

Man behandelte die Fällung mit 15 ccm 0.5 *n* NaOH und filtrierte. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Die farblose Substanz war nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 5-Chlor-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol⁹⁾. Ausb. 0.290 mg (48 % d. Th.).

Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefällte farblose Produkt war nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 5-Hydroxy-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol⁹⁾. Ausb. 485 mg (91 % d. Th.).

MARIANNE GÜNZL-SCHUMACHER und URSULA WICKER

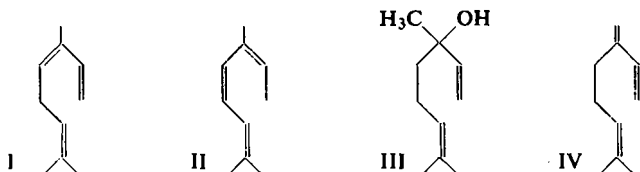
Zur Kenntnis der Wasserabspaltung aus Linalool

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 23. Dezember 1959)

Mit Hilfe der Dien-Synthese konnte gezeigt werden, daß, entgegen den bisherigen Beobachtungen, bei der Dehydratation von Linalool neben Myrcen zu etwa 40 % Ocimen gebildet wird.

Vor einer Reihe von Jahren gelang es¹⁾ nachzuweisen, daß bei der Pyrolyse von α -Pinen als Primärprodukt Ocimen (I) entsteht, das jedoch, wenn keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, leicht in Allo-ocimen (II) übergeht.



ARBUSOW²⁾ und vor ihm schon andere Autoren haben versucht, unter den verschiedensten Bedingungen Linalool (III) zu Ocimen (I) zu dehydratisieren. Nach ihren Angaben entsteht hierbei aber nur Myrcen (IV), obgleich der zu niedrig gefundene Schmelzpunkt für die freie Säure des Adduktes mit Maleinsäure-anhydrid (112° statt 123°) Anlaß zu Bedenken gab.

Bei der Dehydratation von Linalool (III) mit Kaliumhydrogensulfat erhält man, wie wir fanden, in 70–80-proz. Ausbeute ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, aus dem sich bei der Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne 30–40 % Ocimen (I) gewinnen lassen.

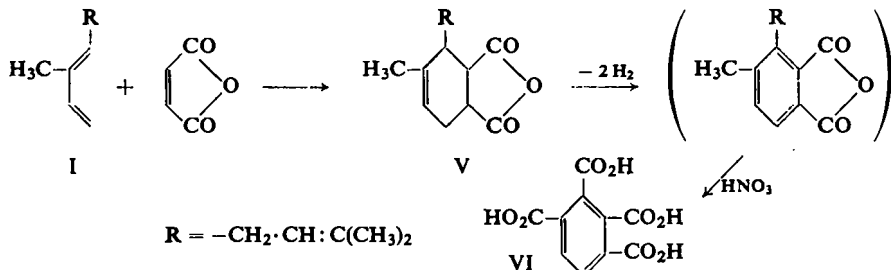
Die Addition von Ocimen (I) an Maleinsäure-anhydrid geht am besten in siedendem Benzol vor sich, wobei nach kurzem Stoß durch Erwärmen die Reaktion ziemlich

¹⁾ G. DUPONT und R. DULOU, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 219 [1935]; J. E. HAWKINS und H. G. HUNT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5379 [1951]; weitere Literatur dortselbst; W. M. NIKITIN, C. **1947** I, 618.

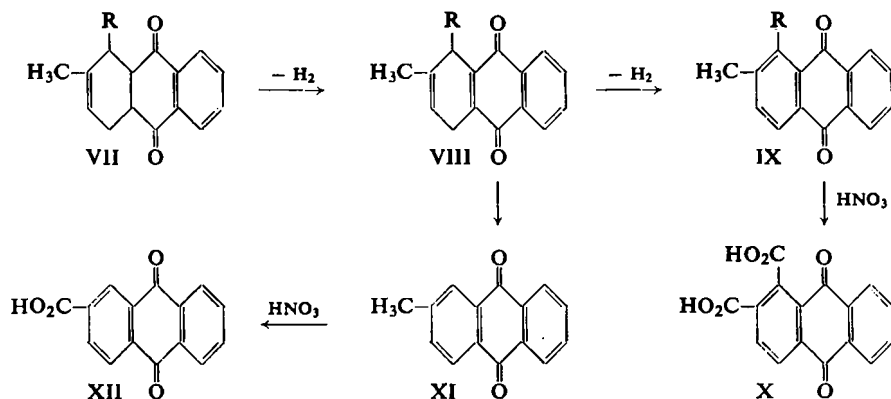
²⁾ B. A. ARBUSOW und W. S. ABRAMOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1942 [1934]; ältere Literatur siehe dort.

heftig vorstatten geht. Das gebildete Addukt V läßt sich destillieren und liefert, mit 25–30-proz. Natronlauge behandelt, die zugehörige freie Säure vom Schmp. 159 bis 160°³⁾, die mit der analogen Verbindung aus Myrcen (IV) und Maleinsäure-anhydrid⁴⁾ gemischt, eine Schmp.-Depression auf etwa 112° ergibt.

Die Dehydrierung des Adduktes V mit Schwefel führt zu einem bisher nur ölig erhaltenen Produkt, das bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr in guter Ausbeute die erwartete Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (VI) liefert, die in Form ihres Tetramethylesters isoliert und identifiziert werden konnte.



Bei der Anlagerung von α -Naphthochinon an Ocimen (I) erhält man ebenfalls ein wohldefiniertes Addukt (VII), das beim Durchleiten von Luft durch seine methanol. Lösung in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung übergeht. Für die Lage der neu hinzugekommenen Doppelbindung ist das UV-Spektrum entscheidend. Es zeigt, daß in dem Molekül eine Naphthochinon-Gruppierung vorhanden ist.



Behandelt man die Dehydroverbindung VIII in methanol. Kalilauge mit Luft, so entsteht z.T. das normale Anthrachinonderivat IX, zum anderen unter Abspaltung der Seitenkette $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ das 2-Methyl-anthrachinon (XI).

³⁾ Vgl. hierzu eine Arbeit über: The oil of palmarosa or East Indian geranium oil, P. TEISSEIRE, *Recherches* (Roure-Bertrand Fils Justin Du Pont) 1953, Nr. 3, 33–36; C. A. 49, 961 e [1955], aus dessen Öl ein Ocimen gewonnen wird, dessen „gereinigtes Addukt“ an Maleinsäure-anhydrid bei 158° schmilzt.

⁴⁾ O. DIELS und K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* 470, 81 [1929].

Oxydation von IX mit Salpetersäure im Rohr bei 200° führt zur bekannten⁵⁾ Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) (X).

In den Mutterlaugen des Additionsproduktes VII findet sich zu etwa 15% d. Th. eine Verbindung, die die Komponenten Ocimen und Naphthochinon im Verhältnis 1:2 enthält, über deren Konstitution aber noch nichts Näheres ausgesagt werden kann.

Auch bei der Umsetzung von Ocimen (I) mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester erhält man ein wohldefiniertes Addukt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dehydration von Linalool: Jeweils 100 g Linalool vom Sdp.₁₃ 85° — gereinigt über einer Vigreux-Kolonne (400 mm) — versetzt man mit 5 g Kaliumhydrogensulfat und destilliert bei 80–125°/120–160 Torr alles Flüchtige ab. Das Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisch wird in Äther aufgenommen und über Calciumchlorid getrocknet. Man destilliert es anschließend über eine Normag-Kolonne von 200 mm Füllhöhe. Beispiel: Aus 107 ccm Kohlenwasserstoff-Gemisch erhält man bei 12 Torr folgende Fraktionen: 58–62° 43 ccm, 62–73° 35 ccm, 73–87° 15 ccm.

Die Mittelfraktion vom Sdp.₁₂ 62–73° wird anschließend über eine 1-m-Drehbandkolonne erneut destilliert, mit Hilfe des Gaschromatogrammes auf Einheitlichkeit geprüft und gegebenenfalls erneut fraktioniert.

Addition an Maleinsäure-anhydrid: Äquivalente Mengen so gereinigtes Ocimen (I) vom Sdp.₂₂ 78° und Maleinsäure-anhydrid werden in benzol. Lösung erwärmt, wobei momentan eine lebhafte Reaktion einsetzt. Nach deren Abklingen erhitzt man den Ansatz noch weitere 4 Stdn. zum Sieden und destilliert das Additionsprodukt V i. Vak.; Sdp._{0.4} 143–145°.

Beim Kochen des Anhydrides V mit 25–30-proz. Natronlauge erhält man die zugehörige freie Säure vom Schmp. 159–160°.

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.89, 66.81 H 8.18, 8.18

Mit dem Myrcen-Addukt vom Schmp. 122°⁴⁾ wird eine Depression des Schmp. auf 112° beobachtet.

Die *Dehydrierung des Anhydrides V* mit Schwefel bei 190–220° geht glatt vor sich und führt zu einer öligen Verbindung, die bei der *Oxydation mit Salpetersäure* (d 1.4) im Bombenrohr durch 10stdg. Erhitzen auf 140° in guter Ausb. eine krist. Säure VI liefert, deren Veresterung mit Diazomethan *Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester* vom Schmp. 131° ergibt und sich durch die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft als identisch erweist.

C₁₄H₁₄O₈ (310.3) Ber. C 54.19 H 4.55 Gef. C 54.14, 54.40 H 4.72, 4.69

Addition an α-Naphthochinon: 6 g frisch dest. Ocimen (I) und 6.5 g α-Naphthochinon (etwas weniger als die ber. Menge) werden in 10 ccm Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend in einer Eis/Kochsalz-Mischung abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle von VII saugt man ab und löst sie aus Methanol um. Glasklare Spieße vom Schmp. 73°. Ausb. 50–55% d. Th. UV-Spektrum: λ_{max} 296, 248, 223 mμ (log ε 3.305, 4.051, 4.381).

C₂₀H₂₂O₂ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.67, 81.71 H 7.72, 7.80

Diacetat: Bei 2stdg. Kochen einer abgewogenen Menge des Adduktes VII vom Schmp. 73° mit Acetanhydrid unter Rückfluß, erhält man nach dem Entfernen des überschüss. Anhydrides

⁵⁾ R. SCHOLL und E. SCHWINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2992 [1911].

i. Vak. das *Diacetat* (entspr. VII) vom Schmp. 135–136° (aus Methanol). λ_{\max} 288.5, 280, 229 m μ (log ϵ 3.788, 3.776, 4.848).

$C_{24}H_{26}O_4$ (378.5) Ber. C 76.16 H 6.93 Gef. C 76.21, 76.36 H 7.09, 7.20

Dehydrierung von VII zu VIII: Das Addukt VII vom Schmp. 73° wird in siedendem Methanol unter gleichzeitigem Einleiten von Luft 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach längerer Zeit kristallisieren aus der Lösung gelblich-grüne Nadeln vom Schmp. 91° aus. Wie das UV-Spektrum zeigt, handelt es sich hierbei um eine Verbindung der Konstitution VIII: λ_{\max} 325, 274, 255.5, 226.5 m μ (log ϵ 3.457, 4.008, 4.437, 4.043).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.30, 82.18 H 7.15, 6.97

Mikro-Hydrierung: Man löst die *Dehydroverbindung VIII* in Essigester und hydriert sie unter Zusatz von PtO₂ als Katalysator. Dabei wird die für eine Doppelbindung ber. Menge *Wasserstoff* sehr rasch aufgenommen, wobei die gelblich-grüne Farbe der Lösung verschwindet. Die Hydrierung der zweiten und dritten Doppelbindung erfolgt nur langsam.

1. Einwaage 9.44 mg. H₂-Aufnahme bei 20°/760 Torr: 2.24 ccm, d. s. bei 0°/760 Torr: 2.087 ccm (ber. 2.169 ccm).

2. Einwaage 9.20 mg. H₂-Aufnahme bei 20°/764 Torr: 2.24 ccm, d. s. bei 0°/760 Torr: 2.098 ccm (ber. 2.115 ccm).

Dehydrierung zu IX bzw. XI: Man löst VIII in warmem Methanol, versetzt mit einigen Tropfen 17-proz. methanol. Kalilauge und saugt Luft durch. Schon nach wenigen Min. verfärbt sich die anfangs dunkelgrüne Lösung nach Braun/Rosa, und es beginnt die Abscheidung von Kristallen. Man saugt sie ab und kristallisiert aus Methanol um. Durch sorgfältiges Fraktionieren lassen sich schwerer lösliche Blöckchen von feinen Nadeln abtrennen. Schmp. der Blöcke 133°. Sie sind das normale *Dehydrierungsprodukt IX*.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.35, 82.48 H 6.20, 6.17

Bei den Nadeln, die ein Schmelzintervall von 134–154° besitzen, handelt es sich um Mischkristalle, bestehend aus IX und 2-Methyl-anthrachinon (XI), das durch Abspaltung der Seitenkette unter gleichzeitiger Dehydrierung des Ringsystems entstanden ist⁶⁾.

Oxydation zur Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2) (X): 500 mg des Anthrachinonderivates IX vom Schmp. 133° werden in 15 ccm Salpetersäure (d 1.12) 7 Stdn. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Die ausgefallene *Säure X* wird abgesaugt, getrocknet und ohne weitere Reinigung mit *Diazomethan* verestert. Schmp. 204° (aus Essigester/Petroläther). Im Gemisch mit einem Vergleichspräparat, gewonnen durch Oxydation von Benzanthrachinon⁵⁾, wird keine Schmp.-Depression beobachtet. Außerdem zeigen die IR-Spektren⁷⁾ beider Produkte Identität.

$C_{18}H_{12}O_6$ (324.3) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. C 66.80, 66.62 H 3.99, 3.86

Bei der Oxydation der Nadeln unter den gleichen Bedingungen, erhält man in der Hauptsache die *Anthrachinon-carbonsäure-(2) (XII)*, gemischt mit wenig Dicarbonsäure X.

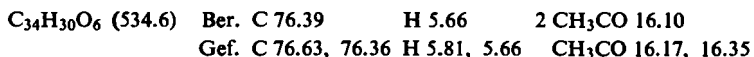
Aus den Mutterlaugen des Additionsproduktes VII läßt sich bis zu 15% d. Th. ein höher schmelzendes Produkt isolieren, das die Komponenten Ocimen und Naphthochinon im Verhältnis 1:2 aufweist. Schmp. 186° (aus viel Methanol).

$C_{30}H_{26}O_4$ (450.5) Ber. C 79.98 H 5.82 Gef. C 79.89, 80.09 H 5.89, 6.08

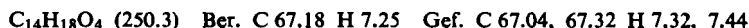
⁶⁾ Unterwirft man die Diacetylverbindung vom Schmp. 135–136° der Dehydrierung mit Luft in alkal. Methanollösung, so erhält man bei längerer Versuchsdauer quantitativ das 2-Methyl-anthrachinon (XI).

⁷⁾ Für die Ausführung und Interpretation der Spektren sprechen wir Herrn Dr. K. HEIMBACH unseren Dank aus.

Beim Kochen mit Acetanhydrid gewinnt man eine *Diacetylverbindung* vom Schmp. 233° (aus Essigester).



Addition an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester: Bei der Anlagerung von *Ocimen* (I) an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in benzol. Lösung tritt bereits nach kurzem Erwärmen eine Reaktion ein, die das Gemisch eine Weile im Sieden hält. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion erhitzt man den Ansatz noch 3–4 Stdn. zum Sieden, destilliert das Benzol ab und verseift das Additionsprodukt nach der Destillation i. Hochvak. mit methanol. Kalilauge. Schmp. 219–220° (aus viel Essigester).



Die Dehydrierung mit Schwefel und anschließende Oxydation mit Salpetersäure im Rohr führt, wie zu erwarten, zu *Benzol-tetracarbonsäure*-(1.2.3.4) (VI).

HORST BAGANZ und EBERHARD BUSSE

Di- α -halogenäther, III¹⁾

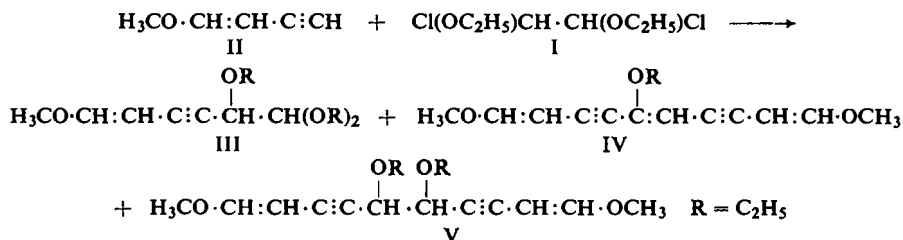
Synthese von Polyen-in-äthern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan setzt sich mit dem Lithiumsalz des 1-Methoxy-buten-(1)-ins-(3) zu Polyen-in-äthern um.

Die Umsetzung der Di- α -halogenäther mit Acetylenverbindungen eröffnet die Möglichkeit zur Darstellung von Polyen-in-äthern. Zum Studium dieser Reaktion wurde 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan (I) mit 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) (II) umgesetzt.

Aus II gewinnt man mit LiNH₂ in Dioxan²⁾ das Lithiumsalz. Da aber II sehr wärmeempfindlich ist, darf die Reaktion bei höchstens 80° durchgeführt werden, um Verharzungen weitgehendst zu vermeiden. Die Umsetzung des Lithiumsalzes mit I



verläuft stark exotherm. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt zwischen 45 und 50°. Durch wiederholte Destillation i. Vak. wurden aus dem Reaktionsgemisch 1-Methoxy-5.6.6-triäthoxy-hexen-(1)-in-(3) (III) und die Polyen-ine IV sowie V erhalten.

¹⁾ II. Mittell.: H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. **92**, 3170 [1959].

²⁾ K. D. REPENNING, Dissertat. Univ. Hamburg 1958.