen des 2,4,6-Dimeren und des 2,6-Dimeren eindeutig im Sinne der Formeln IV bzw. VIII entschieden sein. Es erhebt sich dann die Frage, wie die eingangs kurz besprochenen Versuche von Wessely und Mitarbeitern<sup>6</sup> zu erklären sind, wonach dieselben Dimeren auch aus 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol bzw. 2,3-Dimethyl-*o*-

chinol in Gegenwart von Alkali oder beim Erhitzen auf 130° entstehen. Es seien zunächst die Verhältnisse bei den Trimethyl-*o*-chinolen betrachtet.

Wessely und Mitarb.<sup>4,6</sup> fanden, dass alkalische Verseifung von 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X) zur gleichzeitigen Bildung von 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI) und des Dimeren vom Schmp. 182—183° führt und nahmen an, dass letzteres durch Dimerisierung von XI entstand, das seinerseits aus dem eigentlich zu erwartenden 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol (III) durch Acyloinumlagerung gebildet worden war. Wir nehmen nun an, dass ein Teil des primär aus X freigelegten *o*-Chinols III sich zum Dimeren IV dimerisiert, während ein anderer Teil, in Konkurrenz mit der Dimerisierung, durch Acyloinumlagerung in das isomere *o*-Chinol XI übergeführt wird. Dem letzteren geht aber, wie oben gezeigt wurde, die Fähigkeit zur Dimerisierung ab und es kann deshalb als Monomeres isoliert werden.

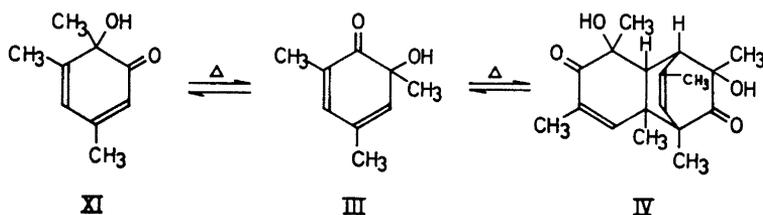


Es ist weiterhin anzunehmen, dass die Acyloinumlagerung  $\text{III} \rightleftharpoons \text{XI}$  reversibel ist (vgl. hierzu auch Derkosch und Kaltenecker<sup>17</sup>); man wird deshalb erwarten müssen, dass das 2,4,6-Dimere IV auch bei alkalischer Verseifung von 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinolacetat (XII) — neben dem freien 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol XI — entsteht. Wessely c.s. geben allerdings nur die Bildung von XI an. Man würde ferner erwarten, dass aus dem Gleichgewicht  $\text{III} \rightleftharpoons \text{XI}$  allmählich alles *o*-Chinol in das Dimere IV übergeht. Dass bei der Verseifung von X die Produkte XI und IV nebeneinander gefunden wurden<sup>4,6</sup>, ist wohl auf die Kürze der Versuchsdauer (10 Min.) zurückzuführen.

Bei der Oxydation des Mesitols mit Perjodat entsteht als *o*-Oxydationsprodukt zweifellos das 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol III. Es dimerisiert sich sehr rasch vollständig zum Dimeren IV. Unter den angewandten Versuchsbedingungen (wässrige Lösung, pH 4—5) erfolgt keine Acyloinumlagerung, denn im rohen Reaktionsprodukt liess sich infrarotspektroskopisch kein 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol nachweisen. Bei der Perjodatoxydation von 2,3,5-Trimethylphenol (XVIII) dagegen entstand als *o*-Oxydationsprodukt ausschliess-

lich 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI) — welches nicht dimerisiert —, und da Acyloinumlagerung bei pH 4—5 offenbar nicht stattfindet, trat auch kein 2,4,6-Dimeres (IV) auf.

Die Ergebnisse der thermischen Versuche lassen sich auf ähnlicher Grundlage deuten. Nimmt man an, dass 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI) bei höherer Temperatur einer reversiblen Acyloinumlagerung unterliegt, so versteht man, weshalb es — über 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol (III) — allmählich in das 2,4,6-Dimere (IV) übergeht<sup>6</sup>. Und man versteht auch, warum das Dimere IV beim thermischen Retrodienzerfall<sup>6</sup> — über 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol — das 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (XI), neben unverändertem Dimeren IV, liefert:



Das Eintreten der Acyloinumlagerung nicht nur in alkalischer Lösung sondern auch bei höherer Temperatur, die Reversibilität dieser Umlagerungen, sowie die Tatsache, dass 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol unter allen bisher untersuchten Bedingungen rasch dimerisiert, während dem 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol die Dimerisierungstendenz abgeht, scheinen somit alle bisher bekannt gewordenen Befunde widerspruchsfrei zu erklären.

Bei den entsprechenden Acetaten liegen etwas andere Verhältnisse vor. Sowohl 2,3,5- wie 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat, welche durch die Bleitetraacetatmethode von Wessely zugänglich sind, sind als Monomere haltbar. Ihre thermische Dimerisierung ist noch nicht untersucht. Bei der thermischen Spaltung des Acetates des Mesitoldimeren erhielten wir in normaler Weise das 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (X) (s.S. 1587). Im Gegensatz zum freien *o*-Chinol gibt das Acetat keine thermische Acyloinumlagerung, was im Hinblick auf den mutmasslichen Mechanismus dieser Umlagerungsreaktion ganz natürlich erscheint.

Was in der voranstehenden Diskussion am Beispiel des Isomerenpaares 2,4,6- und 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol gesagt wurde, gilt offensichtlich auch für das Paar 2,6- und 2,3-Dimethyl-*o*-chinol. Wir wollen hierauf zurückkommen, wenn begonnene Versuche, insbesondere über das Verhalten des 2,3-Dimethylphenols gegen Perjodat, abgeschlossen sind. Vorläufig lässt sich sagen, dass 2,3-Dimethylphenol — ganz ähnlich wie das 2,3,5-Homologe — verhältnismässig langsam oxydiert wird und dass dabei kein Dimeres entsteht. Dagegen reagiert 2,6-Dimethylphenol, wie oben gezeigt, rasch unter Bildung des dimeren 2,6-Dimethyl-*o*-chinols (VIII). Die von uns gemachte Beobachtung, dass 2,3-Dimethyl-*o*-chinolacetat beim zweistündigen Erhitzen auf 120° unverändert blieb, während das entsprechende 2,6-Isomere dimeri-

sierte (s. S. 1588-9), fügt sich gut in die hier angeführten Zusammenhänge ein. Dies gilt schliesslich auch für den Befund, dass das Diacetat des 2,6-Dimeren thermisch zum monomeren 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat spaltbar ist (s. S. 1588).

## EXPERIMENTELLES

Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Gebiet wurden mit einem registrierenden Spektrophotometer (Perkin-Elmer Spectracord 4 000-A), IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Instrument, Modell 21, aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im Laboratorium Alfred Bernhardt, Mülheim, ausgeführt.

*Perjodatoxydation von Mesitol (I)*. Zu einer Lösung von 5 g Mesitol in 2.3 l Äthanol-Wasser (15:85) wurden 15.7 g Natriummetaperjodat ( $\text{NaJO}_4$ ) (Molverhältnis 1:2), gelöst in 200 ml Wasser, unter Umschütteln zugegeben. Nach 5 Min. wurde unverbrauchtes Perjodat durch Zusatz von 4.55 g Äthylenglykol reduziert. Die schwach grünlichgelb gefärbte Lösung wurde sechsmal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die vereinigten Extrakte wurden nach Trocknen mit wasserfreiem Calciumsulfat im Vakuum zur Trockene gebracht. Der teilweise kristalline Rückstand wurde einige Male mit kaltem Hexan ausgezogen, und der ungelöst verbleibende kristalline Anteil aus Benzol umkristallisiert. Farblose Prismen von *dimerem 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol (IV) \**, Schmp. 182–183°; Ausbeute 53 %. (Gef.: C 71.00; H 7.97; aktiver H \*\* 0.64; Mol.-Gew., kryoskop. in HOAc \*\*, 318. Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : C 71.03; H 7.95; aktiver H 0.66; Mol.-Gew. 304.37.) UV-Spektrum s. Tab. 1 und Fig. 1. IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 490, 3 400 (aliph. OH), 1 710 (CO), 1 684 (konj. CO).

Aus dem oben erwähnten Hexanextrakt kristallisierte nach dem Einengen noch eine kleine Menge des Dimeren IV. Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelbes Öl, das beim Abkühlen kristallisierte (Ausbeute 28 %). Umkristallisieren aus Isopropyläther gab farbloses *2,4,6-Trimethyl-*p*-chinol (II)*, Schmp. 45–46° (45.5–46° nach Bamberger und Rising \*). Das UV-Spektrum der Substanz stimmte mit dem von Derkosh und Kaltenegger<sup>18</sup> angegebenen überein.

*Dimeres 2,6-Dimethyl-*o*-chinol (VIII)*. Eine Lösung von 8.8 g 2,6-Dimethylphenol in 2.4 l Wasser wurde unter Rühren mit einer Lösung von 36 g  $\text{NaJO}_4$  in 1.2 l Wasser (Molverhältnis Xylenol:  $\text{NaJO}_4 = 1 : 2.34$ ) versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 30 Min. wurde überschüssiges Perjodat durch Zusatz von 8 ml Äthylenglykol entfernt, und die gelbe, etwas trübe Lösung portionsweise mit insgesamt 800 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Aus dem Extrakt wurde nach Trocknen mit wasserfreiem Gips und Eindampfen i.V. ein uneinheitliches kristallines Rohprodukt erhalten. Letzteres wurde mit 30 ml Hexan ausgekocht, wobei 6.3 g rohes VIII vom Schmp. 187–192° zurückblieben. Ausbeute 64 %. Umkristallisieren aus Benzol-Hexan gab farblose Prismen, Schmp. 194–196°. (Gef.: C 69.33; H 7.27; O 23.15. Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ : C 69.54; H 7.30; O 23.16.) UV-Spektrum s. Tab. 1 und Fig. 1. IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 400 (aliph. OH), 1 712 (CO), 1 672 (konj. CO).

Aus dem Hexanextrakt (s. oben) kristallisierten 1.1 g (12 %) *2,6-Dimethyl-*p*-chinon (VI)*, Schmp. 73°.

*Diacetat des dimeren 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinols (IV, OAc statt OH)*. Dimeres 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinol (IV) (1.2 g) wurde in 15 ml einer 2 M Lösung von Essigsäureanhydrid in Äthylacetat, die 1.15 % Perchlorsäure enthielt<sup>11</sup>, gelöst. Nach 10 Min. wurde mit etwas Wasser zersetzt, die Äthylacetatschicht einige Male mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.V. eingedampft. Der feste Rückstand gab beim Umkristallisieren aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 162–163° (69 %). (Gef.: C 67.87; H 7.31; COCH<sub>3</sub> 21.12. Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$ : C 68.02; H 7.27; COCH<sub>3</sub> 22.17.) UV-Spektrum s. Tab. 1 und Fig. 1. IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1 738 (Inflexion), 1 730 (Ester-CO und CO), 1 696 (konj. CO).

Verseifung des Diacetats mit 10-proz. äthanolischer Kalilauge (16 Std. bei Zimmer-temp.) gab das Ausgangsdimere IV.

\* Diplomarbeit L. Junghahn, 1954<sup>3</sup>.

\*\* Diese Bestimmungen wurden von Herrn tekn.lic. R. Magnusson ausgeführt.

*Thermische Spaltung des dimeren 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats (IV, OAc statt OH).* Das Acetat (650 mg) wurde in einem Knierohr, das an das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen war, durch Eintauchen des Rohres in ein auf 180° erwärmtes Ölbad rasch erhitzt. Innerhalb weniger Minuten destillierte ein gelbliches, allmählich kristallin erstarrendes Öl in den gekühlten Teil des Röhrchens über. Umkristallisieren aus Isopropyläther gab gelblich-weiße Prismen von 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat (III), (Ausbeute 73 %), Schmp. 82–84°, wie von Wessely und Sinwel<sup>12</sup> angegeben. UV- und IR-Spektrum stimmten mit den von Derkosch und Kaltenecker<sup>17,18</sup> veröffentlichten Spektren überein.

*Perjodatoxydation von 2,3,5-Trimethylphenol (XVIII).* Eine Lösung von 4 g des Phenols in 1.8 l Äthanol-Wasser (15:85) wurde mit einer Lösung von 18.95 g Na<sub>2</sub>JO<sub>4</sub> (Molverhältnis 1:3) in 400 ml Wasser versetzt. Nach 16-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das rote Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Eindampfen der mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Methylenchloridlösung i.V. gab ein braunrotes Öl (4.3 g), das bei 2 mm Hg bei 70–80° destillierte. Das goldgelbe Destillat erstarrte unterhalb 12° kristallin. (Versuche mit 30- bzw. 45-stündiger Oxydationsdauer gaben dasselbe Resultat.) Das Absorptionsspektrum einer alkoholischen Lösung des Produktes (Max. bei 225, 255 und 313 m $\mu$ , Min. bei 213 und 284 m $\mu$ ) war mit der Annahme eines Gemisches von 2,3,5-Trimethyl-p-chinon (XIX) ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$ ) und 2,3,5-Trimethyl-o-chinol (XI) ( $\lambda_{\max} = 312 \text{ m}\mu$ <sup>18</sup>) vereinbar. Das IR-Spektrum des Gemisches gab dieselbe Information. Versuche, die Komponenten durch fraktionierte Destillation zu trennen, waren erfolglos.

Die Hexanlösung einer Probe des gelben Gemisches wurde auf eine Säule von Aluminiumoxyd (Merck, stand., "sauer") gebracht. Beim Waschen mit Hexan-Benzol (90:10) wurde eine goldgelbe Zone eluiert, während eine heller gelbe Zone im oberen Teil der Säule adsorbiert blieb und auch mit anderen Lösungsmitteln nicht ausgewaschen werden konnte. Das Hexan-Benzol-Eluat hinterliess beim Eindunsten 2,3,5-Trimethyl-p-chinon (XIX), identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und Spektren mit einem nach Teuber und Rau<sup>13</sup> dargestellten Vergleichspräparat.

Eine weitere Probe des gelben Gemisches wurde in 50-proz. Äthanol gelöst und durch 20 Min. langes Einleiten von SO<sub>2</sub> reduziert. Das Reaktionsgemisch färbte sich zunächst dunkel (Chinhydron) und nahm darauf eine blassgelbe Farbe an. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, und der nach dem Eindampfen der Methylenchloridphase verbleibende Rückstand mit Hexan ausgezogen. Aus der eingeeengten Hexanlösung kristallisierten beim Abkühlen farblose Nadeln, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 96–97° schmolzen und mit 2,3,5-Trimethylphenol (XVIII) keine Schmelzpunktsdepression gaben. Da im Gemisch vor der Reduktion UV- und IR-spektroskopisch kein Phenol nachweisbar war, muss dieses aus 2,3,5-Trimethyl-o-chinol (XI) bei der Reduktion mit SO<sub>2</sub> entstanden sein. Der in Hexan unlösliche Anteil des Reduktionsproduktes war 2,3,5-Trimethyl-hydrochinon, Schmp. 168–169°.

*Diacetat des dimeren 2,6-Dimethyl-o-chinols (VIII, OAc statt OH).* Das Dimere VIII (850 mg) wurde in 10 ml des AcOAc–HClO<sub>4</sub>-Äthylacetat-Reagenses von Fritz und Schenk<sup>11</sup> gelöst. Nach 10 Min. wurde mit 2 ml Wasser zersetzt, die Äthylacetatschicht mit Wasser gewaschen, mit CaSO<sub>4</sub> getrocknet und i.V. eingedampft. Der kristalline Rückstand gab nach dem Umkristallisieren aus Äthanol Prismen vom Schmp. 159–160°. Ausbeute 74 %. (Gef.: C 66.88; H 6.79; CH<sub>3</sub>CO 20.81. Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>: C 66.65; H 6.71; CH<sub>3</sub>CO 23.89.) UV-Spektrum s. Tab. 1 und Fig. 1. IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 1 751, 1 736 (Ester-CO), 1 726 (CO), 1 702 (konj. CO), 1 658 (C=C).

*Thermische Spaltung des dimeren 2,6-Dimethyl-o-chinolacetats (VIII, OAc statt OH).* Das Dimeracetat (190 mg) wurde in einem Knierohr unter Wasserstrahlvakuum rasch auf 180° erhitzt. Nach etwa 10 Min. hatten sich im gekühlten Teil des Röhrchens 175 mg (92 %) eines hellgelben Öls angesammelt, das im Kühlschränk kristallisierte. Umkristallisieren aus Isopropyläther gab fast weisses 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (XIV), Schmp. 34–35°, keine Schmelzpunktsdepression mit einem nach Wessely und Mitarb.<sup>6</sup> hergestellten Vergleichspräparat gleichen Schmelzpunkts. Auch die UV- und IR-Spektren waren identisch. (Gef.: C 66.64; H 6.51; CH<sub>3</sub>CO 25.86. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C 66.65; H 6.71; CH<sub>3</sub>CO 23.89.)

*Thermische Dimerisierung von 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (XIV).* Das monomere Acetat XIV (3.125 g) wurde in einem Kölbchen während 2.5 Std. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 120° gehalten. Das entstandene Öl wurde in 5 ml warmem Äthanol gelöst; beim Abkühlen

wurden 2.05 g (66 Gew.-%) eines farblosen, kristallinen Produktes vom Schmp. 130–155° erhalten. Durch fraktioniertes Kristallisieren aus Äthanol konnte die Hauptmenge dieses Produktes als reines *dimeres 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat* (VIII, OAc statt OH), Schmp. 159–160° (s.o.), erhalten werden. Identifizierung durch Mischschmelzp. und IR-Spektrom.

Als Nebenprodukt wurde aus den Mutterlaugen ein *isomeres Diacetat* vom Schmp. 182–184° in Form farbloser, zugespitzter Prismen isoliert (Gef.: C 66.70; H 6.84; COCH<sub>3</sub> 24.21; Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>: C 66.65; H 6.71; COCH<sub>3</sub> 23.89). UV-Spektrum: Max. bei 238 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.81) und 310 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 2.18). Das IR-Spektrum zeigt eine zusammengesetzte Bande mit Max. bei 1 726, und Inflexionen bei ca. 1 748, 1 738 und 1 710 cm<sup>-1</sup>.

*Alkalische Verseifung des dimeren 2,6-Dimethyl-o-chinolacetats* (VIII, OAc statt OH). Dimeracetat VIII (OAc statt OH) (2.8 g) wurde in 100 ml 10-proz. äthanolischer Kalilauge (die mittels 2-st. Durchleitens von N<sub>2</sub> von Luft befreit worden war) gelöst. Nach 16-stündigem Stehen unter N<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur wurde die nunmehr schwach gelbliche Lösung mit Wasser verdünnt und der Hauptanteil des Alkohols i.V. entfernt. Beim Abkühlen kristallisierten 770 mg farbloser Plättchen, Schmp. 189–194°, nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit *dimerem 2,6-Dimethyl-o-chinol* (VIII) (Ausbeute 36 %).

Die Mutterlauge wurde mit CO<sub>2</sub> neutralisiert, worauf 725 mg farbloser Stäbchen vom Schmp. 167–72° ausfielen. Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser erhöhte den Schmp. auf 172–174°: *Anhydroprodukt des dimeren 2,6-Dimethyl-o-chinols* (XXIII) (Ausbeute 36 %). (Gef.: C 74.51; H 7.14. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: C 74.40; H 7.02.) UV-Spektrum s. Fig. 2. IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 3 460 (aliph. OH), 3 290 (phenol. OH), 1 712 (CO), 1 615, 1 586 (schwach, arom. Ring).

*Monoacetat* (XXIV) des "Anhydro-2,6-dimethyldimeren". Phenol XXIII (200 mg) wurde in 20 ml eines Gemisches von AcOAc und Pyridin (1:1) gelöst. Nach 16-stündigem Stehen bei Zimmertemp. wurde in Eiswasser gegossen und das ausgefallene Öl in Methylenchlorid aufgenommen. Die Methylenchloridphase wurde mit wässrigem Bikarbonat und Wasser gewaschen, mit CaSO<sub>4</sub> getrocknet und i.V. eingedampft. Der feste Rückstand gab nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Hexan das Monoacetat XXIV vom Schmp. 150–152°. Ausbeute 82 %. (Gef.: C 71.83; H 6.62. Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>: C 71.98; H 6.71.) UV-Spektrum s. Fig. 2. IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 3 475 (aliph. OH), 1 769 (Enolester-CO), 1 713 (CO), 1 617, 1 593 (schwach, arom. Ring).

*Diacetat* (XXV) des "Anhydro-2,6-dimethyldimeren". a) Phenol XXIII (47 mg) wurde in 1 ml des AcOAc-HClO<sub>4</sub>-Reagenses<sup>11</sup> gelöst. Nach 10 Min. wurde mit Wasser zersetzt und mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Aus der Äthylacetatphase wurde das Diacetat XXV erhalten, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 176–178° schmolz. (Ausbeute 79 %). (Gef.: C 70.13; H 6.48; COCH<sub>3</sub> 25.13. Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C 69.98; H 6.39; COCH<sub>3</sub> 27.07.) UV-Spektrum s. Fig. 2. IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 1 758 (Enolester-CO), 1 738 (Ester-CO), 1 730 (Inflexion, CO), 1 615 (schwach, arom. Ring).

b) Analoge Behandlung des Monoacetats XXIV lieferte ebenfalls das Diacetat XXV. Verseifung mit 10-proz. alkoholischem KOH in der Kälte regenerierte aus dem Diacetat XXV den Phenolalkohol XXIII.

*Alkalische Verseifung des dimeren 2-Methyl-o-chinolacetats* (IX, OAc statt OH). Dimeracetat IX (OAc statt OH)<sup>5</sup> (135 mg) wurde in 4 ml luftfreier 10-proz. alkoholischer Kalilauge 16 Std. unter N<sub>2</sub> stehen gelassen. Nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit HOAc wurde ein Teil des Alkohols i.V. entfernt, wobei ein Rohprodukt ausfiel (ca 50 %), das nach Umkristallisieren aus abs. Äthanol-Benzol das *phenolische Anhydroprodukt* XX, Schmp. 184–185°, gab. Es war nach Mischschmp. und Spektren identisch mit einer nach Metlesics und Wessely<sup>5</sup> dargestellten Probe gleichen Schmelzpunkts. UV-Spektrum s. Fig. 2. IR-Banden wie von Metlesics und Wessely<sup>5</sup> angegeben; zusätzlich sei das Vorkommen einer Bande bei 1 497 cm<sup>-1</sup> (arom. Ring) vermerkt.

*Monoacetat* XXI. Acetylierung von XX mit AcOAc-Pyridin bei Zimmertemp. gab farblose Kristalle von XXI, Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol-Hexan 127–129°. (Gef.: C 70.42; H 5.66. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 70.57; H 5.92.) UV-Spektrum s. Fig. 2. IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 3 450 (aliph. OH), 1 754 (Enolester-CO), 1 716 (CO), 1 604 (schwach, arom. Ring).

Zu den bei den entsprechenden Verbindungen angegebenen IR-Daten der *o*-Chinoldimeren sowie der Anhydrodimeren und ihrer Acetylivate sei hier folgendes bemerkt. Während bei den *o*-Chinoldimeren (vgl. IV und VIII) sowohl die isolierte wie die konju-

gierte CO-Gruppe durch Banden normaler Lage gekennzeichnet sind, liegen die entsprechenden Banden bei den Diacetaten (IV bzw. VIII, OAc statt OH) nach ungewöhnlich hoher Frequenz verschoben; die Banden für das konjugierte CO finden sich bei 1696 bzw. 1702  $\text{cm}^{-1}$ , und diejenigen des isolierten CO werden teilweise von den Ester-carbonylbanden überlagert. Ähnliche Verhältnisse werden bei den Anhydrodimeren beobachtet. Sowohl die freien Verbindungen (XXIII, XX<sup>4</sup>) wie deren Monoacetate (mit verestertem Phenolhydroxyl) geben eine CO-Absorption normaler Lage, während bei den Diacetaten (XXV bzw. dem Diacetat von XX<sup>4</sup>) die entsprechenden Banden bei 1730 bzw. 1732 als Inflexionen, überlagert von den Ester-carbonylbanden, auftreten.

*Erhitzen von dimerem 2,6-Dimethyl-o-chinol (VIII) mit AcOAc—AcONa.* Das Dimere VIII (2.0 g) wurde mit 20 ml AcOAc und 2 g AcONa 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Hauptmenge des Essigsäureanhydrids wurde i. V. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser zersetzt und das ausfallende Produkt in Methylenchlorid übergeführt. Der ölige Abdampfrückstand der Methylenchloridlösung wurde in warmem Äthanol gelöst. In der Kälte kristallisierten 160 mg des Anhydrodimer-diacetats XXV, Schmp. 176—178° (s.o.), Ausbeute 6 %.

Die Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand bei 0.005 mm Hg und 60° Badtemp. destilliert. Das Destillat kristallisierte nach nochmaliger Destillation und gab nach Umkristallisieren aus Isopropyläther bei -80° 795 mg (31 %) des monomeren 2,6-Dimethyl-o-chinolacetats (XIV), Schmp. 32—34° (s.o.).

Der feste Destillationsrückstand, der leicht sublimierte, gab beim Umkristallisieren aus wenig Äthanol das *dimere 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (VIII, OAc statt OH)*, Schmp. 157—159° (s.o.). Ausbeute 25 %.

Unter ähnlichen Bedingungen mit AcOAc—AcONa erhitzt, lieferte das Diacetat des 2,6-Dimeren (VIII, OAc statt OH) 57 % des monomeren 2,6-Dimethyl-o-chinolacetats (XIV) und ein Gemisch des Ausgangsmaterials mit dem Anhydrodimer-diacetat XXV.

Herrn Ing. Bo Skarstedt danken wir für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme der UV- und IR-Spektren. *Statens Tekniska Forskningsråd* danken wir für die Gewährung eines Forschungsbeitrags.

#### LITERATUR

1. Adler, E., Junghahn, L., Lindberg, U., Berggren, B. und Westin, G. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 1261.
2. Bamberger, E. und Rising, A. *Ber.* **33** (1900) 3636.
3. Adler, E. *Angew. Chem.* **69** (1957) 272.
4. Siegel, A., Wessely, F., Stockhammer, P., Antony, F. und Klezl, P. *Tetrahedron* **4** (1958) 49.
5. Metlesics, W. und Wessely, F. *Monatsh.* **88** (1957) 108.
6. Budzikiewicz, H., Schmidt, G., Stockhammer, P. und Wessely, F. *Monatsh.* **90** (1959) 609.
7. Elphimoff-Felkin, I. *Bull. soc. chim. France* **1956** 1845.
8. Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1123.
9. Fieser, L. F. und Fieser, M. *Natural Products Related to Phenanthrene*, 3d Ed. (*Am. Chem. Soc. Monogr. No. 70*), New York, 1949.
10. Adler, E., Berggren, B. und Jansson, I. *Unveröffentlicht.*
11. Fritz, J. S. und Schenk, G. H. *Anal. Chem.* **31** (1959) 1808.
12. Wessely, F. und Sinwel, F. *Monatsh.* **81** (1950) 1055.
13. Nietzki, R. und Schneider, J. *Ber.* **27** (1894) 1430; Teuber, H.-J. und Rau, W. *Chem. Ber.* **86** (1953) 1036.
14. Wessely, F., Kotlan, J. und Metlesics, W. *Monatsh.* **85** (1954) 69.
15. Cookson, R. C. und Wariyar, N. S. *J. Chem. Soc.* **1956** 2302.
16. Wariyar, N. S. *Pr. Indian Acad.* **43 A** (1956) 231.
17. Derkosch, J. und Kaltenecker, W. *Monatsh.* **90** (1959) 872.
18. Derkosch, J. und Kaltenecker, W. *Monatsh.* **88** (1957) 778.

Eingegangen am 26. April 1960.