

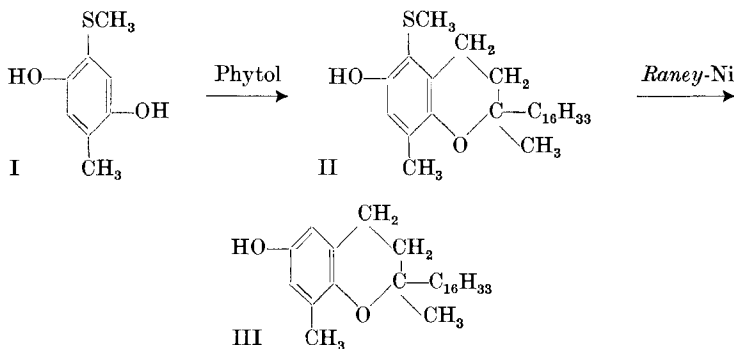
271. Versuche zur Synthese isomerer Methyltocol

von P. Karrer und P. C. Dutta.

(19. X. 48.)

Bisher ist ein einziges Monomethyl-tocol bekannt¹⁾, das die Methylgruppe in Stellung 8 enthält. Die Schwierigkeit der Darstellung der beiden anderen Isomeren (5- sowie 7-Monomethyl-tocol) liegt darin, dass zur Zeit keine Methode existiert, zwei Stellen im Toluhydrochinon vorübergehend so zu blockieren, dass die dritte Stelle bei der Tocolsynthese in Reaktion treten muss, und nachher die vorübergehend eingeführten Substituenten wieder zu entfernen. Dieses Problem bildete den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche.

In der Einwirkung von *Raney*-Nickel besitzt man heute ein einfaches Verfahren, um aus organischen Schwefelverbindungen die schwefelhaltige Gruppe reaktiv zu eliminieren. Wir versuchten daher, Methylmercaptoderivate des Toluhydrochinons herzustellen, diese mit Phytol zu den entsprechenden Methyl-methylmercaptotocolen zu kondensieren und aus letzteren nachträglich die Methylmercaptogruppe mittels *Raney*-Nickel zu entfernen, z. B.



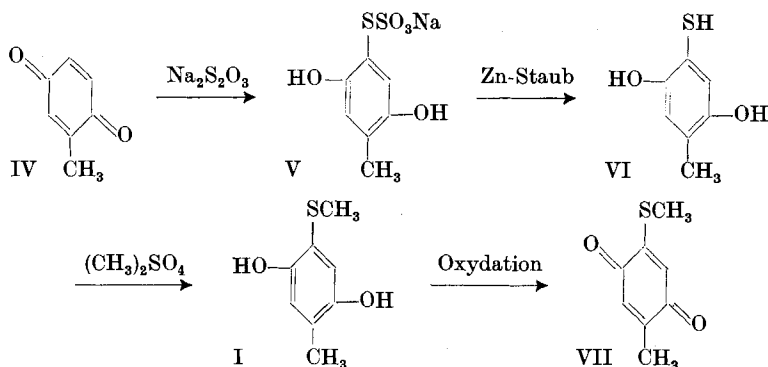
Dies setzte eine Bearbeitung der Mercapto- und Methylmercaptoderivate des Toluhydrochinons voraus.

Von den drei möglichen isomeren Mercapto- und den drei isomeren Methylmercapto-toluchinonen sind bisher in der Literatur²⁾ nur das 2-Methyl-5-methylmercapto-chinon und das 2-Methyl-5-methylmercapto-hydrochinon (I) beschrieben, allerdings ohne Angaben, welche die angenommene Konstitution beweisen würden. Die

¹⁾ P. Karrer und H. Fritzsche, *Helv.* **22**, 260 (1939); A. Jacob, F. K. Sutcliffe und A. R. Todd, *Soc.* **1940**, 327; Stern, Robeson, Weisler und Baxter, *Am. Soc.* **69**, 869 (1947).

²⁾ W. Alcalay, *Helv.* **30**, 579 (1947).

Methode ihrer Herstellung beruht auf der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Toluchinon, wobei Mercapto-toluhydrochinon gebildet wird, welches man hierauf der Methylierung zum Methylmercapto-toluhydrochinon unterwirft.



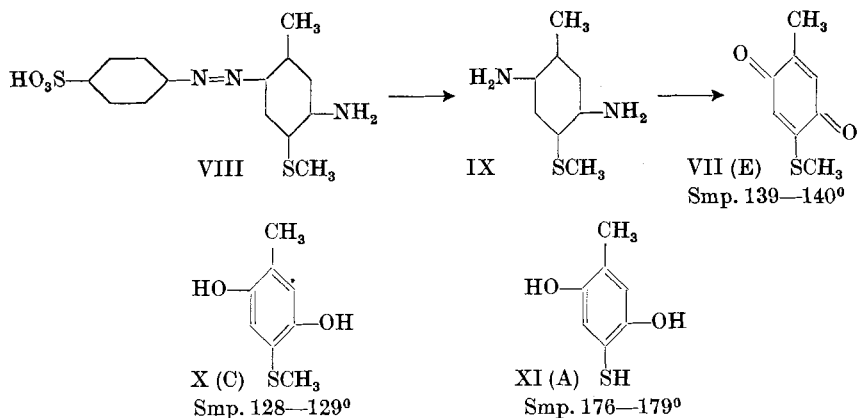
Bei der Wiederholung der Versuche von *Alcalay* erhielten wir durch Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf Toluchinon ein krystallines Rohprodukt, das zwischen $95\text{--}120^\circ$ unscharf schmolz und sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei isomere Mercapto-toluhydrochinone aufteilen liess. Das eine, schwerer lösliche, schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol bei $176\text{--}179^\circ$ (Bezeichnung A), das andere, aus den Mutterlaugen isolierte, bei $111\text{--}112^\circ$ (B). Letzteres bildet den grösseren Teil des ursprünglichen Rohproduktes.

Die Methylierung von A führte zu einem S-Monomethylderivat, d. h. zu einem Methylmercapto-toluhydrochinon vom Smp. $128\text{--}129^\circ$ (C), diejenige von B zu einem Methylmercapto-toluhydrochinon vom Smp. $83\text{--}84^\circ$ (D).

Diese beiden Methylmercapto-toluhydrochinone C und D entstanden auch bei der Einwirkung von Methylmercaptan auf Toluchinon, wobei die Verbindung vom Smp. $83\text{--}84^\circ$ (D) das Hauptprodukt war.

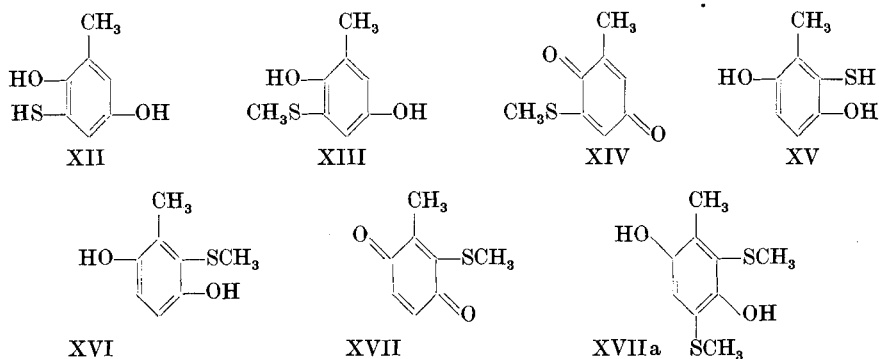
Durch Oxydation des Methylmercapto-toluhydrochinons C (Smp. $128\text{--}129^\circ$) erhielten wir ein Methylmercapto-toluchinon vom Smp. $139\text{--}140^\circ$ (E), aus dem Methylmercapto-toluhydrochinon D (Smp. $83\text{--}84^\circ$) ein Chinon vom Smp. $140\text{--}142^\circ$ (F). Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte eine Depression von ca. 20° .

Das Chinon E besitzt die Konstitution des p-Methylmercaptotoluchinons (VII). Dies ergibt sich aus einer dritten Darstellungsmethode für diese Verbindung, die in nachstehender Reaktionsfolge besteht: p-Methylmercapto-3-aminotoluidin wurde mit diazotierter Sulfanilsäure zum Azofarbstoff VIII gekuppelt, dieser zum 2-Methyl-5-methylmercapto-p-phenylendiamin (IX) reduziert und letzteres zum p-Methylmercaptotoluchinon (VII) oxydiert.

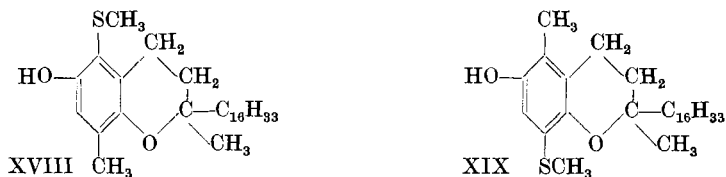


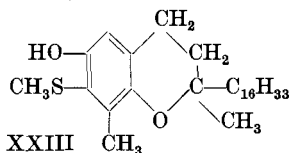
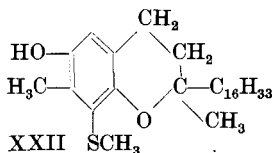
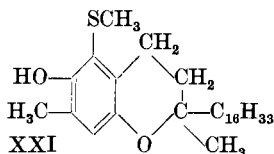
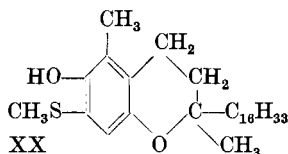
Daraus geht ferner hervor, dass das Methylmercapto-toluhydrochinon C (Smp. 128—129°) die Konstitution X, und das Mercapto-toluhydrochinon A die Formel XI besitzt.

Noch nicht bewiesen ist die Konstitution der Verbindungen B, D und F. Von den beiden möglichen Isomerenpaaren XII—XV, XIII—XVI und XIV—XVII sind die letzteren XV, XVI, XVII aus nachher zu erörternden Gründen sehr wahrscheinlich.



Die beiden Methylmercapto-toluhydrochinone C (X) und D wurden mit Phytol und Ameisensäure zu Methylmercapto-tocolen kondensiert. Aus der Verbindung C (X) können sich theoretisch die Methylmercapto-methyl-tocole XVIII oder XIX, aus dem Hydrochinonderivat XIII die Tocale XX und XXI und aus der Hydrochinonverbindung XVI die Tocale XXII und XXIII bilden.





Wir haben hierauf die erhaltenen Methylmercapto-tocole mit *Raney*-Nickel entschweifelt, was leicht gelang. Das aus p-Methylmercapto-toluhydrochinon C (X) in dieser Weise gewonnene Monomethyl-tocol (durch Entschweiflung aus XVIII oder XIX entstanden) kann entweder 8-Methyl-tocol oder 5-Methyl-tocol oder eine Mischung von beiden sein. 8-Methyl-tocol bildet einen krystallisierten Phenylazobenzoësäureester¹⁾, den wir aus unserem Präparat nicht darstellen konnten. Es ist daher wahrscheinlich, dass 5-Methyl-tocol oder eine Mischung von 5- und 8-Methyl-tocol vorliegt.

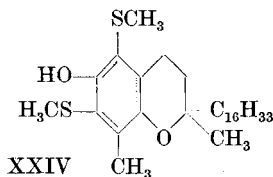
Das Methyl-tocol, welches wir aus dem Methylmercapto-toluhydrochinon D gewannen, könnte, je nachdem ob jenem Struktur XIII oder XVI zukommt, die Methylgruppe in Stellung 5, 7 oder 8 enthalten. Wir erhielten aus ihm ein gut krystallisiertes Phenylazobenzoylderivat, das nach zweimaliger Krystallisation aus Pentan bei 46—47° schmolz, einige Grade höher als das von *Stern et al.*²⁾ beschriebene Phenylazobenzoyl-8-methyl-tocol. Die Mischprobe mit dem uns von Herrn Dr. *J. G. Baxter* freundlichst zur Verfügung gestellten Phenylazobenzoyl-8-methyl-tocol zeigte aber keine Schmelzpunktsdepression, so dass die Identität der beiden Substanzen als wahrscheinlich angesehen werden muss. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung vorausgesetzt, würde dies bedeuten, dass das Methylmercapto-toluhydrochinon D vom Smp. 83—84° die Konstitution XVI besitzt, da wohl dieses, nicht aber eine Verbindung der Struktur XIII, in 8-Methyl-tocol überführbar ist (über das 7-Methylmercapto-8-methyl-tocol XXIII).

Da das aus dem Hydrochinon C (X) erhaltene Methyl-tocol nicht durch ein krystallisiertes Derivat charakterisiert werden konnte und sich das aus dem Hydrochinonderivat D gewonnene Methyl-tocol als wahrscheinlich identisch mit dem bekannten 8-Methyl-tocol erwiesen hatte, versuchten wir, die Kondensation des Phytols mit einem

¹⁾ Am. Soc. **69**, 869 (1947).

²⁾ *M. H. Stern, C. D. Robeson, L. Weisler und J. G. Baxter*, Am. Soc. **69**, 869 (1947).

solchen Methyl-hydrochinonderivat auszuführen, in dem zwei Stellen durch Methylmercaptogruppen blockiert waren. Während es uns nicht gelang, in das Methylmercapto-toluchinon E (VII) eine zweite Methylmercaptogruppe einzuführen, liess sich an das Methylmercapto-toluchinon F (Smp. 140—142°; Konstitution XVII?) ein zweites Mol Methylmercaptan anlagern und nach der Oxydation ein rotes Di-methylmercapto-toluchinon (G) isolieren (Smp. 126°). Durch Reduktion konnte letzteres in ein Di-methylmercapto-toluhydrochinon (H) vom Smp. 68—69° übergeführt werden, dessen Konstitution noch offen steht (vermutlich XVIIa). Dieses liess sich mit Phytol leicht kondensieren. Das gebildete Methyl-di-methylmercaptotocol, vermutlich der Struktur XXIV, konnte als Acetylderivat in guter Ausbeute und analysenreiner Form isoliert werden. Die Versuche zur Entschwefelung mit *Raney*-Nickel sind aber bisher unbefriedigend verlaufen.



Der eine von uns (P.C.D.) dankt der Universität Calcutta Indien für eine *Ghosh travelling Fellowship*.

Experimenteller Teil.

2-Methyl-5-mercapto-hydrochinon (A, XI) und 2-Methyl-?-mercapto-hydrochinon (B, XV?).

Die Herstellung des Rohproduktes erfolgte nach der Vorschrift von *Alcalay*¹⁾ aus p-Toluchinon (8 g) und Natriumthiosulfat. Durch achtmalige fraktionierte Krystallisation aus Benzol erhielt man als schwerer lösliche Fraktion das 2-Methyl-5-mercapto-hydrochinon (A, Formel XI) in Form langer, farbloser Nadeln vom Smp. 176—179° (Sintern ab 171°) Ausbeute 2 g.

$C_7H_8O_2S$ Ber. C 53,83 H 5,11% Gef. C 53,27 H 5,47%

Aus den Mutterlaugen liess sich das Isomere B (Formel XV?) in Form kleiner Krystallaggregate isolieren. Die Verbindung ist in Benzol bedeutend leichter löslich als das isomere 2-Methyl-5-mercapto-hydrochinon (A). Smp. 111—112°. Ausbeute 4 g.

$C_7H_8O_2S$ Ber. C 53,83 H 5,11 S 20,25%
Gef. „ 54,10 „ 5,65 „ 20,60%

Methylierung des 2-Methyl-5-mercapto-hydrochinons (XI) zum 2-Methyl-5-methylmercapto-hydrochinon (C, X).

4 g des Mercaptans A (Formel XI) wurden in 100 cm³ Äther gelöst, dazu 3,4 g Dimethylsulfat gefügt und das Gemisch in einer Stöpselflasche mit der Lösung von 2 g wasserfreier Soda in 50 cm³ Wasser, der noch einige Krystalle Na₂S₂O₄ zugefügt worden waren, 8 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf trennte man die Ätherschicht ab, verdampfte den Äther und rieb das zurückgebliebene Öl mit Wasser an, wobei es grössten-

¹⁾ Helv. 30, 579 (1947).

teils erstarrte. Die Krystallmasse wurde abgepresst und aus Benzol wiederholt umkrystallisiert. Smp. 128—129°. Die Verbindung löst sich leicht in Methanol, schwer in Petroläther. Ausbeute 0,5 g.

$C_8H_{10}O_2S$ (170,08) Ber. C 56,47 H 5,93% Gef. C 56,51 H 6,14%

Methylierung des 2-Methyl-?-mercapto-hydrochinons B zum 2-Methyl-?-methylmercapto-hydrochinon D (XVI?).

2 g des Thiophenols B wurden in 50 cm³ Äther gelöst und mit 1,8 g Dimethylsulfat und einer Lösung von 1 g wasserfreier Soda in 25 cm³ Wasser, die einige Krystalle Natriumdithionit enthielt, zwei Stunden geschüttelt. Hierauf trennte man die Ätherschicht ab, verdampfte das Lösungsmittel, schüttelte den öligen Rückstand mit 10 cm³ Wasser gut durch, trocknete das Öl und löste es in Benzol, worauf sich nach Zusatz von Petroläther Krystalle abzuscheiden begannen. Diese wurden nach längerem Stehen abgenutscht. Ausbeute 0,8 g. Schmelzpunkt des 2-Methyl-?-methylmercapto-hydrochinons D 83—84°.

Anlagerung von Methylmercaptan an Toluchinon. 2-Methyl-5-methylmercapto-p-benzochinon E (VII) und 2-Methyl-?-methylmercapto-p-benzochinon F (XVII?).

10 g Toluchinon wurden in 25 cm³ Methanol gelöst und mit 25 cm³ Wasser vermischt. Die dabei entstandene Suspension wurde auf -10° abgekühlt und mit 2 g Methylmercaptan versetzt. Sie färbte sich dabei sofort rot; die gelben Krystalle des Toluchinons verschwanden und an ihre Stelle traten rote Nadelchen. Nach zweistündigem Stehen im Eisschrank (öfters umschütteln!) wurden sie abgenutscht und je zweimal aus Methanol und aus Benzol-Petroläther-Gemisch umkrystallisiert. Ausbeute 5,4 g. Smp. 140—142°.

In dieser rotgelben Verbindung liegt das 2-Methyl-?-methylmercapto-p-benzochinon F (Formel XVII?) vor. Es hat sich aus dem primär entstandenen Hydrochinonderivat D durch Oxydation durch das überschüssige Toluchinon gebildet. Reduktion des Chinons F mit $Na_2S_2O_4$ führt zum Hydrochinonderivat D vom Smp. 83—84°.

Analyse des Chinons F:

$C_8H_6O_2S$ Ber. C 57,12 H 4,79% [Gef. C 56,76 H 4,90%

Die Methanol-Mutterlaugen von der Umkrystallisation des Chinons F haben wir eingedampft, den roten Rückstand in Äther gelöst und mit Natriumdithionitlösung bis zur Beendigung der Reduktion geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus Benzol krystallisiert, wobei als schwerer lösliche Fraktion 2-Methyl-5-methylmercapto-hydrochinon (C, Formel X) vom Smp. 128—129° erhalten wurde. Es geht daraus hervor, dass bei der Reaktion von Toluchinon mit Methylmercaptan nicht nur das Chinon F, sondern auch das Chinon E entstanden war, das sich in den Mutterlaugen von F angereichert hatte. — Aus der Benzolmutterlauge des 2-Methyl-5-methylmercapto-hydrochinons C konnte nach Zusatz von Petroläther eine Fraktion des isomeren Hydrochinonderivates D gewonnen werden.

Das 2-Methyl-5-methylmercapto-p-benzochinon E (Formel VII) haben wir aus dem entsprechenden Hydrochinderivat C (Formel X) durch Oxydation mit Eisen(III)-salz dargestellt. Es besitzt rote Farbe und schmilzt bei 139—140°. Mit dem isomeren Chinon F gemischt liegt der Smp. ca. 20° tiefer.

2-Methyl-5-methylmercapto-p-benzochinon E (VII) aus 4-Methylmercapto-3-amino-toluol.

In die diazierte Lösung von 4,3 g Sulfanilsäure wurden 5 g Natriumacetat eingetragen und die kalte Lösung hierauf in eine Suspension von 3,5 g 4-Methylmercapto-3-aminotoluol in 4 cm³ konz. Salzsäure und etwas Eis eingebracht, wobei sich ein Niederschlag ausschied. Die Mischung wurde während 20 Minuten geschüttelt und während dieser Zeit portionenweise 4 g Natriumacetat hinzugefügt. Hierauf haben wir den gebildeten,

dunkeln Niederschlag abfiltriert, in der Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 25 cm³ Wasser aufgelöst und mit 20 g Na₂S₂O₄ bei 30—40° reduziert. Die Lösung hellte sich allmählich auf und wurde nach einigen Stunden farblos, während sich an der Flüssigkeitsoberfläche ein Öl abschied, das beim Abkühlen erstarrte. Diese Substanz (5 g) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit 1,5 g Eisen(III)-chlorid oxydiert und durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet. Im Wasserdampfdestillat schied sich eine krystalline, rote Substanz aus, die nach der Krystallisation aus Benzol bei 139—140° schmolz und mit dem 2-Methyl-5-methylmercapto-p-benzochinon E (Formel VII) identisch war.

C₈H₈O₂S Ber. C 57,12 H 4,80% Gef. C 57,50 H 5,10%

Versuche, an dieses Chinon ein zweites Mol Methylmercaptan zu addieren, schlugen fehl; der grösste Teil des Chinons E wurde aus dem Versuch zurückgewonnen und aus der Mutterlauge des regenerierten Chinons konnte nach der Oxydation mit FeCl₃ nur wenig harzartige Substanz isoliert werden.

Di-methylmercapto-toluchinon (G) und Di-methylmercapto-toluhydrochinon (H).

3 g Methylmercapto-toluchinon F (Smp. 140—142°) wurden in 25 cm³ Methanol gelöst; beim Abkühlen krystallisierte ein wesentlicher Teil der Verbindung aus. Nun setzte man 0,5 cm³ Methylmercaptan hinzu und liess die Mischung drei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dabei verschwand der grösste Teil der ursprünglichen Krystalle und es bildete sich ein neuer Niederschlag. Dieser wurde abgenutscht und aus Methanol wiederholt umkrystallisiert. Die Substanz bildete dann lange, rote Nadeln, die bei 126° schmolzen. Ausbeute 0,3 g.

Die Mutterlauge wurde mit Eisen(III)-chlorid oxydiert, wobei sich Methylmercapto-toluchinon F ausschied. Dazu gaben wir 3 g FeCl₃ und 0,5 cm³ Methylmercaptan, hielten die Mischung zwei Stunden bei 50—55° und kühlten sie, wonach eine reichliche Ausscheidung der roten Nadeln erfolgte, die nach Umkrystallisation aus Methanol bei 125—126° schmolzen. Ausbeute 1 g. Aus der Mutterlauge konnte nach Oxydation mit FeCl₃ nochmals eine kleine Menge Methylmercapto-toluchinon F zurückgewonnen werden.

Die rote Verbindung vom Smp. 126° war das Di-methylmercapto-toluchinon G.

C₉H₁₀O₂S₂ Ber. C 50,44 H 4,70% Gef. C 49,80 H 4,40%

Die Reduktion des Chinons G zum Di-methylmercapto-toluhydrochinon H geschah durch Schütteln der ätherischen Chinon-Lösung mit einer gesättigten Lösung von Natriumdithionit bis zur Entfärbung. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Rückstand zurück, der beim Abkühlen fest wurde und aus einer Mischung von wenig Benzol und Petroläther krystallisierte. Wir erhielten die Substanz in farblosen, strahlig angeordneten Nadelaggregaten. Smp. 68—69°. Ausbeute fast quantitativ.

C₉H₁₂O₂S₂ Ber. C 50,0 H 5,50% Gef. C 49,8 H 5,67%

Methylmercapto-methyl-tocol aus Methylmercapto-toluhydrochinon D
(Smp. 83—84°) (XVI ?). 8(?) -Methyltocol.

Die Mischung von 1,7 g Methylmercapto-toluhydrochinon D, 3 g Phytol und 15 cm³ wasserfreier Ameisensäure wurde im Stickstoffstrom vier Stunden stark gekocht, wobei die von Anfang an vorhandenen beiden Flüssigkeitsschichten bestehen blieben. Hierauf goss man das Reaktionsgemisch in Wasser, zog mit Äther aus, wusch die Ätherlösung nacheinander mit Wasser, 2-n Natronlauge und nochmals mit Wasser, trocknete sie und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand (4 g) wurde zur Verseifung von evtl. entstandenem Formylester eine Stunde mit der Lösung von 0,5 g NaOH in 15 cm³ Methanol gekocht (in Stickstoffatmosphäre), die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Wasser gewaschen und eingedampft. Hierauf chromatographierte man das erhaltene braune Öl (3,6 g) in Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd (150 g). Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgte zuerst mit 500 cm³ Äther, hierauf mit 300 cm³

einer Mischung von Petroläther und Benzol (3:1). Die in der Röhre haftende, bräunliche Zone wurde mit Äther, dem 5% Methanol zugesetzt worden waren, eluiert (2,1 g) und hierauf durch zweistündiges Erhitzen mit 12 cm³ Pyridin und 6 cm³ Essigsäureanhydrid auf 60° acetyliert. Nach Zugabe von Wasser zog man die Flüssigkeit mit Äther aus, wusch die Ätherschicht mit verdünnter Salzsäure und Wasser, verdampfte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Hochvakuum. Das Acetylmethylmercaptomethyl-tocol ging in der Kugelhöhre unter 0,005 mm Druck bei 200—210° als viskoses, schwach gelbliches Öl über. Ausbeute 1,9 g.

$C_{30}H_{50}O_3S$ Ber. C 73,40 H 10,3% Gef. C 73,28 H 10,5%

Zur Entschwefelung dieser Verbindung wurden 0,9 g in 30 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit frisch bereitetem *Raney*-Nickel (aus 25 g Al-Ni-Legierung) sechs Stunden unter Rühren zum Kochen erhitzt. Dann hat man den Katalysator abfiltriert, mit 100 cm³ Alkohol ausgewaschen und die Filtrate eingedampft. Den Rückstand (0,7 g) destillierten wir in der Kugelhöhre bei 0,01 mm Druck. Nach einem geringen Vorlauf bei 100—110° destillierte das Methyl-tocol zwischen 180—185° (Luftbadtemperatur) als farbloses Öl. Ausbeute 0,4 g.

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,51 H 11,5% Gef. C 81,10 H 11,4%

Phenyl-azobenzoyl-methyl-tocol.

Diese Verbindung haben wir aus dem vorbeschriebenen Methyl-tocol in folgender Weise erhalten:

1,1 g Methyl-tocol wurden in 8 cm³ trockenem Pyridin gelöst, 0,8 g Phenyl-azobenzoylchlorid zugesetzt und die Mischung zwei Stunden auf 70—75° erwärmt. Sie wurde hierauf in Eiswasser gegossen, mit Äther ausgezogen, die Ätherschicht mit eiskalter, verdünnter Salzsäure und mit Sodalösung gewaschen, das Lösungsmittel verdampft und der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Aus diesem Lösungsmittel krystallisierte nach längerem Aufbewahren bei –80° das Phenyl-azobenzoylmethyl-tocol in gelbroten, schmalen Plättchen, die bei 40—43° schmolzen. Nach einer zweiten Krystallisation aus Pentan war er auf 46—47° gestiegen (nach vorgängigem Erweichen bei 44°) Mischschmelzpunkt mit Phenylazobenzoyl-8-methyl-tocol 46°.

$C_{40}H_{54}O_3N_2$ Ber. N 4,7 Gef. 5,4%

Methylmercapto-methyl-tocol aus Methylmercapto-toluhydrochinon C (Smp. 128—129°) 5(?) -Methyl-tocol.

Bei der Herstellung des Methylmercapto-methyl-tocols aus dem Methylmercapto-toluhydrochinon C (Smp. 128—129°) hielten wir uns in allen wesentlichen Punkten an die Vorschrift, die wir vorstehend für die Synthese des isomeren Methylmercapto-methyl-tocols aus dem Methyl-mercapto-toluhydrochinon D gegeben hatten.

Das Acetylderivat des neuen Methylmercapto-methyl-tocols destillierte in der Kugelhöhre unter 0,01 mm bei 210—220°.

$C_{30}H_{50}O_3S$ Ber. C 73,40 H 10,3% Gef. C 73,28 H 10,5%

Das durch Entschwefelung mit *Raney*-Nickel und gleichzeitige Verseifung daraus erhaltene Methyl-tocol ging in der Kugelhöhre bei 180—190° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm Druck über.

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,51 H 11,5% Gef. C 79,90 H 10,9%

Das Phenyl-azobenzoyl-derivat dieses Tocols, das wir in gleicher Weise wie dasjenige der isomeren Verbindung darstellen wollten, blieb auch nach langem Aufbewahren bei tiefer Temperatur ölig. Auch Krystallisationsversuche aus Isopropylalkohol-Lösung blieben erfolglos.

Methyl-di-methylmercapto-tocol (XXIV?) aus Di-methylmercapto-tolhydrochinon H (Smp. 67—69°).

Die Mischung von 2 g Di-methylmercapto-tolhydrochinon H, 3,5 g Phytol und 15 cm³ wasserfreier Ameisensäure wurde unter denselben Bedingungen, wie sie vorstehend für die Kondensation der Mono-methylmercapto-hydrochinone angegeben worden sind, zur Reaktion gebracht. Auch die Aufarbeitung erfolgte analog. Aus der oberen Zone des Chromatogramms gewann man 3,6 g eines viscosen Öls, dessen Acetylderivat unter 0,02 mm bei 230—235° in der Kugelhöhre als viscose, fast farblose Flüssigkeit destillierte. Ausbeute 3,3 g.

$C_{32}H_{54}O_3S_2$ (550,4) Ber. C 69,76 H 9,88% Gef. C 69,80 H 9,90%

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Untersuchung werden beschrieben: 2 isomere 2-Methylmercapto-hydrochinone, 2 isomere 2-Methyl-methylmercapto-hydrochinone, die zugehörigen isomeren Methyl-methylmercapto-p-benzochinone, Di-methylmercapto-toluchinon, Di-methylmercapto-tolhydrochinon, 2 Methylmercapto-methyltocol sowie 2 aus den letzteren Substanzen durch Entfernung der schwefelhaltigen Reste dargestellte Methyl-tocol.

Die Untersuchung zeigt einen neuen Weg zur intermediären Blockierung bestimmter Stellungen in aromatischen Kernen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

272. Reduktion von Aminocarbonsäureestern zu Aminoalkoholen.

Konfigurationsbeweis für L(-)-Prolin

von P. Karrer und P. Portmann.

(19. X. 48.)

In Fortführung unserer Arbeiten¹⁾ über die Reduktion von Aminocarbonsäureestern und Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid haben wir Arecolin (I) zum 1-Methyl-3-oxymethyl-tetrahydropyridin (II), ferner Guvacinäthylester (III) zum 3-Oxymethyl-tetrahydropyridin (IV) reduziert und die neuen Aminoalkohole durch die krystallisierten Oxalate charakterisiert.

Bei der Reduktion von L-Glutaminsäure-diäthylester mit $LiAlH_4$ wurden zwei Verbindungen erhalten: als Hauptprodukt L-2-Aminopentandiol-(1,5) (V), als Nebenprodukt L-2-Oxymethylpyrrolidin (VI). Letztere Verbindung musste sich aus dem sog. L-Pyrrolidon-carbonsäureäthylester (VII), der aus Glutaminsäureester leicht entsteht, gebildet haben. Daher haben wir auch den reinen L-Pyrrolidon-carbonsäureester VII der Reduktion mit $LiAlH_4$ unterworfen und hierbei

¹⁾ P. Karrer, P. Portmann und M. Suter, *Helv.* **31**, 1617 (1948).