

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

89. Jahrg. Nr. 11

S. 2485 – 2688

360. Kurt Alder und Marianne Schumacher: Über das *p*-Menthatrien-(1.5.8(9)) und seine Pyrolyse zum Dehydro-ocimen

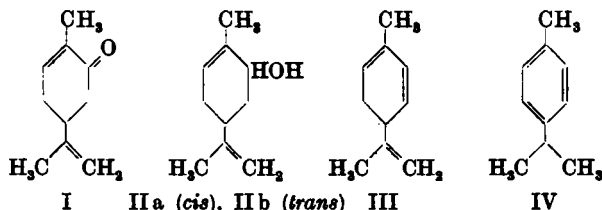
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a.Rh.]

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

Das bei der Reduktion des *d*-(+)-Carvons mit Lithiumaluminiumhydrid vornehmlich gebildete *d*-*cis*-Carveol liefert bei der Dehydratisierung ein Menthatrien-(1.5.8(9)). Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes wird bewiesen durch sein Verhalten bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid und mit Acetylen-dicarbon-säure-ester.

Bei der Pyrolyse geht das Trien unter Ringöffnung in ein acyclisches Tetraen, das bisher unbekannte Dehydro-ocimen, über. Sein Verhalten bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid und α -Naphthochinon wird untersucht.

R. G. Johnston und J. Read¹⁾ erhalten bei der Reduktion des *d*-(+)-Carvons (I) nach der Methode von Meerwein-Ponndorf *trans*-*d*- und *cis*-*d*-Carveol nebeneinander in einem Mengenverhältnis von annähernd 2:1.



Verwendet man Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel, so entsteht nach R. H. Reitsema²⁾ in fast quantitativer Ausbeute ein Carveol (II), das zu etwa 90 % aus der *cis*-*d*-Form IIa besteht. Der Rest stellt die *trans*-*d*-Form IIb des Alkohols vor.

Mit dem Studium der Reduktion von Carvon verfolgten wir zunächst das Ziel, durch geeignete Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol den dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Menthatrien-(1.5.8(9)) (III), darzustellen. Freilich stellten die Angaben der Literatur einem solchen Vorhaben keine allzu günstige Prognose. So findet sich bei A. Blumann und O. Zeitschel³⁾ die Bemerkung, daß beim Erwärmen eines *d,l*-Carveoles mit unbekannter

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 233.

²⁾ Wir haben das Studium der Reduktion von *d*-(+)-Carvon mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt, bevor uns die Arbeit von R. H. Reitsema (J. Amer. chem. Soc. 75, 1996 [1953]) bekannt wurde. Unsere Ergebnisse stimmen in allen Einzelheiten mit denen des amerikanischen Autors überein.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2623 [1914].

relativer räumlicher Stellung der Gruppen $-\text{OH}$ und $-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sowohl mit Zink-

chlorid als auch mit verd. Schwefelsäure *p*-Cymol (IV) entsteht, und nach Johnston und Read¹⁾ herrscht die Tendenz zur Aromatisierung auch bei den opt. aktiven Carveolen vor; denn bei der Behandlung ihres nach der Methode von Meerwein und Ponndorf aus *d*(+)-Carvon erhaltenen rohen Gemisches von *cis*- und *trans*-*d*-Carveol mit Na-Hydrogensulfit, die zwecks Entfernung von unverändertem Keton vorgenommen wurde, erhielten sie ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen, „which appeared to contain *p*-cymene and a terpene“.

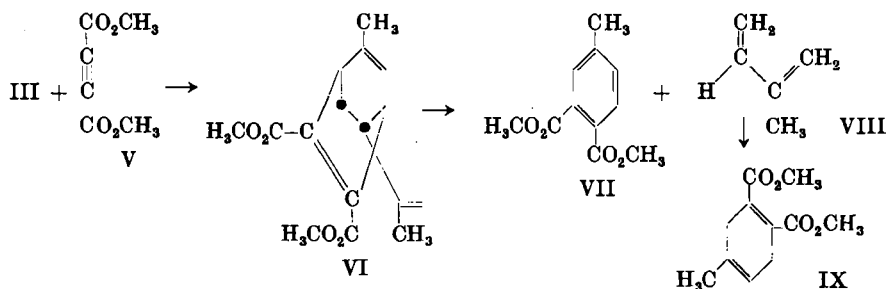
Nach diesen und anderen Erfahrungen schien es wahrscheinlich, daß die Neigung eines *p*-Menthatriens (III), wie es als Ergebnis einer Dehydratation von Carveol primär zu erwarten war, in *p*-Cymol (IV) überzugehen, seine Gewinnung sehr erschweren, wenn nicht vereiteln werde. Diese Befürchtung erwies sich als unbegründet. *cis*-*d*-Carveol, wie es durch Reduktion von *d*(+)-Carvon mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten wird, spaltet beim Erwärmen mit wenig K-Hydrogensulfat glatt Wasser ab und liefert einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, der sich praktisch als frei von *p*-Cymol (IV) erweist. Wie aus den folgenden Angaben hervorgeht, stellt er das *p*-Menthatrien-(1.5.8(9)) (III) vor. Dabei mag es vorerst dahingestellt bleiben, ob und inwieweit dieses Ergebnis im einzelnen eine Folge der sterischen Konfiguration des Alkohols ist.

Die neue Verbindung stellt eine farblose Flüssigkeit (Sdp.₁₄ 65–66°) vor, deren physikalische Daten mit der Konstitution III im Einklang sind. Die Absorption im UV-Spektralgebiet ($\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 3.481$)⁴⁾ entspricht derjenigen des Dihydrobenzols mit konjugierter Lage der Doppelbindungen. Sie erweist sich als schwach links drehend ($[\alpha]_D^{20}$: -6.9°). Offenbar findet bei der Dehydratation des Carveoles eine weitgehende Racemisierung statt. Jedenfalls ist das Addukt des Kohlenwasserstoffes an Maleinsäure-anhydrid optisch inaktiv.

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes ergibt sich mit voller Sicherheit aus seinem chemischen Verhalten. Durch Erwärmen mit einer 5-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig wird seine Isomerisation zu IV bewirkt. Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig mit Pt-Dioxyd als Katalysator geht er unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff in *p*-Menthan über. Seine Ozonisation ergibt in guter Ausbeute Formaldehyd. Besonders eindrucksvoll verläuft die Einwirkung von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in der Wärme. Als Derivat des 1.2-Dihydrobenzols erleidet der Kohlenwasserstoff den nach vielen Analogien zu erwartenden typischen Zerfall⁵⁾ nach folgendem Schema:

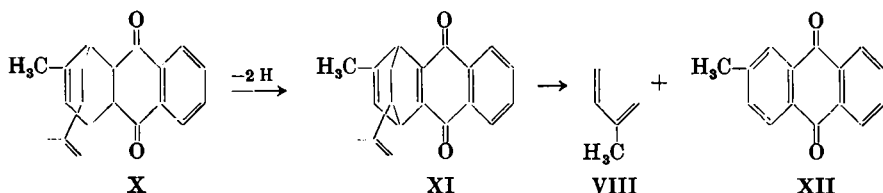
⁴⁾ Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dr. K. Heimbach. Sie werden in Kürze in der vom Verlag Chemie herausgegebenen Randlochkarten-Kartei veröffentlicht werden.

⁵⁾ K. Alder u. H. F. Rickert, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1354 [1937]; vergl. auch K. Alder u. M. Schumacher: Anwendung der Dien-Synthese in der Erforschung von Naturstoffen. In: Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe, Bd. X, S. 1, Springer-Verlag, Wien 1953.

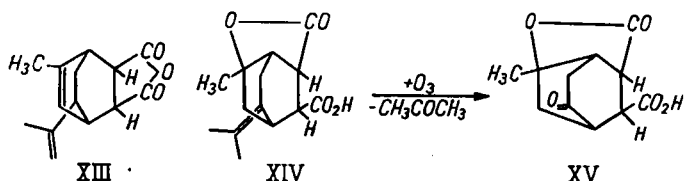


Das primär durch Dien-Synthese entstehende Addukt VI zerfällt in das Benzolderivat – hier in 4-Methyl-phthalsäure-ester (VII) – und Isopren (VIII), welch letzteres ein zweites Molekül Acetylen-dicarbonsäureester addiert unter Bildung von 3,6-Dihydro-4-methyl-phthalsäure-dimethylester (IX). Die Bildung äquimolekularer Mengen von VII und IX bei diesen Vorgängen legt die Lage aller drei Doppelbindungen in dem *p*-Menthatrien (III) überzeugend fest.

Zu dem gleichen Ergebnis führt die Addition von III an α -Naphthochinon. Das wohldefinierte Addukt X läßt sich in bekannter Weise⁶⁾ mit Luft in alkalischer Lösung dehydrieren zu XI, das durch eine auffallende Instabilität bemerkenswert ist. Schon bei Raumtemperatur zerfällt es allmählich in Isopren (VIII) und 2-Methyl-anthrachinon (XII).



Auch das Verhalten von III bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid bestätigt seine Konstitution. Die Addition der Komponenten vollzieht sich schon unter milden Bedingungen und führt in fast quantitativer Ausbeute zu einem wohldefinierten Addukt von der Konstitution XIII:

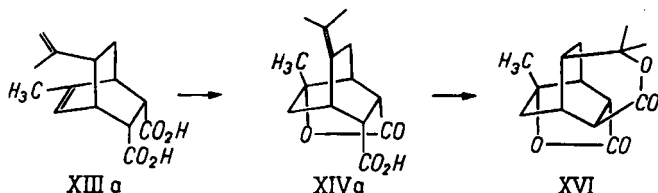


Es ist unschwer vor auszusehen, daß hier bei einer geeigneten räumlichen Lage der Carboxylgruppen und der Doppelbindungen Lacton-Ringschlüsse möglich sind. Bei der Behandlung mit 50-proz. Schwefelsäure geht das Addukt

⁶⁾ O. Diels u. K. Alder, siehe K. Alder u. G. Stein, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2337 [1929].

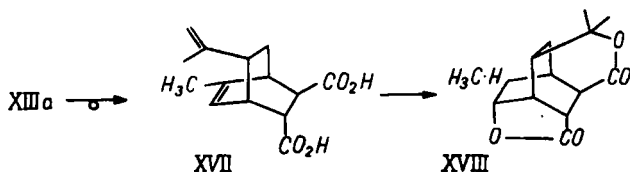
XIII in eine Monolactonsäure XIV über. Nach zahlreichen Analogien ist es das methyl-substituierte C-Atom der cyclischen Doppelbindung, an dem die Lactonisierung mit der in γ -Stellung befindlichen Carboxylgruppe erfolgt. Das ist indessen nicht die einzige Wirkung der Schwefelsäure. Vielmehr muß unter ihrem Einfluß die zweite Doppelbindung (der Isopropenylgruppe) ihre Lage geändert haben und in eine semicyclische Anordnung gewandert sein; denn die Ozonisation der Monolactonsäure XIV ergibt neben Aceton eine Ketosäure XV.

Auch ein Lacton-Ringschluß von der zweiten Carboxylgruppe zur zweiten (in der Monolactonsäure XIV noch verfügbaren) Doppelbindung ist zu verwirklichen, wenn die sterischen Voraussetzungen hierzu geschaffen werden. Die beiden Carboxylgruppen im Addukt XIII befinden sich nach vielen für Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid geltenden Analogien in *endo-cis*-Stellung. Das ist die sterische Voraussetzung für den ersten, zu der Monolactoncarbonsäure XIV führenden intramolekularen Ringschluß. Der zweite (XIVa \rightarrow XVI) nach einer Doppelbindung an der Brücke oder an einem an der Brücke haftenden Substituenten ist aus einer *endo*-ständigen Carboxylgruppe heraus nicht möglich, sondern kann erst erfolgen, wenn sie durch Umlagerung in die *exo*-Stellung gebracht worden ist (XIVa \rightarrow XVI):



Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung hat sich durch das Experiment bestätigen lassen. Wird die freie Carboxylgruppe in der Monolactonsäure XIV verestert, anschließend in bekannter Weise mit Na-Äthylat umgelagert und schließlich mit 50-proz. Schwefelsäure behandelt, so entsteht das Dilacton XVI.

Zu einem mit XVI isomeren Dilacton XVIII gelangt man, wenn man die Folge der Operationen: Lactonisierung \rightarrow Umlagerung der freien Carboxylgruppe \rightarrow zweite Lactonisierung dahin abändert, daß man das Addukt XIII zunächst (als Dimethylester mit Hilfe von Na-Methylat) in eine (der beiden möglichen) *trans*-Formen XVII umlagert und diese lactonisiert. Das Ergebnis



ist dahin zu deuten, daß auf dem zweiten Wege die beiden Carboxylgruppen nicht mit den gleichen cyclischen bzw. acyclischen*) Doppelbindungen wie

*) Die Doppelbindung der Isopropenylgruppe in XIII muß auch beim Übergang XVII \rightarrow XVIII intermediär in die semicyclische Lage (entspr. XIVa) gewandert sein.

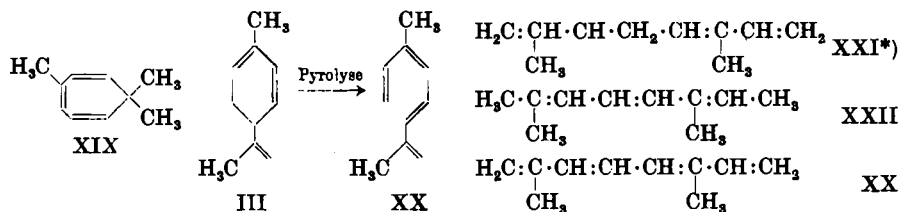
im ersten Fall, sondern jeweils in umgekehrter Kombination durch Lacton-Ringschluß in Wechselwirkung getreten sind (XVIII).

Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, daß manche Einzelheiten dieser Interpretation – insbesondere die Frage der Entstehung von γ - oder δ -Lactonen – noch offenbleiben müssen.

Das Dehydro-ocimen (XX)

Die einfache Darstellung des *p*-Menthatriens-(1.5.8(9)) (III) regt dazu an, den Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Gesichtspunkten näher zu untersuchen. Einmal ist es sein Vergleich mit dem isomeren 1.1.4-Trimethylcycloheptatrien (XIX), das wir an anderer Stelle⁷⁾ beschreiben, der zu seiner Darstellung Anlaß gegeben hat. Zum anderen aber sind vor allem die Umwandlungen, die unter dem Einfluß von Wärme zu erwarten sind, und die im Sinne der „Doppelbindungsregel“ einen intramolekularen „Retro-Dien-Zerfall“ vorstellen, von präparativem Interesse. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich das *p*-Menthatrien-(1.3.8(9)) (III) unter den für eine solche Pyrolyse notwendigen Bedingungen nicht durch andere Prozesse – etwa durch eine Dimerisation – der angestrebten Umwandlung entzieht, und daß auch das zu erwartende labile Reaktionsprodukt solchen Beanspruchungen gewachsen ist. Der Versuch hat inzwischen gezeigt, daß sich Bedingungen finden lassen, die diesen Voraussetzungen genügen.

Das Ergebnis einer solchen pyrolytischen Spaltung ist das 2.6-Dimethyloctatetraen-(1.3.5.7) (XX). Der stark ungesättigte Kohlenwasserstoff steht den acyclischen Terpenen Ocimen (XXI) und *allo*-Ocimen (XXII) nahe, als deren Dehydrierungsprodukt er aufgefaßt werden kann. Wir wollen ihn daher im folgenden kurz als „Dehydro-ocimen“ (XX) bezeichnen.



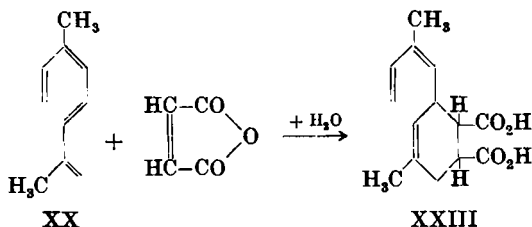
Die bei 520–540° durchgeführte Pyrolyse von III liefert das sehr reaktionsfähige und infolge seines Tetraen-charakters zu Veränderungen neigende Dehydro-ocimen XX zwar in guter Ausbeute, jedoch nicht frei von Umwandlungsprodukten, unter ihnen *p*-Cymol. Dieser Kohlenwasserstoff ist offenbar sekundär aus dem Dehydro-ocimen (XX) entstanden, denn unsere Präparate zeigen schon bei der Behandlung mit Jod in ätherischer oder benzolischer Lösung die Neigung, unter Erwärmen in *p*-Cymol überzugehen; sogar beim Destillieren erfolgt eine Anreicherung an aromatischer Substanz. Da überdies auch die Tendenz des Tetraens zu Polymerisationen alle Reinigungsopera-

⁷⁾ K. Alder, K. Kaiser u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

^{*)} Als β -Ocimen formuliert.

tionen erschwert, haben wir seine Untersuchung zunächst mit Hilfe seiner wohldefinierten Addukte an geeignete Philodiene wie Maleinsäure-anhydrid und α -Naphthochinon durchgeführt.

Die Struktur XX eines Tetraens mit vier konjugierten Doppelbindungen ergibt sich für unser Präparat schon aus der Lage des Absorptionsmaximums im UV-Licht (λ_{\max} 303 m μ ; $\log \epsilon = 3.934$). Es addiert Maleinsäure-anhydrid in freiwillig verlaufender Reaktion unter Bildung eines Adduktes, das zweckmäßig als freie Säure isoliert wird, und dessen Analyse zeigt, daß bezeichnenderweise nur ein Molekül Maleinsäure-anhydrid mit einem Molekül des Tetraens reagiert hat. Eine Reihe von allgemeinen, gut fundierten Erfahrungen gestatten es, dieses Ergebnis wie folgt zu formulieren:



Die Argumente, auf die sich diese vorläufige Formulierung stützt, sind:

1. Die Anwendung der „Doppelbindungsregel“ auf die pyrolytische Spaltung von III ist eindeutig, da die relative Lage sämtlicher drei Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffes zur aufspaltenden C–C-Bindung deren Sprengung begünstigt. Die angenommene Konstitution und Konfiguration des Tetraens XX ergeben sich aus der Anwendung des Prinzips der geringsten Strukturänderung auf den Spaltungsvorgang.

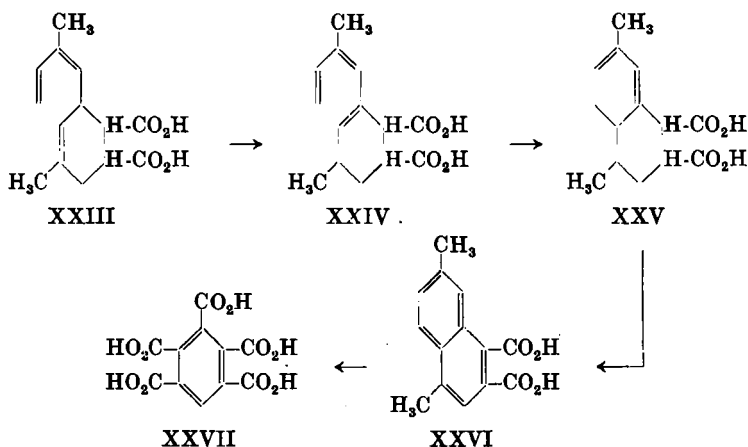
2. Dien-Synthesen an Trien- und Tetraen-Systemen spielen sich stets an einem Paar von konjugierten Doppelbindungen ab. Es ist bislang kein Fall bekannt geworden, wo das System der Doppelbindungen als Ganzes, etwa durch 1.6- oder 1.8-Addition, ein Philodien aufnimmt.

3. Für 1.4-Anlagerungen an das System des Tetraens XX sind drei Möglichkeiten gegeben, je nachdem, ob das „obere“ (a), das „untere“ (c) endständige oder das mittelständige (b) System in Funktion tritt. Die Wahrscheinlichkeit, daß die zuletzt genannte Möglichkeit eintritt, ist a priori gering, da allgemein (von Substituenten) freie Enden von Tri- oder Tetraenen bevorzugt addieren. Für die verbleibende Alternative a oder c ist die Dien-Synthese nach c die weitaus wahrscheinlichere. Sie spielt sich an einem Dien-System ab, das frei ist von Substituenten in α -*cis*-Stellung⁸⁾, während bei einer Addition nach a dieser optimalen Bedingung nicht genügt und sie erfahrungsgemäß daher erschwert ist.

Die Formulierung XX \rightarrow XXIII für die Dien-Synthese des Dehydroocimens ist mithin die z. Z. auf Grund allgemeiner Entwicklungen am besten

⁸⁾ Siehe z. B. K. Alder: Neuere Entwicklung der Dien-Synthese. Vortrag, gehalten auf dem XIV. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Zürich 21.–27. VII. 1955. Erschienen in: *Experientia*, Supplementum II, S. 86 (Verlag Birkhäuser, Basel und Stuttgart 1955).

fundierte. Die Ermittlung der Konstitution des Adduktes zeigt indes, daß sie noch einer – für diesen Sonderfall notwendigen – zusätzlichen Ergänzung bedarf. Die Dehydrierung von XXIII mit Hilfe von Schwefel führt unter Verlust von sechs Atomen Wasserstoff zur bekannten⁹⁾ 4,7-Dimethyl-naphthalindicarbonsäure-(1.2) (XXVI), die bei der durchgreifenden Oxydation mit Salpetersäure im Rohr Benzol-pentacarbonsäure (XXVII) ergibt. Diesen Befund möchten wir dahin deuten, daß das Primäraddukt aus Dehydro-ocimen und Maleinsäure-anhydrid, das 3-[2-Methyl-butadienyl-(1)]-5-methyl-1.2.3.6-tetrahydro-*o*-phthalsäure-anhydrid (entspr. XXIII), einen zusätzlichen Ringschluß erleidet dadurch, daß die cyclische Doppelbindung in Konjugation zur Dien-Seitenkette rückt und eine intramolekulare Dien-Synthese⁸⁾ auslöst (XXIV → XXV):

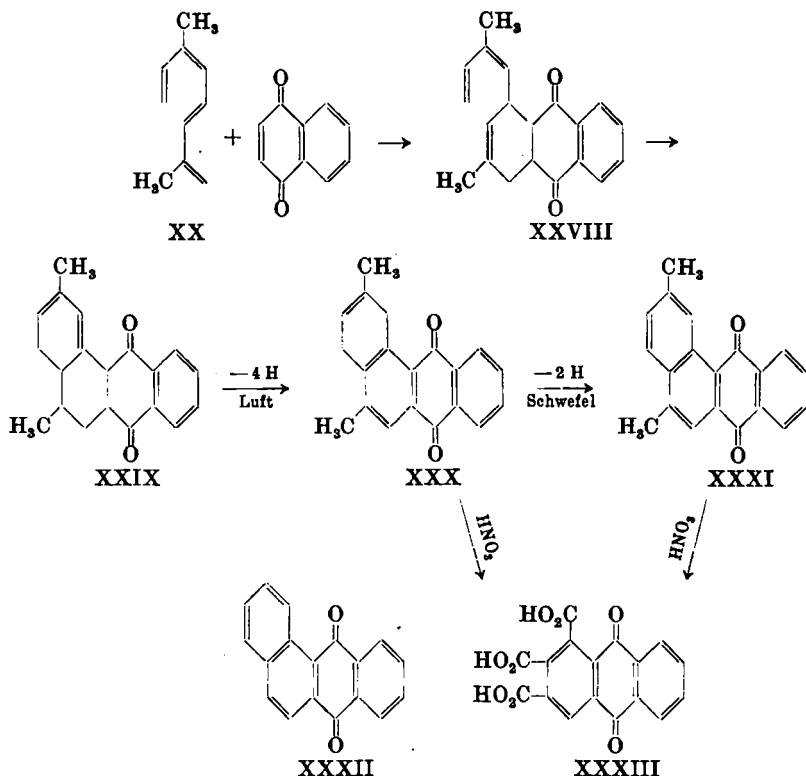


Die *cis*-konfigurierte zentrale Doppelbindung im *n*-Hexatrien-System von XXIV begünstigt den Prozeß der intramolekularen Dien-Synthese, wenn sie ihn nicht überhaupt erst ermöglicht.

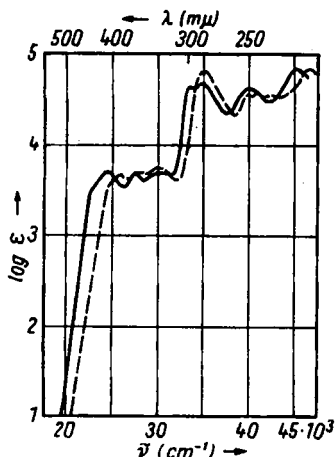
Um das Spiel der Doppelbindungen in Systemen wie denen des Dehydro-ocimens sicher festzulegen, haben wir eine Reihe von Umsetzungen studiert und dabei bemerkenswerte Feststellungen gemacht. Von ihnen soll in anderem Zusammenhange noch die Rede sein. Hier mag als unmittelbare Ergänzung zu dem Gesagten nur die Dien-Synthese von XX mit α -Naphthochinon Erwähnung finden, die – mutatis mutandis – in den ersten Phasen (XXVIII → XXIX) einen Analogiefall zu derjenigen des Maleinsäure-anhydrids vorstellt.

Als ein im Vergleich zur Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid neues Moment, bietet sich hier die Möglichkeit, die Dehydrierung des Adduktes XXIX in der für Anthrachinon-Abkömmlinge dieser Art typisch schonenden Weise durch Luft in alkalischer Lösung⁶⁾ vorzunehmen. Dabei tritt noch keine totale Aromatisierung zum 2'.3-Dimethyl-1.2-benzanthrachinon (XXXI) ein, sondern es werden nur vier H-Atome eliminiert. Wir formulieren das

⁹⁾ J. Hukki, C. 1953. 2271.



Dehydrierungsprodukt entsprechend XXX, und zwar aus den folgenden Gründen: Die Verbindung zeigt im UV bereits das Spektrum des Anthra-



UV-Spektrum von 2,3-Dimethyl-1,2-benzanthrachinon (—) und 1,2-Benzanthrachinon (---)

chinon-Typus. Sie gibt, mit Salpetersäure oxydiert, die bekannte¹⁰⁾ Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.3)(XXXIII). Beim Kochen mit Acetanhydrid tritt keine Bildung von Enol-acetat ein. Erst bei der Dehydrierung mit Schwefel werden zwei H-Atome abgespalten. Das Ergebnis ist die Entstehung des bereits in der Literatur beschriebenen 2,3-Dimethyl-1,2-benzanthrachinons (XXXI)¹¹⁾. Um die Verbindung zusätzlich zu charakterisieren, wurde ihr Spektrum mit dem Spektrum des 1,2-Benzanthrachinons (XXXII) verglichen. Das Ergebnis zeigt nebenstehende Abbildung.

¹⁰⁾ J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1933, 1592.

¹¹⁾ L. Fieser u. M. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 55, 3342 [1933].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung der Untersuchung zu großem Dank verpflichtet, desgleichen der Firma Dragoco, Holzminden, für die freundliche Bereitstellung von größeren Quantitäten Carvon.

Fräulein U. Wicker danken wir für ihre geschickte Hilfe.

Beschreibung der Versuche

p-Menthatrien-(1.5.8(9)) (III)

Reduktion von Carvon mit Lithiumaluminiumhydrid: 7.5 g Lithiumaluminiumhydrid werden in äther. Suspension unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 90 g dest. Carvon in etwa 150 ccm trockenem Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man noch 1 Stde. auf dem Wasserbad und zersetzt nach dem Erkalten zunächst mit Wasser und anschließend mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure. Man trennt die Ätherschicht ab, äthert die wäßrige Phase wiederholt aus und trocknet die vereinigten Ätherauszüge kurz über Calciumchlorid. Das Carveol siedet bei 111–112°/13 Torr.

Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit einer Spatelspitze K-Hydrogensulfat versetzt und alles Flüchtige i. Vak. bis zu einer Siedetemperatur von 100° abdestilliert. Man trocknet das Kohlenwasserstoff-Alkohol-Wasser-Gemisch unter Zusatz von etwas Äther über Calciumchlorid und destilliert erneut. Dabei erhält man bei sorgfältiger Fraktionierung 60–65 g *p*-Menthatrien-(1.5.8(9)) (III) vom Sdp. ₁₄ 65–66.5°. n_D^{20} 1.4883, d_4^{20} 0.8656; *MR* ber. 44.88, gef. 44.69. λ_{\max} 262 m μ , $\log \epsilon$ 3.481.

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.67, 89.64 H 10.42, 10.41

Die Ozonisation des Kohlenwasserstoffes in Essigester-Lösung unter Eiskühlung liefert in guter Ausbeute Formaldehyd, der als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert wird. Schmp. 160° (aus Methanol).

$C_7H_8O_4N_4$ (210.2) Ber. C 40.00 H 2.88 N 26.66
Gef. C 40.16, 39.92 H 3.05, 2.92 N 26.63, 26.79

Die katalytische Hydrierung von III in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator führt unter Verbrauch von 6 Atomen Wasserstoff zu *p*-Menthān.

Erwärmt man den Kohlenwasserstoff in Eisessig, der 5% Chlorwasserstoff enthält, so lagert er sich quantitativ in *p*-Cymol (IV) um.

p-Menthatrien-(1.5.8(9)) (III) und Acetylen-dicarbonsäureester (V): 6.5 g III und etwas mehr als die auf 2 Moll. berechnete Menge des Esters V werden mit 10 ccm Toluol 15 Stdn. in einem Bombenrohr auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt destilliert man alsdann i. Vak. (Sdp._{0.04} 90–120°). Nach dem Verseifen des Estergemisches erhält man bei sorgfältiger fraktionierter Kristallisation aus Essigester die schwerlösliche 3.6-Dihydro-4-methyl-*o*-phthalsäure (entspr. IX)¹² vom Schmp. 216°

$C_9H_{10}O_4$ (182.2) Ber. C 59.33 H 5.53 Gef. C 59.47 H 5.74

neben der ziemlich leicht löslichen 4-Methyl-*o*-phthalsäure (entspr. VII)¹³ vom Schmp. 159° in annähernd gleicher Menge.

$C_8H_8O_4$ (180.2) Ber. C 60.00 H 4.48 Gef. C 60.18, 60.14 H 4.63, 4.64

p-Menthatrien-(1.5.8(9)) (III) und Maleinsäure-anhydrid: Die Addition erfolgt durch 3–4 stdg. Erwärmen der Komponenten in siedender äther. Lösung oder durch 48 stdg. Stehenlassen der Komponenten in Äther bei Raumtemperatur. Schmp. des Adduktes XIII 89–90° (aus Essigester-Petroläther).

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.2) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 72.23, 72.06 H 6.83, 6.93

Die katalytische Hydrierung mit PtO_2 als Katalysator führt sowohl in Essigester als auch in Eisessig nur zu einer Dihydroverbindung, die bei der Ozonisation keinen Formaldehyd mehr liefert. Schmp. 91–92° (aus Essigester-Petroläther).

$C_{14}H_{18}O_3$ (234.2) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 71.93, 71.82 H 7.77, 7.69

¹² Bei der Addition von Isopren an Acetylenester mit nachfolgender Verseifung erhält man die gleiche 3.6-Dihydro-4-methyl-*o*-phthalsäure vom Schmp. 216°. M. Schumacher, unveröffentlichte Beobachtungen.

¹³ St. Niementowski, Mh. Chem. 12, 625 [1891].

Lactonisierungen: Beim Schütteln des Adduktes XIII mit 50-proz. kalter Schwefelsäure unter Zusatz von Dioxan als Lösungsmittel tritt nach 2–3 Tagen Lösung ein. Man versetzt die saure Lösung alsdann mit Wasser und äthert sie erschöpfend aus. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt das Monolacton XIV kristallin zurück. Schmp. 184–185° (aus Essigester).

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.06, 67.21 H 7.30, 7.32

Mit äther. Diazomethanolung gewinnt man den zugehörigen Monomethylester vom Schmp. 128–129° (aus Essigester-Petroläther).

$C_{15}H_{20}O_4$ (264.3) Ber. C 68.18 H 7.63 Gef. C 68.34, 68.37 H 7.72, 7.67

Die Ozonisation des Monolactons XIV in Essigesterlösung unter Eiskühlung führt unter Abspaltung von Aceton, das als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 128°) identifiziert wird, zu einer Ketosäure XV vom Schmp. 215° (aus Essigester).

$C_{11}H_{12}O_5$ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 58.90, 58.99 H 5.49, 5.54

Monomethylester Schmp. 168° (aus Methanol).

$C_{12}H_{14}O_5$ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 I CH_3 13.0
Gef. C 60.50, 60.38 H 5.89, 5.87 I CH_3 13.12, 13.19

Umlagerung des Monolactonesters (entspr. XIV → XVI): Beim Kochen des Monolactonesters vom Schmp. 128–129° (entspr. XIV) mit einer 10-proz. Na-Äthylatlösung erhält man zwei Verbindungen, die eine als Hauptprodukt, die andere in geringerer Quantität. Der Hauptanteil wird ohne vorherige Reinigung sogleich mit 50-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von Dioxan lactonisiert. Das Dilacton XVI schmilzt nach dem Umlösen aus Essigester bei 158°.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.16, 67.14 H 7.39, 7.37

Mit Diazomethanol tritt keine Reaktion mehr ein.

Beim Umlagern des Dimethylesters des Adduktes (entspr. XIII) mit 10-proz. Na-Äthylatlösung erhält man nach längerem Aufbewahren eine *trans*-Säure vom Schmp. 256° (aus viel Essigester).

Mit 50-proz. Schwefelsäure behandelt, liefert sie ein Dilacton vom Schmp. 164 bis 165°, das sich durch die Mischprobe von dem oben beschriebenen (Schmp. 158°) als verschieden erweist.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.19, 67.34 H 7.16, 7.23

Behandelt man die freie Dihydro-Säure (aus dem Dihydro-anhydrid vom Schmp. 91–92°) solange mit dem 10-fachen Überschuß konz. Schwefelsäure (etwa 15 Min.), bis alles in Lösung gegangen ist, und gießt das Reaktionsgut auf Eis, so erhält man nach dem Ausäthern und Abdampfen des Lösungsmittels das hydrierte Monolacton vom Schmp. 220°.

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.97 H 8.00

Die freie Säure des Adduktes XIII selbst verharzt unter den gleichen Bedingungen.

p-Menthatrien-(1.5.8(9)) (III) und α -Naphthochinon: 8 g III und 7 g α -Naphthochinon werden in 15 ccm Benzol 6–7 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Benzols versetzt man den Rückstand mit Methanol. Dabei kristallisiert das Reaktionsprodukt zum größten Teil aus (Ausb. etwa 80–90% d. Th.). Das Addukt X bildet glasharte, klare Blöcke vom Schmp. 90–91° (aus Methanol).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.48, 82.39 H 6.97, 6.80

Dehydrierung: 2 g des Adduktes X werden in heißem Methanol gelöst und mit einigen ccm 17-proz. methanol. Kalilauge versetzt.

Durch die dunkelrote Lösung saugt man vorsichtig Luft. Dabei tritt bereits nach wenigen Augenblicken Aufhellung der Lösung ein. An der Gefäßwand scheiden sich gelbe Öltropfen ab, die bald kristallisieren. Das Dehydrierungsprodukt spaltet sowohl beim Stehenlassen als auch beim Umkristallisieren sofort Isopren ab. Man kann diese Reaktion vervollständigen, indem man das Primärprodukt der Dehydrierung (XI) kurze Zeit mit Äthanol kocht. Man erhält so das 2-Methyl-anthrachinon (XII) vom Schmp. 174–175° in Form schwach gelb gefärbter Nadeln (aus viel Äthanol). Es wurde mit einem Vergleichspräparat⁶) identifiziert.

$C_{15}H_{20}O_2$ (222.2) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.22, 81.02 H 4.52, 4.58

Dehydro-ocimen (XX)

Darstellung: Ein 75 cm langes, schräg abfallendes Quarzrohr (lichte Weite 17 mm) ohne Füllung, das mit einem Heizmantel von 70 cm Länge umgeben ist, wird auf 520 bis 540° erhitzt. Die Temperatur wird ständig durch ein neben dem Rohr angebrachtes Thermometer kontrolliert und ist mittels eines Widerstandes regulierbar. Das Quarzrohr endet in einem Liebig-Kühler, der durch einen Vorstoß mit einem in Eis-Kochsalz gekühlten Zweihalskolben mit aufgesetztem gut wirksamem Rückflußkühler verbunden ist. Zwischen Kühler und Wasserstrahlpumpe wird eine mit Aceton/Trockeneis beschickte Kühlfalle geschaltet. Als Stabilisator verwendet man sowohl im Destillierkolben als auch in der Vorlage Hydrochinon. Man destilliert nun bei 12 Torr das *p*-Menthatrien (III) so in das Rohr hinein, daß sich pro Sekunde nicht mehr als ein Tropfen Crackprodukt in der Vorlage kondensiert. Bei schnellerem Destillieren oder bei niedrigeren Temperaturen gewinnt man das zur thermischen Spaltung eingesetzte III unverändert wieder zurück.

Aus 105 g III vom Sdp.₁₄ 64–65° erhält man nach beendeter Reaktion in der Vorlage etwa 100 g eines gelbgefärbten Kohlenwasserstoff-Gemisches, das bei erneuter Destillation im Stickstoffstrom bei 36–72°/13 Torr siedet und zu etwa 80% aus Dehydro-ocimen (XX) besteht; daneben enthält es andere Kohlenwasserstoffe, vornehmlich *p*-Cymol (IV). n_D^{20} 1.4959, d_4^{20} 0.8671. λ_{\max} 303 m μ , $\log \epsilon$ 3.934.

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.36 H 10.72

Beim Behandeln von XX mit Jod in benzolischer oder ätherischer Lösung tritt unter spontaner Erwärmung Ringschluß zum *p*-Cymol ein. Auch bei wiederholtem Destillieren geht XX weitgehend in *p*-Cymol über. Es ist daher nie ganz frei von diesem zu erhalten.

Dehydro-ocimen (XX) und Maleinsäure-anhydrid: 80 g des Kohlenwasserstoff-Gemisches vom Sdp.₁₃ 36–72° werden unter Zugabe von 100 ccm Äther in einer Stickstoffatmosphäre portionsweise unter Schütteln mit insgesamt 50 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Der Ansatz erwärmt sich nach jeder neuen Zugabe von Maleinsäure-anhydrid ganz beträchtlich. Nachdem alles Maleinsäure-anhydrid eingetragen ist, überläßt man das Reaktionsprodukt noch 12 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst, destilliert den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff (etwa 20 g) ab, nimmt den Rückstand in warmer Natriumcarbonatlösung auf, äthert ihn alkalisch aus, säuert die wäßrige Phase vorsichtig mit Salzsäure an und äthert erneut erschöpfend aus. Dabei bleiben etwa 15 g eines sauren in Äther unlöslichen Harzes zurück, von dem man abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man neben einem öligen Anteil, der nicht näher untersucht wurde, in guter Ausbeute die feste Adduktsäure XXV vom Schmp. 191°.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.27, 67.01 H 7.41, 7.55

Die Ozonisation der Adduktsäure XXV wird in Essigesterlösung unter Eiskühlung ausgeführt. Man destilliert nach beendeter Reaktion die Essigesterlösung in eine vorgelegte salzsäure 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung ein und erhält so ein Gemisch von Dinitrophenylhydrazonen, aus dem sich auf papierchromatographischem Wege dasjenige des Acetaldehyds isolieren ließ.

Dehydrierung: 2.5 g der freien Säure XXV vom Schmp. 191° werden mit 0.8 g Schwefel vorsichtig erwärmt. Bereits bei 180° setzt eine lebhafte H₂S-Entwicklung ein. Man steigert die Temperatur gegen Ende der Reaktion bis auf 200°, läßt erkalten und nimmt das Reaktionsprodukt in warmer Natriumcarbonatlösung auf, filtriert und oxydiert das Filtrat in der Siedehitze mit Wasserstoffperoxyd. Nach dem Erkalten zerstört man die noch vorhandenen ungesättigten Anteile mit Kaliumpermanganat-Lösung, filtriert das ausgefallene Mangandioxyd-hydrat ab, säuert die Lösung an und äthert sie erschöpfend aus. Beim Eindampfen des Äthers bleibt die 4,7-Dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1,2) (XXVI) vom Schmp. 213–214° zurück.

Beim Kochen mit Acetanhydrid geht sie in ihr wohldefiniertes Anhydrid über, das in Übereinstimmung mit der Literatur⁹⁾ bei 235–236° schmilzt.

$C_{14}H_{10}O_3$ (226.2) Ber. C 74.33 H 4.46 Gef. C 74.33, 74.27 H 4.35, 4.25

Dimethylester Schmp. 127–128° (aus viel Petroläther).

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.4) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.51, 70.41 H 6.02, 6.03

Oxydation mit Salpetersäure im Rohr: 0.5 g der dehydrierten Säure vom Schmp. 213–214° werden mit 3 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) 16 Stdn. im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Man spült den Rohrinhalt nach dem Erkalten mit Wasser heraus, dampft die wäßrige Lösung i. Vak. zur Trockne ein und verestert sie ohne vorherige Reinigung mit Diazomethan. Der Benzol-pentacarbonsäure-pentamethylester (entspr. XXVII) schmilzt bei 147–148° (aus Methanol oder Essigester/Petroläther).

$C_{10}H_{16}O_{10}$ (368.3) Ber. C 52.18 H 4.38 Gef. C 52.01, 51.93 H 4.57, 4.39

Mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft¹⁴⁾ gemischt, tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff: 1.2 g der Säure XXV vom Schmp. 191–192° werden, in Chloroform gelöst, unter Eiskühlung allmählich mit Brom versetzt. Dabei beginnt unter Abspaltung von Bromwasserstoff bereits nach kurzer Zeit die Abscheidung einer Verbindung, die in feinen farblosen Nadeln kristallisiert. Schmp. 233° (aus Essigester-Acetonitril).

$C_{14}H_{18}O_4 + 4 Br - 2 HBr = C_{14}H_{16}O_4Br_2$ (408.1) Ber. C 41.16 H 3.92
Gef. C 41.24, 41.08 H 3.81, 4.01

Katalytische Hydrierung zur Dihydro-Säure: Bei der katalytischen Hydrierung des Adduktes XXV in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Glasklare Blöcke vom Schmp. 177–178° (aus Essigester).

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. 66.64 H 7.99 Gef. C 66.47, 66.39 H 7.96, 7.87

Bei der energischen Dehydrierung der Dihydro-Säure vom Schmp. 177–178° erhält man auch hier nach der üblichen Aufarbeitung (s. o. S. 2495) und anschließender Anhydrierung mit Acetanhydrid das 4.7-Dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (entspr. XXVI) vom Schmp. 235–236°.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: Bei der Oxydation der freien Säure XXV vom Schmp. 191–192° mit 4-proz. natriumcarbonatalkalischer Lösung von $KMnO_4$ erhält man nach wochenlangem Stehenlassen eine äußerst schwer lösliche Verbindung, die nach den Analysendaten einen Mehrgehalt von 3 Atomen Sauerstoff gegenüber dem Ausgangsmaterial aufweist. Schmp. 232° u. Zers. (aus viel Essigester).

$C_{14}H_{18}O_7$ (298.8) Ber. C 56.37 H 6.08 Gef. C 56.46, 56.36 H 6.00, 5.98

Von einer Untersuchung dieser Verbindung wurde vorerst abgesehen.

Dehydro-ocimen (XX) und α -Naphthochinon: 8 g rohes Dehydro-ocimen (XX) (*Sdp.*₁₃ 65–72°) und 7 g α -Naphthochinon werden in 10 ccm Benzol 5–6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 3–4 Stdn. tritt eine geringe Aufhellung der bisher dunkelroten Lösung ein. Man dampft das Benzol i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit Methanol. Dabei kristallisiert das Additionsprodukt durch. Ausbeute, bezogen auf reinen Kohlenwasserstoff, nahezu quantitativ. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bildet das Addukt XXIX feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 115–116°.

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.03 H 6.76

Dehydrierung zu XXX: 1 g Addukt XXIX wird heiß in der zur Lösung benötigten Menge Methanol gelöst und mit einigen ccm 17-proz. methanol. Kaliumhydroxyd versetzt. Durch die dunkelrote Lösung saugt man Luft. Die Lösung hellt sich bald auf, und das Dehydrierungsprodukt XXX fällt in Form goldgelber Nadeln vom Schmp. 145–146° (im zugeschmolzenen Röhrchen) aus (aus viel Äthanol). Ausbeute quantitativ.

$C_{20}H_{16}O_2$ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.39, 83.45 H 5.50, 5.46

Weder beim Kochen mit Acetanhydrid noch mit Acetanhydrid und Natriumacetat läßt sich die Verbindung XXX enolisieren.

Oxydation zur Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.3) (XXXIII): 500 mg des Dehydrierungsproduktes XXX vom Schmp. 145–146° werden mit 15 ccm Salpetersäure (*d* 1.12) 7 Stdn. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Oxydationsprodukt bereits aus der Salpetersäure auskristallisiert. Man saugt es ab

¹⁴⁾ L. Ruzicka, H. Schinz u. J. Meyer, *Helv. chim. Acta* 6, 1077 [1923].

und gewinnt beim Eindampfen der Salpetersäure i. Vak. zur Trockne den Rest der Säure. Sie schmilzt oberhalb von 280° und wird daher sofort ohne vorherige Reinigung unter Zusatz von Methanol mit Diazomethan verestert.

Der Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (entspr. XXXIII) bildet wie beschrieben¹⁰⁾ glasklare Blöckchen vom Schmp. $184-185^{\circ}$.

$C_{20}H_{14}O_8$ (382.3) Ber. C 62.83 H 3.69 Gef. C 62.73, 62.80 H 3.82, 3.91

Dehydrierung mit Schwefel: Beim Erhitzen des Produktes XXX vom Schmp. $145-146^{\circ}$ mit der ber. Menge Schwefel auf $170-190^{\circ}$ tritt eine lebhaftes H_2S -Entwicklung ein, und man erhält nach wiederholtem Umlösen aus viel Essigester das 2'.3-Dimethyl-benzanthrachinon-(1.2) (XXXI) vom Schmp. $205^{15)}$.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.93 Gef. C 84.11, 83.91 H 5.07, 4.99

Reduzierende Acetylierung: 1 Teil 2'.3-Dimethyl-benzanthrachinon-(1.2) (XXXI), 2 Tle. Natriumacetat und 3 Tle. Zinkstaub werden mit 10-15 Tln. Acetanhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Der Zinkstaub wird hierauf abfiltriert, das Acetanhydrid i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit Wasser aufgeköcht, damit das Natriumacetat in Lösung geht. Die Acetylverbindung saugt man ab und kristallisiert sie nach dem Trocknen aus Essigester unter Zusatz von etwas Petroläther um. Schmp. $175-176^{\circ}$.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.46, 77.32 H 5.50, 5.57

Dehydrierung: Beim Durchsaugen von Luft durch die methanol. Lösung der Acetylverbindung unter Zusatz von methanol. Kaliumhydroxyd erhält man das 2'.3-Dimethyl-benzanthrachinon-(1.2) (XXXI) vom Schmp. $205-206^{\circ}$ in besonders reiner Form wieder zurück.

Als Vergleichssubstanz für die UV-Spektroskopie wurde das Benzanthrachinon XXXII nach G. Heller und K. Schülke¹⁶⁾ dargestellt. Wie die Abbild., S. 2492, zeigt, erweisen sich beide UV-Spektren als gleichartig.

Dehydro-ocimen und Acetylen-ester: Bei der Addition von Dehydro-ocimen (XX) an die berechnete Menge Acetylen-ester in Benzol-Lösung tritt bereits nach kurzem Erwärmen eine Reaktion ein, die das Gemisch für eine Weile in lebhaftem Sieden hält. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion erhitzt man den Ansatz noch weitere 3-4 Stdn. zum Sieden und destilliert ihn dann i. Vak.; Sdp._{0.07} $100-120^{\circ}$. Dabei kristallisiert ein Teil des Esters (etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge) aus. Durch Abpressen auf Ton läßt sich der feste Anteil rein erhalten. Schmp. $118-119^{\circ}$ (aus Methanol).

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 69.79, 69.75 H 6.57, 6.62

Lt. Analyse enthält er zwei Wasserstoffatome weniger als das Addukt haben müßte.

Bei der Verseifung des Esters vom Schmp. $118-119^{\circ}$ mit methanol. Kalilauge erhält man neben einem Öl eine feste Säure vom Schmp. $213-214^{\circ}$ (aus Essigester).

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.38, 68.16 H 5.95, 6.06

Ihre Veresterung mit Diazomethan führt wieder zu dem Ester vom Schmp. $118-119^{\circ}$ zurück.

Anhydrierung: Beim Kochen der Adduktsäure vom Schmp. $213-214^{\circ}$ erhält man das zugehörige Anhydrid vom Schmp. $197-198^{\circ}$ (aus Essigester).

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.94, 74.03 H 5.44, 5.37

Die Dehydrierung der Säure vom Schmp. $213-214^{\circ}$ mit Schwefel ergibt nach dem Kochen mit Acetanhydrid das bereits beschriebene 4.7-Dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (entspr. XXVI) vom Schmp. $235-236^{\circ}$.

¹⁵⁾ L. Fieser u. M. Fieser, l. c.¹¹⁾, geben für ihr 2'.3-Dimethyl-benzanthrachinon-(1.2) einen Schmp. von 203° an.

¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3633 [1908].