

## Zur Polymerisation des Isosafrols und des Isoeugenolmethyläthers.

(II. Mitteilung: Die Konstitution des dimeren Isosafrols vom Schmelzpunkt 146°.)\*

Von

**M. Pailer, U. Müller und K. Porschinski.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Die in der I. Mitteilung veröffentlichten Versuchsergebnisse haben unter anderem gezeigt, daß dem dimeren Isosafrol vom Schmp. 146° kaum die von *G. M. Robinson*<sup>1</sup> angegebene Formel (I) zukommt. Es lag auf Grund der Untersuchungen von *A. Müller* und Mitarbeitern,<sup>2</sup> die für den dimeren Isoeugenolmethyläther Hydrindenstruktur bewiesen hatten, die Vermutung nahe, daß das dimere Isosafrol ebenfalls eine Hydrindenverbindung ist.

In letzter Zeit haben sich auch *N. J. Cartwright* und *R. D. Haworth*<sup>3</sup> mit der Konstitution des dimeren Isoeugenolmethyläthers beschäftigt. Ihre verschiedenen Untersuchungen machten die Hydrindenstruktur ebenfalls sehr wahrscheinlich. Sie führten hierauf auch die Synthese des 5,6-Dimethoxy-3-veratryl-2-methyl-1-äthylhydrindens (II) durch, die in fast allen Stufen Übereinstimmung mit der von *A. Müller* und *G. Gal*<sup>4</sup> beschriebenen Synthese aufwies. Schließlich erhielten sie die von ihnen erwartete, bei 105° schmelzende Hydrindenverbindung, die allerdings mit dem bei der Polymerisation gewonnenen, ebenfalls bei 105° schmelzenden Dimeren im Gemisch starke Depression des Schmp. zeigte. Das von *Müller* und *Gal* synthetisierte Produkt vom Schmp. 106° gab mit der durch Polymerisation erhaltenen Verbindung keine Depression.

\* I. Mitt.: *M. Pailer*, Mh. Chem. 77, 45 (1947).

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London 107, 267 (1915).

<sup>2</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 692, 891 (1942); 76, 855, 1119 (1943); 77, 6, 12, 159, 325 (1944).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. London 1947, 948.

*Cartwright* und *Haworth* hielten aber trotz dieses Ergebnisses die Hydrindenformel für die wahrscheinlichste, da es sich nach ihrer Meinung bei der von ihnen synthetisierten Verbindung um eine der möglichen isomeren Formen handelt.

Wir haben nun zur Ermittlung der Konstitution des dimeren Isosafrols vom Schmp. 146°, welches nach *A. Angel* und *P. Mole*<sup>5</sup> dargestellt wurde, dieses in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Bei der Aufarbeitung erhielten wir dunkelrote Kristalle vom Schmp. 231 bis 232°.

Bei der Oxydation des dimeren Isoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106° (105°) wurde unter ähnlichen Bedingungen sowohl von *R. D. Haworth* und *C. R. Marvin*<sup>6</sup> als auch von *A. Müller* und *M. Batori*<sup>7</sup> ein rotes Oxydationsprodukt isoliert, dessen Konstitution von *A. Müller* und *G. Gal*<sup>4</sup> eindeutig als 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-methyl-5,6-dimethoxyindenon-(3) bewiesen wurde. Das analoge Methylendioxyindenon vermuteten wir bei unserer Oxydation des dimeren Isosafrols. Die Richtigkeit dieser Überlegung konnte durch die Synthese des Ketons bewiesen werden. Äthyl-(3,4-methylendioxyphenyl)-keton wurde mit 3,4-Methylendioxybenzaldehyd in Eisessig gelöst und mit trockenem HCl-Gas zum 3,4-3',4'-Dimethylendioxy- $\alpha$ -methylchalkon (IV) kondensiert. Von dieser Verbindung wurde durch Bromaddition an die Doppelbindung die Dibromverbindung dargestellt und diese durch Erhitzen mit Diäthylanilin unter Ringschluß entbromt. Bei der Aufarbeitung dieses Reaktionsgemisches konnte schließlich in geringer Ausbeute eine schön kristallisierte, rote Verbindung vom Schmp. 231 bis 232°, das 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylendioxyindenon-(3) (III) erhalten werden. Durch die gelungene Mischprobe dieses Indenons mit dem aus Diisosafrol erhaltenen roten Oxydationsprodukt wurde die Identität beider Verbindungen bewiesen.

Ein weiterer Beweis für die Hydrindenstruktur des Diisosafrols konnte mit Hilfe der im folgenden beschriebenen, von uns aufgefundenen und untersuchten Reaktion erbracht werden.

Bei zweistündigem Erhitzen des dimeren Isoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106°, also des 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxyhydrindens (II) mit HJ ( $d = 1,7$ ) und etwas rotem Phosphor unter Ausschluß von Luft, ließ sich bei der Aufarbeitung die interessante Beobachtung machen, daß das Molekül durch die Einwirkung der HJ an einer C—C-Bindung gespalten worden war. Es wurde neben einem nicht alkalilöslichen Bestandteil ein in Lauge löslicher, phenolischer Anteil isoliert, welcher sich bei der Destillation im Vak. in zwei Fraktionen

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 343 (1944).

<sup>5</sup> Gazz. chim. ital. **24**, 128 (1894).

<sup>6</sup> J. chem. Soc. London **1931**, 1363.

<sup>7</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1061 (1943).

trennen ließ. Die niedrige Fraktion, schöne weiße Kristalle, ließ sich durch die Analyse und die gelungene Mischprobe als Brenzcatechin charakterisieren. Von der höheren, ölichen Fraktion wurde ein bei 177 bis 178° schmelzendes Bis-3,5-dinitrobenzoat dargestellt. Sowohl die Analyse dieses Bis-3,5-dinitrobenzoates als auch die des reinen Phenols selbst zeigten, daß es sich bei dieser Verbindung um das 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrinden (V) handelt. Dies ließ sich durch die auf folgendem Weg durchgeführte Synthese bestätigen.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrylsäure, die durch Oxydation von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein<sup>8</sup> mit Silberoxyd dargestellt worden war, wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt. Dieses ließ sich analog der von E. P. Kohler<sup>9</sup> zur Darstellung des  $\alpha$ -Hydrindons beschriebenen Kondensation von Acrylsäurechlorid mit Benzol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid mit Veratrol kondensieren. Das so gewonnene 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxyhydrindon-(1) wurde nach Clemmensen zum entsprechenden Hydrindenderivat reduziert, welches durch längeres Kochen mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Stickstoffatmosphäre das 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrinden (V) lieferte. Das daraus hergestellte Bis-3,5-dinitrobenzoat ergab im Gemisch mit dem bei der Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers mit HJ erhaltenen Dinitrobenzoat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Derartige Reaktionen mit HJ sind unseres Wissens bisher noch wenig beschrieben worden. Zu erwähnen wäre vielleicht die durch Kochen mit HJ in Eisessig von W. Borsche und J. Niemann<sup>10</sup> am Pikropodophyllin beobachtete Spaltung. Wir haben eine weitere Verbindung mit Hydrindenstruktur, das Metanethol,<sup>11</sup> in bezug auf dieses Verhalten untersucht und dabei festgestellt, daß auch hier, allerdings etwas langsamer, eine analoge Spaltung eintritt.

Die Methyldioxygruppen des dimeren Isosafrols wurden nun durch Erhitzen mit Äthylmagnesiumbromid nach der bekannten Methode von E. Späth<sup>12</sup> aufgespalten und der hierbei entstandene Dioxy-dipropyläther unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, behandelt. Dabei wurde mit ähnlichen Ausbeuten sowohl Brenzcatechin als auch der höhere phenolische Anteil isoliert, welcher mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid ein bei 177 bis 178° schmelzendes Bis-Dinitrobenzoat ergab. Die Mischprobe dieser Verbindung mit dem Dinitrobenzoat vom Schmp. 177 bis 178°, das bei der Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers erhalten

<sup>8</sup> O. Doebner und A. Weißenborn, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1144 (1901).

<sup>9</sup> Amer. chem. J. **42**, 376 (1909).

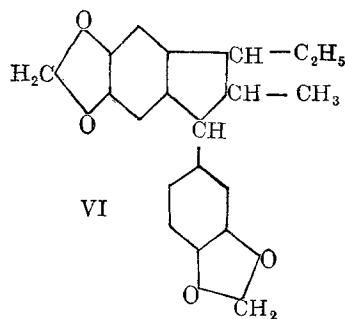
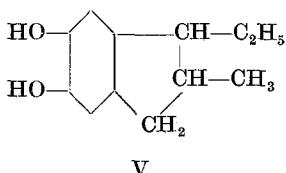
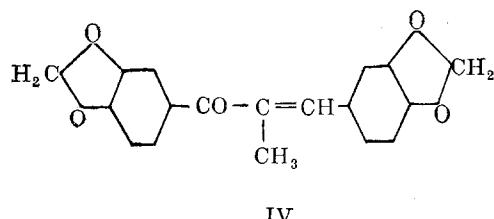
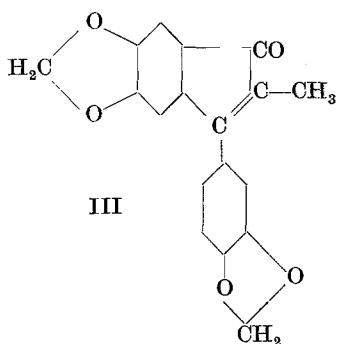
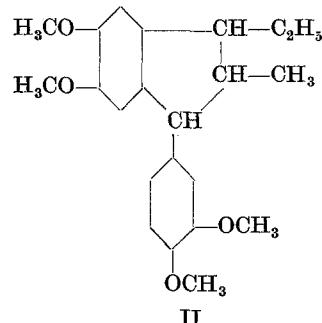
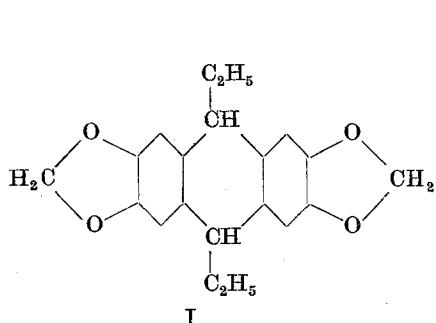
<sup>10</sup> Liebigs Ann. Chem. **494**, 126 (1932).

<sup>11</sup> W. Baker und J. Anderby, J. chem. Soc. London **1940**, 1094.

<sup>12</sup> Mh. Chem. **35**, 319 (1914).

worden war, einerseits und mit dem der synthetischen Verbindung anderseits ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Durch diese Ergebnisse wurde die Hydrindenstruktur des dimeren Isoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106° neuerdings bestätigt und für das dimere Isosafrol vom Schmp. 146° die Formel eines 1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methyl-3-äthyl-5,6-methylendioxyhydrindens (VI) bewiesen.



### Experimenteller Teil.

#### Chromsäureoxydation des Diisosafrols.

1 g Diisosafrol wurde in 15 ccm Eisessig gelöst und zu der auf dem Wasserbad erwärmt Lösung tropfenweise eine Lösung von 1,9 g CrO<sub>3</sub> in 10 ccm Eisessig innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Nach dem Erkalten wurde die dunkle Lösung in 250 ccm Wasser gegossen und der sich ausscheidende Niederschlag mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der mit NaCl getrockneten Chloroformlösung hinterblieb ein dunkelrotes Öl. Dieses wurde im Hochvak. destilliert, wobei sich zwischen 100 bis 140° und zwischen 160 bis 230° (Luftbadtemp.) zwei Fraktionen abtrennen ließen. Der höher übergehende Anteil wurde aus Alkohol umgelöst und anschließend im Hochvak. in engeren Grenzen sublimiert. Zwischen 140 bis 160° (Luftbadtemp.) ging eine geringe Menge eines Gemisches von weißen und orange gefärbten Nadeln über, während zwischen 170 bis 190° dunkelrote glänzende Nadeln sublimierten, neben denen vereinzelt auch gelbe Nadelbüschel auftraten. Durch Umlösen aus Alkohol und nochmaliges Sublimieren ließ sich eine schön kristallisierte, rote Verbindung vom Schmp. 231 bis 232° abtrennen. Die gelbe Verbindung wurde nicht näher untersucht.



#### Synthese des 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylendioxy-indenon-(3) (III).

*Kondensation des 3,4-Methylendioxypropiophenons mit dem 3,4-Methylendioxybenzaldehyd zum 3,4-3',4'-Dimethylendioxy- $\alpha$ -methylchalcon (IV).* Die Lösung von 1 g Methylendioxypropiophenon und 1,05 g Methylendioxybenzaldehyd in 1,5 ccm reinem Eisessig wurde unter Eiskühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Das dunkelrote Reaktionsprodukt war nach zwölfständigem Stehen bei 0° zu einem festen Brei erstarrt. Dieser wurde mit Wasser versetzt und mit Benzol geschüttelt. Die benzolische Lösung wurde zuerst mit gesättigter Sodalösung und dann zur Entfernung des nicht umgesetzten Aldehyds mit einer konzentrierten Natriumbisulfatlösung durchgeschüttelt. Schließlich wurde das Benzol mit Wasser gewaschen, mit NaCl getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde bei 0,05 Torr destilliert, wobei bis ungefähr 140° Luftbadtemp. hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial abgetrennt werden konnte. Zwischen 180 bis 230° ließ sich das Kondensationsprodukt, ein zähes, dunkelrotes Öl, übertreiben. Ausbeute: 1,07 g.

*Addition von Brom zur Dibromverbindung.* 0,82 g ungesättigtes Keton wurden in 8 ccm Äther gelöst und mit einer Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt. Unter ständigem Umschwenken wurde hierauf mit einer Lösung von 0,31 ccm Brom in 8 ccm Äther tropfenweise versetzt. Die ätherische

Lösung blieb 12 Stdn. bei 0° stehen und wurde dann bei einer Badtemp. von ungefähr 30 bis 40° im Vak. eingedampft. So wurden 1,24 g Dibromprodukt erhalten. Da die Verbindung eine leichte Zersetzung zeigte, wurde sie ohne Reinigung zur weiteren Umsetzung verwendet.

*Ringschluß zum 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylenedioxy-indenon-(3) (III).* 1,24 g Dibromverbindung wurden in 10 g Diäthylanilin gelöst und 6 Stdn. auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in verd. HCl gegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit verd. HCl, dann mit Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit NaCl wurde das Chloroform abgedampft, wobei ein dunkelrotes Öl hinterblieb. Dieses wurde in wenig Methanol gelöst. Aus der Lösung schieden sich bald schöne rotbraune Kristalle aus, welche bei 0,05 Torr und 170 bis 200° Luftbadtemp. sublimiert wurden. Ausbeute: 0,05 g. Schmp. 231 bis 232°. Mischschmp. mit der beim Abbau erhaltenen Verbindung 231 bis 232°.

$C_{18}H_{12}O_5$  Ber. C 70,13, H 3,92. Gef. C 70,26, H 4,18.

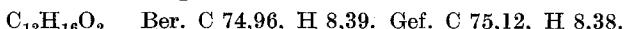
*Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106° mit HJ* ( $d = 1,7$ ) *und rotem Phosphor.* 1,5 g Diisoeugenolmethyläther, 10,5 ccm HJ und 0,6 g roter Phosphor wurden 2 Stdn. in  $CO_2$  Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Wasser verdünnt, wenig schweflige Säure zugesetzt und vom Phosphor durch Absaugen befreit. Niederschlag und Filtrat wurden mehrmals mit Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumbikarbonatlösung gewaschen, getrocknet und der Äther abgedampft. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde hierauf unter Stickstoff und bei ständigem Erwärmen auf dem Wasserbad portionenweise mit verd. KOH versetzt (1 g feste Lauge gelöst in 20 ccm Wasser). Durch Ausziehen der abgekühlten Lösung mit Äther wurden die nichtphenolischen Anteile von den phenolischen getrennt. Die in der wäßrigen Lösung verbleibenden Phenole wurden durch Ansäuern mit verd. HCl in Freiheit gesetzt und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers wurde im Kugelrohr destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Bei 1 Torr und 100 bis 130° Luftbadtemp. ein gelblichweißes Sublimat (Fraktion I) und von 160 bis 180° ein gelbes Öl. Diese Fraktion wurde zur weiteren Reinigung nochmals bei 1 Torr destilliert und der zwischen 140 bis 160° übergehende Anteil abgetrennt (Fraktion II).

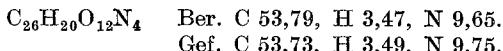
Fraktion I wurde aus Benzol umgelöst und nochmals sublimiert. Der Schmp. der so in Form von reinweißen Kristallen erhaltenen Verbindung lag dann bei 104° (0,25 g). Der Mischschmp. mit reinem Brenzcatechin ergab keine Depression.

$C_6H_6O_2$  Ber. C 65,44, H 5,49. Gef. C 65,55, H 5,60.

Fraktion II (0,20 g) gab Analysenwerte, die dem 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrinden entsprechen.



Das in der üblichen Weise hergestellte Bis-3,5-dinitrobenzoat zeigte nach öfterem Umlösen den Schmp. 177 bis 178°. Die Analysenwerte stimmen mit den für das Bis-3,5-dinitrobenzoat des 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrindens geforderten überein. Die Substanz wurde unmittelbar vor der Analyse bei 12 Torr und 80° getrocknet.

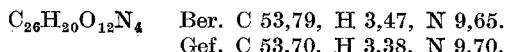


Ebenso zeigte die Mischprobe mit synthetischer Verbindung vom Schmp. 179 bis 180° keine Depression.

Der bei 1 Torr und 135 bis 145° (Luftbadtemp.) destillierende, ölige, nichtphenolische Anteil wurde nicht näher untersucht.

*Spaltung des Diisosafrols durch Kochen mit HJ* ( $d = 1,7$ ). Aus 9,5 g Äthyljodid und 1,56 g Magnesiumspänen wurde in der üblichen Weise in ätherischer Lösung die Grignardverbindung hergestellt. Zu dieser wurden 2,6 g Diisosafrol gegeben. Zur möglichst vollständigen Lösung wurde noch einige Zeit am Rückflußkühler erwärmt und schließlich der Äther am Wasserbad verdampft. Durch Erhitzen im Metallbad wurde die Temp. auf 130° gesteigert, wobei lebhaftes Aufschäumen eintrat, so daß die Reaktion durch Einstellen in kaltes Wasser gemäßigt werden mußte. Hierauf wurde die Temperatur wieder gesteigert und  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 130° gehalten. Das so entstandene, grüne Öl wurde mit Wasser unter Kühlung zersetzt und die gespaltene Verbindung mit Äther aufgenommen. Zur Abtrennung des phenolischen Spaltproduktes vom unveränderten Ausgangsmaterial wurde die ätherische Lösung mit 2 n NaOH ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde mit verd. HCl angesäuert und ausgeäthert. Der mit NaCl getrocknete Äther hinterließ beim Verdampfen 2,79 g dunkles Öl. Von dieser Substanz wurden 2,5 g zur weiteren Spaltung verwendet. Die Spaltung mit HJ und die Aufarbeitung erfolgte in der gleichen Weise wie beim Diisoeugenolmethyläther. Der nichtphenolische Anteil wurde nach der Destillation bei 115 bis 135° und 0,05 Torr in einer Ausbeute von 0,59 g isoliert. Die phenolischen Verbindungen wurden bei 0,01 Torr vorsichtig fraktioniert, wobei sich ein bei 80 bis 100° übergehender, kristallisierte und ein bei 120 bis 140° übergehender, öliger Anteil isolieren ließ. Die niedere kristallisierte Fraktion hatte Schmp. 105° und ließ sich wie bei der Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers leicht als Brenzcatechin identifizieren. Ausbeute 0,59 g.

Aus der bei 120 bis 140° (0,01 Torr) destillierenden Verbindung wurde das Bis-3,5-dinitrobenzoat hergestellt. Es hatte, aus Chloroform-Alkohol mehrmals umkristallisiert, Schmp. 177 bis 178°. Die Verbindung gab mit dem Bis-3,5-dinitrobenzoat, welches bei der Spaltung des dimeren Isoeugenolmethyläthers erhalten worden war, im Gemisch keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.



*Spaltung von Metanethol durch Kochen mit konz. HJ.* 1,8 g Metanethol wurden mit 10 ccm HJ und 0,5 g rotem Phosphor versetzt und  $1\frac{1}{2}$  Stdn.

unter ständigem Durchleiten von  $\text{CO}_2$  zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde, wie schon vorher beschrieben, aufgearbeitet. So wurden 0,13 g nichtphenolisches Spaltprodukt gewonnen. Der phenolische Anteil wurde fraktioniert und zuerst eine zwischen 80 bis 100° Luftbadtemp. und 3 Torr übergehende Verbindung abgetrennt, die sich durch das bei 144° schmelzende 3,5-Dinitrobenzoat und die gelungene Mischprobe mit dem Dinitrobenzoat des Phenols als solches identifizieren ließ. Bei 0,01 Torr wurde hierauf eine zweite Fraktion vom Siedeintervall 210 bis 230° (Luftbadtemp.) in einer Ausbeute von 1,23 g erhalten. Dieser Anteil wurde zur Vervollständigung der Reaktion nochmals mit HJ und rotem Phosphor gekocht und hierauf aufgearbeitet. Bei 3 Torr und 80 bis 100° Luftbadtemp. ließen sich so 0,27 g Phenol abtrennen. Die Hauptmenge ergab bei der Destillation bei 0,01 Torr eine zwischen 120 bis 140° Luftbadtemp. übergehende Fraktion (0,28 g) und eine bei 200 bis 230° destillierende Verbindung, ungespaltenes, entmethyliertes Metanethol. Die niedere Fraktion gab ein 3,5-Dinitrobenzoat, das aus  $\text{CHCl}_3$ -Alkohol umgelöst bei 109 bis 111° schmolz. Nach den Analysenwerten entspricht dieser phenolische Anteil, in Übereinstimmung mit der Spaltung des Diisosafrols und des Diisoegenolmethyläthers, dem 2-Methyl-3-äthyl-6-oxyhydrinden.

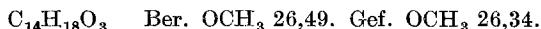


### Synthese des 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrindens (V).

*α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure.* 4 g *α*-Methyl-*β*-äthyl-acrolein wurden mit 12 ccm Wasser und dem 3-fachen der berechneten Menge an Silberoxyd versetzt und auf der Schüttelmaschine unter Lichtausschluß 2 Tage geschüttelt. Anschließend wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußküller zum leichten Sieden erhitzt, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und filtriert. Das Filtrat wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gesättigt und ausgeäthert. Der getrocknete Äther wurde verdampft und die bleibende Flüssigkeit bei 12 Torr destilliert. Die Fraktion, die zwischen 106 bis 108° überging, wurde abgetrennt und entsprach der erwarteten Säure. Ausbeute 1,5 g.

*α-Methyl-β-äthylacrylsäurechlorid.* Das Säurechlorid wurde durch leichtes Erwärmen der Säure mit der dreifachen Gewichtsmenge  $\text{SOCl}_2$  (1 Stde. am Wasserbad) hergestellt. Hierauf wurde das überschüssige  $\text{SOCl}_2$  bei 20° und 12 Torr vertrieben. Das so erhaltene unreine Säurechlorid wurde wegen seiner leichten Zersetzung direkt für die weitere Synthese verwendet.

*2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrindon-(I).* Zu 2,5 g  $\text{AlCl}_3$  in 6 ccm  $\text{CS}_2$  wurden 2,5 g des obigen Säurechlorides, gelöst in 5 g Veratrol, tropfenweise unter ständigem Schütteln zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 2 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde die erkaltete Reaktionsmasse auf Eis gegossen und mit etwas verd.  $\text{HCl}$  versetzt. Das ausgeschiedene dunkle Öl wurde ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung und hierauf mit Wasser gewaschen, mit  $\text{NaCl}$  getrocknet und abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 4 Torr destilliert. Nach Abtrennung des unveränderten Veratrols ging zwischen 150 bis 170° ein zähes Öl über. Ausbeute: 1,7 g.



*2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrinden.* 1,6 g 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrindon-(1) wurden zusammen mit 16 g amalgamiertem Zinkstaub und 20 ccm 10%iger HCl 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Im Verlaufe dieser Zeit wurden weitere 20 ccm HCl in kleinen Portionen nachgegeben. Dann wurde vom nicht verbrauchten Zinkstaub abfiltriert und Rückstand und Filtrat gut mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das so gewonnene, leicht bewegliche Öl wurde durch Destillation bei 4 Torr und 130 bis 150° Luftbadtemp. gereinigt. Ausbeute: 1,4 g.

*2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxy-hydrinden.* 1,3 g des 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrindens wurden mit 5 ccm einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig und 5 ccm Eisessig unter Stickstoff 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in 100 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert, mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der ölige Abdampfrückstand wurde bei 4 Torr und 160 bis 180° Luftbadtemp. destilliert. Ausbeute: 1,1 g Bis-3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. 179 bis 180°.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>    Ber. C 53,80, H 3,47, N 9,65.  
                      Gef. C 53,91, H 3,61, N 9,78.