

I am indebted to Mrs Birgit Johansson and Miss Anita Wallin for skilful technical assistance. The investigation was supported by a grant from the *Medical Faculty*, University of Göteborg to the author and a grant from the *Swedish Dairies' Association* to Prof. Olof Mellander, Dr. Lars Svennerholm and the author.

- Sörensen, M. and Sörensen, S. P. L. *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg* **23** (1939) 55.
- Theorell, H. and Åkeson, Å. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **18 A** (1943) No. 7.
- Polis, B. D. and Shmukler, H. W. *J. Biol. Chem.* **201** (1953) 475.
- Grooves, M. L. *In manuscript*.
- Laurell, C. B. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 1407.
- Koechlin, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2649.
- Schäfer, K. H. "V. Kongress der Europäischen Gesellschaft für Hämatologie", Freiburg 1956, p. 154.
- Johansson, B. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1108.
- Johansson, B. *Nature* **181** (1958) 996.
- Sober, H. A., Gutter, F. J., Wyckoff, M. M. and Peterson, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 756.
- Lorber, F. *Biochem. Z.* **181** (1927) 391.
- Theorell, H., Beznak, M., Bonnicksen, R., Paul, K.-G. and Åkeson, Å. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 445.
- Hanson, L. Å. and Johansson, B. *Unpublished results*.

Received March 2, 1960.

## Perjodatoxydation von Phenolen VI\*. Dimere *o*-Chinole aus Mesityl und 2,6-Dimethylphenol

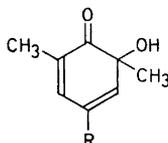
ERICH ADLER, JOSEF DAHLÉN und GERTRUD WESTIN

*Organisch-chemisches Institut, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden*

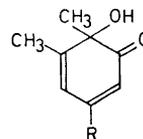
Die Einwirkung von Natriumperjodat auf wässrige Lösungen von Mesityl bzw.

\* V. Mitt.: Adler, E., Junghahn, L., Lindberg, U., Berggren, B. und Westin, G. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960). *Im Druck*.

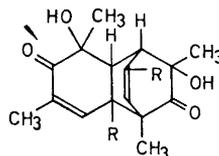
2,6-Dimethylphenol führt in rascher Reaktion zu Substanzen vom Schmp. 183° bzw. 196°, für welche die Strukturen der Dimeren V<sup>1</sup> bzw. VI angenommen wurden. Ihre Entstehung war verständlich mit der Annahme, dass die Phenole zunächst zu den *o*-Chinolen I bzw. II oxydiert werden, und dass die letzteren sich durch Diels-Alder-Reaktion dimerisieren. Wessely und Mitarb. hatten das Dimere vom Schmp. 183° auch bei der alkalischen Verseifung von 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (I, OAc statt OH) erhalten und für das Produkt ebenfalls Struktur V vermutet<sup>2</sup>. Direkter Vergleich der beiden Präparate bestätigte deren Identität.



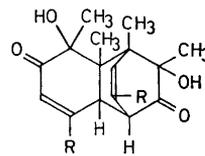
I. R = CH<sub>3</sub>  
II. R = H



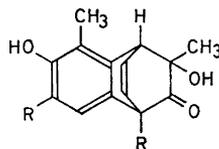
III. R = CH<sub>3</sub>  
IV. R = H



V. R = CH<sub>3</sub>  
VI. R = H



VII. R = CH<sub>3</sub>  
VIII. R = H



IX. R = CH<sub>3</sub>  
X. R = H

Kürzlich berichteten jedoch Wessely und Mitarb.<sup>3</sup> über Versuche, welche die genannten Autoren zu einer Revision der Formel V veranlasste. Man fand, dass die alkalische Verseifung von 2,4,6-Trimethyl-*o*-chinolacetat (I, OAc statt OH) neben dem Dimeren vom Schmp. 183° überraschenderweise monomeres 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol (III) lieferte. Im alkalischen Medium war demnach eine Acyloinumlagerung einge-

treten. Da ferner das Dimere vom Schmp. 183° beim Erhitzen auf 200° zum Teil unter Bildung von III zerfiel und andererseits III bei 130° wieder das genannte Dimere lieferte, nahmen Wessely und Mitarb.<sup>3</sup> für die Substanz vom Schmp. 183° die Formel VII eines dimeren 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinols an. Aus ähnlichen Gründen schrieben sie einem bei Verseifung von 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat (II, OAc statt OH) erhaltenen Produkt vom Schmp. 196° die Struktur eines dimeren 2,3-Dimethyl-*o*-chinols (VIII) zu. Direkter Vergleich der letztgenannten Substanz mit dem von uns aus 2,6-Dimethylphenol und Perjodat erhaltenen Produkt gleichen Schmelzpunkts ergab wiederum Identität.

Wären die von Wessely c.s.<sup>3</sup> für die beiden Dimeren vorgeschlagenen Strukturen VII und VIII richtig, so müsste also angenommen werden, dass auch unter den von uns angewandten Bedingungen der Perjodatoxydation die primär entstehenden *o*-Chinole I bzw. II sich in III bzw. IV umlagerten, bevor Dimerisierung eintrat. Da wir bei pH 4–5 (Zimmertemp.) arbeiteten und die Reaktion innerhalb 5 Min. abgeschlossen ist, erschien uns diese Annahme unwahrscheinlich. Aus den nachstehenden Ergebnissen folgern wir, dass den Dimeren die "normalen" Strukturen V bzw. VI zukommen.

Perjodatoxydation von 2,3,5-Trimethylphenol gab kein Dimeres, sondern (neben 2,3,5-Trimethyl-*p*-chinon) das monomere 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol III, das bei gewöhnlicher Temperatur stabil war. Die rasche Bildung des Dimeren vom Schmp. 183° bei der Perjodatoxydation von Mesitol kann demnach nicht über das 2,3,5-Trimethyl-*o*-chinol verlaufen.

Das Diacetylderivat (Schmp. 158°) des aus 2,6-Dimethylphenol gewonnenen Dimeren vom Schmp. 196° zerfiel beim Erhitzen auf 180° unter Bildung von 2,6-Dimethyl-*o*-chinolacetat<sup>3,4</sup> (II, OAc statt OH). Letzteres konnte bei 120° wieder zum Dimeracetat vom Schmp. 158° dimerisiert werden; dagegen blieb 2,3-Dimethyl-*o*-chinolacetat<sup>5</sup> (IV, OAc statt OH) bei 120° unverändert. Milde alkalische Verseifung des Dimerdiacetats gab neben dem Ausgangsdimeren ein Anhydrodimeres, Schmp. 176°, von phenolischem Charakter. Ganz

ähnlich erhielten wir bei Verseifung des dimeren 2-Methyl-*o*-chinolacetats von Metlesics und Wessely<sup>6</sup> das Phenol X, dessen Struktur eindeutig festgelegt ist<sup>6</sup>. Das Anhydroprodukt vom Schmp. 176° ist spektral und im chemischen Verhalten mit X völlig analog; es kann ihm daher Struktur IX zugeschrieben werden. Die bei der Bildung von IX erfolgte Aromatisierung ist nur mit Struktur VI (dimeres 2,6-Dimethyl-*o*-chinol) und nicht mit Struktur VIII (dimeres 2,3-Dimethyl-*o*-chinol) für das Dimere vom Schmp. 196° in Einklang zu bringen.

Es scheint, dass die Versuchsergebnisse von Wessely c.s.<sup>3</sup> damit zu erklären sind, dass sowohl in Alkali wie beim trockenen Erhitzen die *o*-Chinolpaare I, III bzw. II, IV sich in Acyloinumlagerungs-Gleichgewichten befinden, und da wohl I und II, nicht aber III und IV zur Dimerisierung neigen, so werden unter den genannten Bedingungen I und II immer in dimerer Form (V und VI), III und IV immer in monomerer Form gefunden.

Ausführliche Publikation obiger und weiterer Versuche erfolgt demnächst.

Der eine von uns (E.A.) dankt Herrn Prof. Wessely, Wien, bestens für die Freundlichkeit uns von seinen Ergebnissen durch Übersendung eines Korrekturabzugs der Arbeit<sup>3</sup> vorzeitig zu unterrichten, sowie für sein Entgegenkommen beim Austausch der Dimerpräparate.

1. Adler, E. *Angew. Chem.* **69** (1957) 272.
2. Privatmitteilung, s. auch Siegel, A., Wessely, F., Stockhammer, P., Antony, F. und Klezl, P. *Tetrahedron* **4** (1958) 49.
3. Budzikiewicz, H., Schmidt, G., Stockhammer, P. und Wessely, F. *Monatsh.* **90** (1959) 609.
4. Cavill, G. W. K., Cole, E. R., Gilham, P. T. und McHugh, D. J. *J. Chem. Soc. (London)* **1954** 2785.
5. Wessely, F., Kotlan, J. und Metlesics, W. *Monatsh.* **85** (1954) 69.
6. Metlesics, W. und Wessely, F. *Monatsh.* **88** (1957) 108.

Eingegangen am 14. März 1960.