

Diacetylverbindung, wie bei I; Schmp. 248°.

$C_{22}H_{24}N_2O_4$ (380.5) Ber. C 69.44 H 6.37 N 7.37 Gef. C 68.73 H 6.63 N 7.57

2.5-Bis-[2-methyl-4-äthyl-pyrryl-(5)]-chinon (III): Auf gleiche Weise erhält man mit 2-Methyl-4-äthyl-pyrrol einen rotvioletten Farbstoff, der nach Auskochen mit Alkohol aus Äthylbenzol umkristallisiert wird, Zers.-P. 224°.

$C_{20}H_{22}N_2O_2$ (322.3) Ber. C 74.49 H 6.89 N 8.68 Gef. C 73.82 H 6.64 N 8.92

2.5-Bis-[2,4-dimethyl-3-(β -carbom. thoxy-äthyl)-pyrryl-(5)]-chinon (IV): Rein blauer Farbstoff, der aus Äthylbenzol umkristallisiert wird.

$C_{26}H_{30}N_2O_6$ (466.5) Ber. C 66.92 H 6.49 N 6.01 Gef. C 66.81 H 6.58 N 6.35

2.5-Bis-[2,4-dimethyl-pyrryl-(5)]-3,6-dibrom-hydrochinon: Eine Lösung von 2,4-Dimethyl-pyrrol in Aceton wird mit aufgeschämmtem 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4) bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die sofort auftretende tiefblaue Färbung verschwindet nach längerem Stehenlassen, und es scheiden sich Kristalle der in Aceton unlöslichen Leukoverbindung ab. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Aceton blaßrosafarbene Blättchen vom Zers.-P. 278°. Umkristallisieren gelingt aus viel Amylalkohol oder Xylol; bei längerem Erhitzen tritt Blaufärbung auf.

$C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$ (454.2) Ber. C 47.58 H 4.00 Br 35.21 N 6.17
Gef. C 47.93 H 4.55 Br 35.43 N 7.07

Beim Versetzen einer Lösung der Leukoverbindung mit einer Lösung von Dibenzoyl-peroxyd fällt sofort der blaue Farbstoff kristallisiert aus.

BORYS MURIN *) und WOLFGANG RIEDL **)

C,C-Hydrogenolyse von tetra-kernalkylierten Phloracylophenonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 26. März 1959)

*Herrn Professor Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Stefan Goldschmidt
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Aus 1-Acetyl-3,3,5-trimethyl-5-benzyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4,6) wird bei Hydrierung in Gegenwart von Palladium der Benzylrest als Toluol hydrogenolytisch glatt abgespalten. Analoga mit Allyl- bzw. γ,γ -Dimethyl-allyl-Gruppen anstelle des Benzylrestes werden normal hydriert zum n-Propyl- bzw. Isoamyl-Derivat.

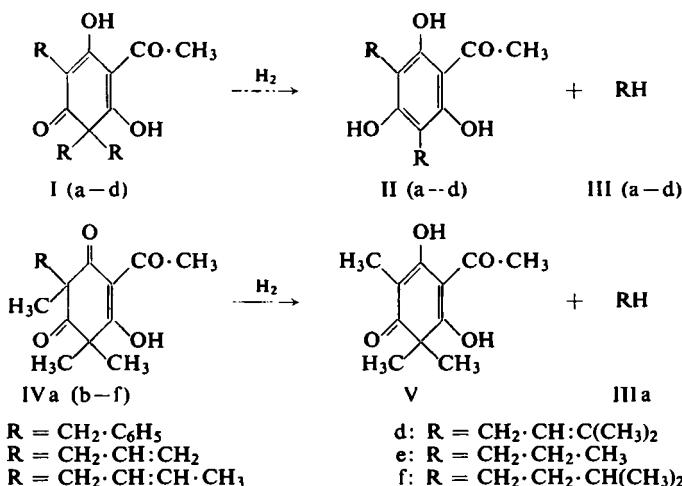
Im Kern trialkylierte Phloracylophenone, wie Lupulon¹⁾ oder dessen Benzyl-Analogen Ia (bzw. tautomere Formen) erleiden bei der katalytischen Hydrierung

*) Dissertation. B. MURIN, Techn. Hochschule München 1959.

**) Neue Adresse: Chemisches Institut Weihenstephan der Techn. Hochschule München, Weihenstephan bei Freising (Obb.).

1) W. WÖLLMER, Ber. dtsc. chem. Ges. 49, 780 [1916]; H. WIELAND und Mitarbb., ebenda 58, 102, 2012 [1925]; W. RIEDL, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

schon unter milden Bedingungen eine interessante C,C-Hydrogenolyse²⁾. Im Falle Ia z. B. wird dabei mit 92 % Ausbeute Toluol (IIIa) abgespalten, unter Bildung des aromatisch formulierbaren 3,5-Dibenzyl-phloracetophenons (IIa)²⁾:



Dasselbe Verhalten zeigte nun überraschenderweise die tetra-kernalkylierte Verbindung 1-Acetyl-3,3,5-trimethyl-5-benzyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4,6) (IVa, bzw. tautomere Formen): bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium in methanol. Lösung bei Raumtemperatur und Normaldruck entstanden in 82 % Ausbeute die bekannte 3-Methyl-5-acetyl-filicinsäure (V, bzw. tautomere Formen)³⁾ und Toluol (IIIa).

Als treibende Kraft der Reaktion ist u. a. der Gewinn an Konjugationsenergie beim Übergang des Cyclohexen-ol-dions IV in das Cyclohexadien-diol-on V anzusehen.

Bei Lupulon und Analoga hatten wir²⁾ in der Reihe Allyl- (Ib), Crotyl- (Ic), γ,γ -Dimethyl-allyl- (Id) und Benzyl- (Ia) zunehmende Fähigkeit zur C,C-Hydrogenolyse beobachtet (zu 0, 37, 70 und 92 % d. Th.). Dies war gedeutet worden einerseits mit der wachsenden Beweglichkeit der Allylreste und andererseits mit der Tendenz des Cyclohexadien-diol-ons (z. B. Ia), unter Gewinn der Aromatisierungsenergie in das Phloroglucinderivat (z. B. IIa) überzugehen²⁾.

Bei einfacher Übertragung dieser Verhältnisse auf die tetra-kernalkylierten Phloracylophenone wäre demnach von der Verbindung IVd zu ca. 70 % C,C-Hydrogenolyse zu erwarten gewesen. Bei der katalytischen Hydrierung von IVd wurde aber lediglich die exocyclische Doppelbindung abgesättigt unter Bildung von IVf. Auch bei der Hydrierung des Allyl-Analogons IVb wurde lediglich IVe erhalten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der Energiegewinn beim Übergang des Cyclohexen-ol-dions IV in das Cyclohexadien-diol-on V geringer ist, als der beim Übergang von I in II.

Die Synthese der tetra-kernalkylierten Phloracylophenone IVa-f erfolgte, ausgehend von der bekannten 3-Methyl-5-acetyl-filicinsäure (V), durch Umsetzung mit

²⁾ W. RIEDL und J. NICKL, Chem. Ber. 89, 1838 [1956].

³⁾ W. RIEDL und K. H. RISSE, Liebigs Ann. Chem. 585, 209 [1954].

Natriummethylat und dem betreffenden Allyl- bzw. Alkylhalogenid in Methanol bei 0—50° (Ausb. 37—53% d. Th.). Die Abtrennung vom Ausgangsmaterial V gelingt leicht auf Grund der Löslichkeitsunterschiede in absol. Benzol (vgl. Versuchsteil). Synthetisches IVe und IVf erwiesen sich als identisch mit den Hydrierungsprodukten aus IVb und IVd.

Bemerkenswert ist noch, daß diese weitere Kernalkylierung des acylierten Cyclohexadien-diol-ons V die Gegenwart von *zwei* Mol. Natriummethylat erfordert. Aus Ansätzen mit nur 1 Mol. Alkali ließ sich das Ausgangsmaterial V praktisch quantitativ wiedergewinnen. Offenbar liegt das V-Monoanion vollständig in der Enolatform vor, erst beim V-Dianion spielt die Carbeniat-Grenzform eine Rolle.

Die Konstitutionen IVa—f der auf obigem Wege erhaltenen Produkte sind, neben Analyse und der charakteristischen orangefarbenen Eisenchlorid-Reaktion, durch die UV-Absorptionsspektren⁴⁾ gesichert. Sie entsprechen dem des Leptospermons⁵⁾, eines natürlich vorkommenden tetra-kernalkylierten Phloracylophenons, dessen Konstitution wir durch Totalsynthese sichern konnten⁵⁾.

Die Abspaltung von Toluol aus dem Leptospermon-Analogon IVa stellt also in der Tat eine C,C-Hydrogenolyse dar.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Unterstützung der Arbeit vielmals gedankt. Der Direktion des Hauses KALLE & Co. Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich, danken wir für Phoroglucin-Spenden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁶⁾

Kernalkylierung von 3-Methyl-5-acetyl-filicinsäure (V)

1. *1-Acetyl-3,3,5-trimethyl-5-benzyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4,6) (IVa):* 8.41 g 3-Methyl-5-acetyl-filicinsäure (V)³⁾ (40 mMol) trug man unter Kühlung in eine Natriummethylatlösung (60 ccm) aus 2.03 g Natrium (2.2×40 mMol) ein und fügte 11.14 g Benzylchlorid (2.2×40 mMol) zu. Nach 5 Tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde mit verd. Salzsäure auf pH 4 angesäuert, i. Vak. eingedampft und das Reaktionsgemisch in Wasser und Äther aufgenommen. Aus dem teilweise kristallinen ätherlöslichen Anteil ließ sich das Ausgangsmaterial V durch Digerieren mit 4 ccm Benzol kristallin abscheiden: 1.97 g (23.5% d. Th.), nach Umkristallisieren vom Schmp. und Misch-Schmp.³⁾ 161°. Der benzol-lösliche Anteil (7.81 g gelblichen Öls) erstarrte nach Destillation bei 125—130°/0.4 Torr (6.38 g): IVa kristallisierte aus Methanol/Wasser in farblosen Blättchen (5.32 g, 44.4% d. Th.) vom Schmp. 57—58°, erwies sich als wenig löslich in Hexan und in gesätt., währ. Kaliumhydrogen-carbonatlösung, als leicht löslich in Benzol und währ. Natriumcarbonatlösung und ergab in alkohol. Lösung die charakteristische, orangefarbene Eisenchlorid-Reaktion des Leptospermons⁵⁾.

UV-Absorptionsspektrum (in Äthanol)⁴⁾: λ_{max} 238 m μ (ϵ 9350), 280 m μ (ϵ 9780); λ_{min} 257.5 m μ (ϵ 6260).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (300.3) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.05 H 6.58

⁴⁾ Kurventyp vgl. I. c.³⁾, S. 212, Abbild. 1, und W. RIEDL und Mitarbb., Chem. Ber. 89, 1856 [1956].

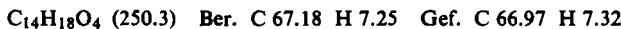
⁵⁾ B. MURIN, W. RIEDL und K. H. RISSE, Chem. Ber. 92, 2033 [1959], nachstehend.

⁶⁾ Alle Schmpp. sind unkorrigiert. Die Messung der UV-Absorptionsspektren erfolgte mit dem Gerät „Beckman DK-2“.

Aus analogen Ansätzen mit nur 1 Mol. Natriummethylat ließ sich lediglich Ausgangsmaterial V isolieren (90–95 % d. Th.).

2. *1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-5-allyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4.6)* (IVb): Der zur Darstellung von IVa analoge Ansatz mit *Allylbromid* lieferte 21.5 % d. Th. Ausgangsmaterial V und 53 % d. Th. IVb: nach Destillation bei 90–95°/0.01 Torr farbloses Öl, leicht löslich in Benzol und währ. Natriumcarbonatlösung, das in Alkohol eine orangefarbene Eisenchlorid-Reaktion ergibt.

UV-Absorptionsspektrum (in Äthanol): λ_{max} 240 m μ (ϵ 10190), 280 m μ (ϵ 13670); λ_{min} 251 m μ (ϵ 9700).



3. *1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-5-[γ . γ -dimethyl-allyl]-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4.6)* (IVd): Nach Destillation (105–110°/0.01 Torr) farbloses Öl (50.4 % d. Th.) mit den analogen Eigenschaften und UV-Absorptionsspektren.



4. *1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-5-n-propyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4.6)* (IVe): Der analoge Ansatz mit *n-Propyljodid* lieferte nach 5-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur neben 45.5 % V nur 30.1 % d. Th. IVe. Durch 10stdg. Erwärmen auf 40–45° ließ sich die Ausbeute an IVe auf 37.5 % d. Th. steigern: farbloses Öl vom Sdp._{0.2} 85–90°, löslich bereits in währ. Kaliumhydrogencarbonatlösung, das in Alkohol orangefarbene Eisenchlorid-Reaktion ergibt.

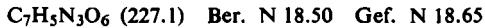


5. *1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-5-isoamyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4.6)* (IVf): Analog IVe, mit *Isoamyljodid* und 25 Stdn. auf 45–50° erwärmt, wurde IVf erhalten als farbloses Öl (37 % d. Th.) vom Sdp._{0.01} 85–95°, mit den charakteristischen Eigenschaften.



C,C-Hydrogenolyse von IVa

2.0 g IVa (6.66 mMol), gelöst in 30 ccm Methanol, wurden nach Zusatz von 2 ccm 10-proz. währ. Gummiarabicum- und 5 ccm 4-proz. währ. Palladiumchloridlösung bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme (0.89×6.66 mMol) war erst nach $12\frac{1}{2}$ Stdn. beendet⁷⁾. Nach Abfiltrieren der nach Toluol riechenden Reaktionslösung wurde wie üblich⁷⁾ aufgearbeitet und das *Toluol* nach F. BEILSTEIN und A. KUHLBERG⁸⁾ in *Trinitrotoluol* übergeführt: 0.39 g (76 % d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 80–81°.



Der Destillationsrückstand⁷⁾ wurde mit 2×5 ccm kaltem Benzol digeriert: ungelöst blieben 1.22 g farblose Kristalle, die sich nach Schmp. und Misch-Schmp. 160–161° als *3-Methyl-5-acetyl-filicinsäure* (V) (81.1 % d. Th.) erwiesen. Aus dem Benzolextrakt konnten 0.17 g (8.5 % d. Th.) Ausgangsmaterial IVa vom Schmp. 57–58° isoliert werden.

Hydrierung von IVb und IVd

Bei den analog durchgeführten Hydrierungen von IVb und IVd war die Wasserstoff-Aufnahme bereits nach 45–50 Min. beendet (89 bzw. 86 % d. Th.). Die Hydrierungsprodukte erwiesen sich als identisch mit den durch direkte Kernalkylierung gewonnenen IVe bzw. IVf. V ließ sich in keinem Fall nachweisen.

⁷⁾ Vgl. den Hydrogenolyseverlauf bei 1-Acetyl-3.3.5-tribenzyl-cyclohexadien-(1.5)-diol-(2.6)-on-(4) (Ia)²⁾, S. 1848 und Fußnote³¹⁾.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 155, 13 [1870].