

380. Ilie Matei und Elena Bogdan: Über die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Xylenolen und Thymol*).

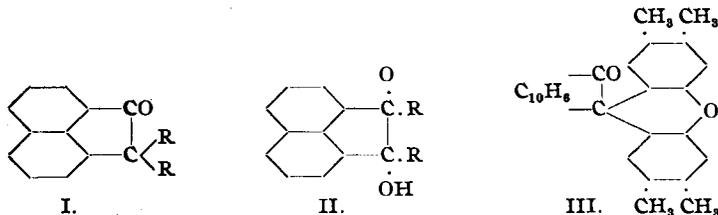
[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Jassy, Rumänien.]
(Eingegangen am 30. September 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß sich Kresole und Naphthole mit Acenaphthenchinon zu Verbindungen der Formeln I und II kondensieren lassen.

Verbindungen der Formel I, dem Pinakolin-Typus, wurden bei der Kondensation von Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon²⁾, *o*-, *m*-Kresol und α -Naphthol mit Acenaphthenchinon erhalten. Solche der Formel II vom Pinakon-Typus entstanden bei der Kondensation von Acenaphthenchinonen mit *p*-Kresol und β -Naphthol. Die Verbindungen II lassen sich durch Pinakolin-Umlagerung in Verbindungen der Formel I überführen.

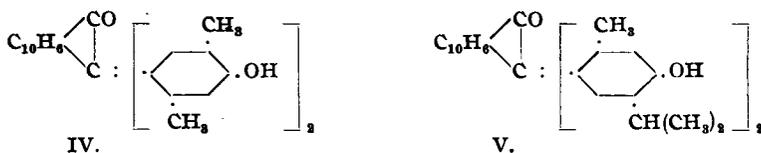
Wir haben diese Reaktion auf Xylenole und Thymol übertragen mit folgenden Ergebnissen.

asymm. *o*-Xylenol (3,4-Dimethyl-phenol) kondensiert sich sehr leicht mit Acenaphthenchinon in Eisessiglösung beim Zufügen eines Tropfens konz. Schwefelsäure. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Alkalien und gibt kein Acetylderivat. Es besitzt die Formel III: Anhydro-bis-[*asymm.* *o*-xylenol]-acenaphthenon oder Anhydro-[1.1-bis-(2-oxy-4.5-dimethyl-phenyl)-2-oxo-acenaphthen].



Eine Acetylierung während der Reaktion ist nicht anzunehmen, da dieses Produkt auch bei Anwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel in alkoholischer Lösung erhalten wird.

p-Xylenol (2,5-Dimethyl-phenol) reagiert mit Acenaphthenchinon in Eisessiglösung beim Zufügen von konz. Schwefelsäure und gibt das in Alkalien lösliche krystallinische Di-*p*-xylenol-acenaphthenon oder 1.1-Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-2-oxo-acenaphthen der Formel IV. Das Produkt gibt ein Diacetylderivat.



Thymol gibt bei der Kondensation mit Acenaphthenchinon ein in Alkalien lösliches Produkt, das sich leicht benzoylieren läßt. Das Kondens-

*) Aus der Inauguraldissertat. von Elena Bogdan, Jassy, Juni 1938.

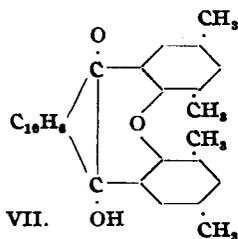
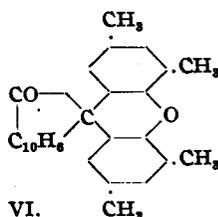
¹⁾ B. 67, 1834 [1934].

²⁾ I. Matei, B. 62, 2095 [1929].

sationsprodukt Dithymol-acenaphthenon oder 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-2-oxo-acenaphthen entspricht der Formel V. Erwartungsgemäß bildet es ein Dibenzoylderivat.

asymm. m-Xylenol reagiert mit Acenaphthenchinon in Essigsäurelösung bei Zugabe von konz. Schwefelsäure nach zwei Richtungen. Es bilden sich zwei Stoffe. Das eine Umsetzungsprodukt schmilzt bis 350° nicht, es ist unlöslich in Alkalien und gibt kein Acetylderivat. Das andere mit dem Schmp. 281—282° ist in Alkalien löslich, verliert bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, erleidet Pinakolin-Umlagerung und geht in das erste Produkt über.

Das erste Produkt ist Anhydro-bis-[*asymm. m*-xylenol]-acenaphthenon oder Anhydro-[1.1-bis-(2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl)-2-oxo-acenaphthen] (VI).



Das zweite Produkt ist ein cyclisches Pinakon: Anhydro-bis-[*asymm. m*-xylenol]-acenaphthen-diol oder Anhydro-[1.2-bis-(2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl)-acenaphthen-diol-(1.2)] (VII). Der Mechanismus der Pinakolin-Umlagerung ist derselbe wie bei dem Kondensationsprodukt von Acenaphthenchinon mit *p*-Kresol¹⁾. Die Löslichkeit des Pinakon-Produktes in Alkalien erklärt sich durch die Öffnung des Anhydrokerns.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-bis-[*asymm. o*-xylenol]-acenaphthenon (III).

Einer kochenden Lösung von 3.6 g Acenaphthenchinon und 5 g *asymm. o*-Xylenol in Eisessig fügt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Sofort scheiden sich gelbe Prismen aus. Die Krystalle erscheinen auch nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure. Das Produkt ist unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Chloroform und Toluol, schwer löslich in Anilin, Nitrobenzol, leicht löslich in Pyridin; aus Pyridin-Lösung fällt es nach Zusatz von Aceton und wenig Wasser krystallinisch. Die Krystalle, gewaschen mit warmem Alkohol und Essigsäure, schmelzen bei 301°. Sie schließen 1 Mol. Essigsäure ein, das bei längerem Stehenlassen oder beim Erhitzen unvollständig abgegeben wird.

0.1209, 0.1315 g Sbst.: 0.3592, 0.3892 g CO₂, 0.0643, 0.0672 g H₂O.
C₂₈H₂₂O₂ + CH₃·CO₂H (450). Ber. C 80.00, H 5.77. Gef. C 80.90, 80.70, H 5.94, 5.71.

Di-*p*-xylenol-acenaphthenon (IV).

Zu 3.6 g Acenaphthenchinon und 5 g *p*-Xylenol, in kochendem Eisessig, fügt man tropfenweise 3 ccm konz. Schwefelsäure bis zur Rot-

violettfröbung. Sodann erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sich alles Acenaphthenchinon löst. Man fällt mit Wasser aus und saugt ab. Das feste Produkt wird in verd. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure abgeschieden. Aus heißer Alkohol. Lösung erhält man durch Zufügen von Wasser bis zur schwachen Trübung kleine Krystalle vom Schmp. 167—171°. Die in der Capillare geschmolzene Substanz wird wieder fest und schmilzt bei 246—247° von neuem. Die Krystalle schließen 1 Mol. Alkohol ein, der über 171° abgegeben wird. Aus Äther erhält man Krystalle, die ebenfalls 1 Mol. Lösungsmittel enthalten.

Krystalle aus Alkohol: 0.1275, 0.1257 g Sbst.: 0.3665, 0.3606 g CO₂, 0.0743, 0.0744 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₃ + C₂H₆OH (454). Ber. C 79.29, H 6.60. Gef. C 78.40, 78.24, H 6.52, 6.77.

Krystalle aus Äther: 0.1212 g Sbst.: 0.3517 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₃ + (C₂H₆)₂O (482). Ber. C 79.67, H 7.05. Gef. C 79.14, H 7.01.

Diacetylderivat: 15 g Di-*p*-xylenol-acenaphthenchinon werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 20 Min. gekocht. Schon dabei scheiden sich Krystalle aus. Nach dem Erkalten und Zufügen von Alkohol erhält man in Alkalien vollkommene unlösliche Krystalle vom Schmp. 198°, die 1 Mol. Alkohol enthalten.

0.1284 g Sbst.: 0.3591 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

C₃₂H₂₈O₈ + C₂H₅OH (538). Ber. C 75.84, H 6.32. Gef. C 76.27, H 6.34.

12.5 g Acetylderivat werden mit 100 ccm Alkohol und 40 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. gekocht. Die heiß filtrierte Lösung scheidet nach 24-stdg. Stehenlassen prismatische Nadeln aus. Aus der Lösung fällt Wasser ein amorphes Produkt, das aus Äther-Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 246°. Andere, aus Alkohol umkrystallisierte Proben, schmelzen zuerst bei 167—171°, dann bei 246—247°. Das Produkt ist also identisch mit Di-*p*-xylenol-acenaphthenon.

Dithymol-acenaphthenon (V).

3.6 g Acenaphthenchinon werden mit 6 g Thymol zusammengeschmolzen. Man gießt tropfenweise 1 ccm konz. Schwefelsäure zu. Der nach Aufhören der Reaktion entstandene feste Körper wird mehreremal mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Dann wird in Toluol gelöst; nach Zufügen von Ligroin bis zur schwachen Opalescenz entstehen gelbe Prismen, die mit Ligroin gut gewaschen werden. Schmp. 195—197°.

Man erhält dasselbe Produkt, wenn man äquivalente Mengen von Acenaphthenchinon und Thymol in Eisessig löst und der Lösung tropfenweise 4—5 ccm konz. Schwefelsäure zufügt. Nach ¼-stdg. Kochen versetzt man die klare Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung. Beim Erkalten scheiden sich reichlich Krystalle aus, die in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder amorph gefällt werden. Nach Lösen in heißem Toluol erhält man Krystalle. Schmp. 197°.

0.1325 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0821 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₃ (466). Ber. C 82.40, H 7.29. Gef. C 81.71, H 6.93.

Dibenzoylderivat: Zu einer Lösung von 1 g Di-thymol-acenaphthenon in 10 ccm 20-proz. Natronlauge fügt man unter Kühlung und Schütteln so lange allmählich Benzoylchlorid, bis ein gelblicher fester Stoff entsteht. Nach Abgießen der Flüssigkeit wäscht man mehrmals mit kaltem Wasser, löst in siedendem Alkohol und fällt mit Wasser. Das Produkt, aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt bei 107°.

Anhydro-bis-[*asymm.m*-xyleneol]-acenaphthenon (VI).

Einer siedenden Lösung von 3.6 g Acenaphthenchinon und 5 g *asymm.m*-Xyleneol in 40 ccm Eisessig werden tropfenweise 2 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Sodann entfernt man die Flamme. Die Flüssigkeit kocht von sich aus einige Zeit weiter. Nach erneutem Erwärmen mit kleiner Flamme erhält man eine Abscheidung farbloser, in Alkalien unlöslicher Krystalle, die sich beim Erkaltenlassen in Eiswasser vermehrt. Ausb. 4.8 g. Anhydro-bis-[*asymm.m*-xyleneol]-acenaphthenon löst sich in der Wärme in Toluol, Pyridin, Anilin und in Nitrobenzol, aus dem es mit $\frac{1}{2}$ Mol. Nitrobenzol krystallisiert; dieses wird beim Erhitzen im Wärmeschrank nur unvollständig abgegeben. Es ist bei 350° noch nicht geschmolzen.

0.1380, 0.1420 g Sbst.: 0.4205, 0.4348 g CO₂, 0.0698, 0.0723 g H₂O.
C₂₈H₂₂O₂ + $\frac{1}{2}$ C₆H₅.NO₂ (451.5). Ber. C 82.39, H 5.98. Gef. C 83.11, 83.51, H 5.65, 5.69.

Nach Erwärmen im Schrank (210°): 0.1264 g Sbst.: 0.3939 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₂ (390). Ber. C 86.15, H 5.64. Gef. C 84.99, H 5.63.

Anhydro-bis-[*asymm.m*-xyleneol]-acenaphthen-diol (VII).

Aus der Eisessig-Mutterlauge des vorigen Produktes fällt Wasser einen in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Stoff, der durch Kochen in alkalischer Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wird. Die Acetonlösung, mit einigen Tropfen Wasser versetzt, scheidet nach einiger Zeit elliptische Krystalle aus. Nochmals aus Aceton mit Wasser umgelöst, schmilzt das so erhaltene Anhydro-bis-[*asymm.m*-xyleneol]-acenaphthen-diol bei 281—282°. Ausb. 2.5 g.

Pinakolin-Umlagerung: Die in der Wärme mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzte essigsäure Lösung des Diols vom Schmp. 282° scheidet nach dem Erkalten die bis 350° nicht schmelzende Verbindung VI aus. Die Krystalle schließen 1 Mol. Aceton ein, das beim Stehenlassen an der Luft abgegeben wird.

0.1272, 0.1447 g Sbst.: 0.3767, 0.4208 g CO₂, 0.0682, 0.0810 g H₂O.
C₂₈H₂₄O₂ + CH₃.CO.CH₃ (466). Ber. C 79.83, H 6.45. Gef. C 80.77, 79.31, H 5.99, 6.26.

Hrn. Prof. Dr. C. V. Gheorghiu danken wir herzlichst für seine Unterstützung. Wir gedenken an dieser Stelle des uns durch den Tod entrissenen Prof. Dr. An. Obregia.