

EMIL BUCHTA und WILLI UNGEMACH¹⁾

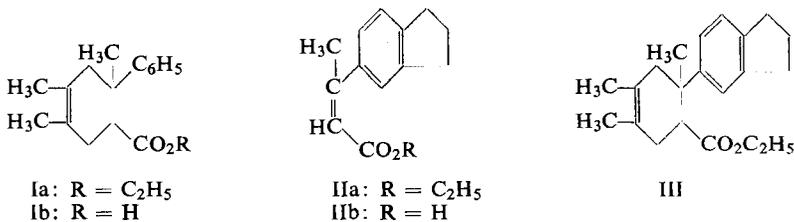
**2-Phenyl- und 2-Indanyl-(5)-2.4.5-trimethyl-
Δ⁴-tetrahydro-benzoesäure-äthylester**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 7. November 1957)

β-Methyl-zimtsäure-äthylester und der aus 5-Acetyl-indan durch Reformatsky-Reaktion gewonnene β-Indanyl-(5)-crotonsäure-äthylester liefern als dienophile Komponenten mit 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) in geringer Ausbeute die im Titel genannten Ester.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche wurden in der Absicht durchgeführt, über die Dienaddukte Ia und III zu partiell hydrierten Phenanthrenen bzw. 1.2-Cyclopenteno-phenanthrenen mit angulärer Methylgruppe zwischen Ring A und B zu kommen. Da die Ausbeute bei der Diensynthese nur 8% bzw. 6% d. Th. betrug, sahen wir von einer Weiterführung der Synthese jedoch ab.



Bei der Darstellung des Esters Ia machten wir folgende Beobachtungen: 16stdg. Erhitzen des β-Methyl-zimtsäure-äthylesters mit 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) im Bombenrohr unter Stickstoff bei 180° ergab ein dickflüssiges, braunes Produkt, das bei der Hochvakuumdestillation neben Ausgangsester viel Harz brachte. Ein anderer Versuch wurde bei 220° unter Zusatz von etwas Hydrochinon als Inhibitor und 20stdg. Reaktionsdauer durchgeführt. Hier gelang es, nach der Aufarbeitung neben viel Polymerisationsprodukt eine Fraktion von 135–140° bei 0.01 Torr zu isolieren, die nach dem Analysenergebnis den gewünschten Ester darstellte. Durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge entstand die 2.4.5-Trimethyl-2-phenyl-Δ⁴-tetrahydro-benzoesäure (Ib), welche nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Alle Versuche, die Säure Ib direkt durch Diensynthese von β-Methyl-zimtsäure und 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) zu gewinnen, waren ohne Erfolg. Bei 14stdg. Erhitzen der beiden Komponenten in absol. Xylol im Bombenrohr bei 180° unter Stickstoff trat keinerlei Adduktbildung ein; die eingesetzte Säure konnte quantitativ zurückerhalten werden. Nach 20stdg. Erhitzen bei 220° stellten wir beim Öffnen des Rohres starken Überdruck (CO₂) fest. Bei der Aufarbeitung ließ sich im sauren Anteil des Reaktions-

¹⁾ Teil der Dissertat. W. UNGEMACH, Univ. Erlangen 1957 (experimentell abgeschlossen Ende August 1956).

gemisches nur etwas β -Methyl-zimtsäure nachweisen. Dagegen erhielten wir relativ viel, z. Tl. hochsiedende, neutrale Bestandteile, die entweder durch Polymerisation des durch Decarboxylierung aus β -Methyl-zimtsäure entstandenen α -Methyl-styrols, oder durch Polymerisation des 2,3-Dimethyl-butadiens-(1,3) sich gebildet haben dürften. Bei einem dritten Versuch, 14 Stdn. bei 200° unter Zusatz von Hydrochinon, spaltete sich wieder Kohlendioxyd ab; die Aufarbeitung ergab neben viel Polymerisationsprodukt ebenfalls nur wenig Ausgangssäure.

Den für die Bildung des Esters III benötigten β -Indanyl-(5)-crotonsäure-äthylester (IIa) stellten wir aus dem nach Angaben von W. G. DAUBEN und J. JIU²⁾ leicht erhältlichen 5-Acetyl-indan, Bromessigsäure-äthylester und Zink in absol. Benzol dar. Der Ester IIa wurde zur Säure IIb vom Schmp. 134–135° verseift. 10- und 20stdg. Erhitzen von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) mit IIa in absol. Xylol mit Methylenblau im Einschlußrohr auf 240° ergab bei der Aufarbeitung neben Ausgangsester nur Harze. Verlängerung der Reaktionszeit auf 40 Stdn. bei 200° unter gleichen Bedingungen wie oben ergab weniger polymere Stoffe, dafür den Ester IIa in größerer Menge zurück. Erst Versuche, bei 220° ohne Lösungsmittel durchgeführt, Reaktionsdauer 30–40 Stdn., lieferten durch Hochvakuumdestillation neben einem Vorlauf mit weitem Siedebereich und verharztem Rückstand ein hellgelbes, sehr zähes Öl vom Sdp._{0.05} 155–158° in einer Ausbeute von 6% d. Th., das durch Analyse als 2,4,5-Trimethyl-2-indanyl-(5)- Δ^4 -tetrahydro-benzoessäure-äthylester (III) identifiziert werden konnte.

Für Unterstützung aus Mitteln der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir bestens.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2,4,5-Trimethyl-2-phenyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoessäure-äthylester (Ia): 5,8 g frisch destilliertes 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) wurden mit 8,5 g β -Methyl-zimtsäure-äthylester³⁾ und 0,1 g Hydrochinon unter Stickstoff im Einschlußrohr 20 Stdn. auf 220° erhitzt. Die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe wurden i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Sdp._{0.01} 135–140°; Ausb. 1,2 g (8% d. Th.), gelbliches Öl.

$C_{18}H_{24}O_2$ (272,3) Ber. C 79,37 H 8,88 Gef. C 79,65 H 8,89

2,4,5-Trimethyl-2-phenyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoessäure (Ib): 4 g Ia wurden mit einer Lösung von 4 g Ätzkali in 100 ccm Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Methanol wurde vollständig abdestilliert und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Nach zweimaliger Destillation i. Hochvak. wurden 2,7 g (75% d. Th.) eines hellgelben, sehr zähen Öls erhalten, das sich in kaltem 2n Na₂CO₃ glatt löste; Sdp._{0.05} 153–155°.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244,3) Ber. C 78,65 H 8,25 Gef. C 78,07 H 8,12

β -Indanyl-(5)-crotonsäure-äthylester (IIa): In einem 1-l-Dreihalskolben (Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr) wurden 107 g 5-Acetyl-indan mit 65 g Zinkspänen und 280 ccm absol. Benzol zum schwachen Sieden erhitzt. Bei mäßiger Erwärmung auf dem Wasserbad ließ man unter Rühren eine Lösung von 80 g frisch destilliertem Bromessigsäure-äthylester in 50 ccm absol. Benzol innerhalb von 3 Stdn. zutropfen und erhitze noch 4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Die abgekühlte braune Lösung wurde mit 200 ccm 6n HCl und danach mit 150 ccm Wasser gewaschen und, ohne zu trocknen, am Wasser-

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 4428 [1954].

³⁾ Dargestellt nach D. LIPKIN und T. D. STEWART, J. Amer. chem. Soc. 61, 3295 [1939].

abscheider im Ölbad bei 140° gekocht, bis die Wasserhöhe 30 Min. konstant blieb. Nun gab man zu dem heißen Gemisch 3 ccm POCl_3 und erhitze erneut solange unter Rückfluß, bis sich kein weiteres Wasser abschied. Das Benzol wurde im Ölbad bei 130° abdestilliert und der verbliebene braune Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Sdp._{0,1} 136–138°; Ausb. 69 g (63 % d. Th.); gelbgrünes Öl, das Brom in Chloroform entfärbte.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.48 H 7.64

β -Indanyl-(5)-crotonsäure (IIb): 20 g *Ia* wurden mit 250 ccm methanol. Kalilauge, welche 18 g Kaliumhydroxyd enthielt, im Wasserbad 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Methanols wurde der rosafarbene, feste Rückstand in 150 ccm Wasser aufgenommen und die alkalische Lösung zweimal mit Äther extrahiert. Die klare rote Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert, wobei ein hellbrauner Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und im Vak.-Exsikkator getrocknet wurde. Ausb. an Rohprodukt 16.8 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 134–135°, Ausb. 15.5 g (80 % d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 76.98 H 6.83

2.4.5-Trimethyl-2-indanyl-(5)- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure-äthylester (III): 11.5 g *Ia*, 8.2 g frisch destilliertes 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) und 0.1 g Methylenblau wurden unter Stickstoff im Bombenrohr 40 Stdn. auf 220° erhitzt. Aus dem braunen, dickflüssigen Reaktionsgemisch wurden die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe abdestilliert und der dunkle Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Nach etwas Vorlauf mit weitem Siedebereich erhielt man sehr wenig eines gelben Öls; im Kolben blieb viel Harz zurück. Sdp._{0,05} 155–158°; Ausb. 0.94 g (6 % d. Th.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (312.4) Ber. C 80.73 H 9.03 Gef. C 81.44 H 9.06