

*Darstellung der p-Chinon-epoxyde III, VI, VII, VIII und IX:* 10 g des Cyclopentadien-chinon-epoxyds (entspr. II) werden bei 10 Torr durch einen auf 420° geheizten Pyrolyseofen destilliert. In einem nachgeschalteten Liebig-Kühler schlagen sich die gelblichen Kristalle des Epoxyds nieder, verunreinigt durch geringe Mengen nichtumgesetzten (oder zurückgebildeten) Ausgangsmaterials. Durch fraktionierte Sublimation werden die Chinon-epoxyde rein erhalten. Sie können aus Ligroin oder Petroläther umkristallisiert werden. Das Cyclopentadien wird in einer Aceton/Trockeneis-Falle kondensiert. Ausb. an Epoxyd (auf umgesetztes Material bezogen) 80–95% d. Th.

*p-Chinon-epoxyd (III):* Schmp. 83°.

$C_6H_4O_3$  (121.1) Ber. C 58.07 H 3.25 Gef. C 58.15, 58.17 H 3.36, 3.34

*p-Toluchinon-epoxyd (VI):* Schmp. 68°.

$C_7H_6O_3$  (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.97, 61.20 H 4.44, 4.46

*o-Xylo-p-chinon-epoxyd (VII):* Schmp. 79°.

$C_8H_8O_3$  (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.47, 63.21 H 5.45, 5.51

*m-Xylo-p-chinon-epoxyd (VIII):* Schmp. 24–26° (aus Petroläther bei 0° umkristallisiert).

$C_8H_8O_3$  (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.89, 62.87 H 5.61, 5.57

*p-Xylo-p-chinon-epoxyd (IX):* Schmp. 92°.

$C_8H_8O_3$  (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.91, 63.19 H 5.30, 5.41

## GEORG MANECKE und GERHARD KOSSMEHL

### Synthese von polymerisationsfähigen kernsubstituierten Malachitgründerivaten

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem  
(Eingegangen am 28. März 1960)

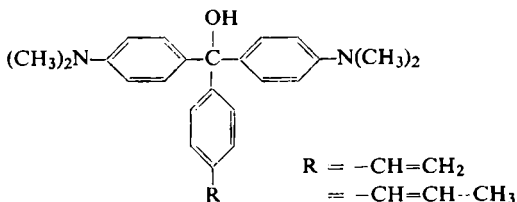
Es wird die Synthese von 4''-Vinyl- und 4''-Propenyl-malachitgrün beschrieben. Die sichtbaren und IR-Spektren der beiden Derivate werden mit denen des Malachitgrüns verglichen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über polymerisationsfähige Monomere für die Darstellung von Redoxharzen sollte 4''-Vinyl- und 4''-Allyl-malachitgrün hergestellt werden. Malachitgrün selbst ist bequem durch Grignardierung von Brombenzol und anschließende Umsetzung mit Michlers Keton erhältlich. Analog lassen sich *p*-Brom-styrol und *p*-Brom-allylbenzol grignardieren und mit Michlers Keton umsetzen. Dabei wird 4''-Vinyl-malachitgrün und statt des zu erwartenden 4''-Allyl-malachitgrüns, wie durch IR-spektrographische Untersuchungen gezeigt werden konnte, das 4''-Propenyl-malachitgrün erhalten.

Die Synthese des 4''-Vinyl-malachitgrüns war bisher nicht gelungen, weil absol. Äther als Lösungsmittel bei der Grignardierung des *p*-Chlor-styrols verwendet wurde<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> R. QUELET, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 76 [1929].

Grignardiert man *p*-Chlor-styrol in absol. Tetrahydrofuran<sup>2)</sup>, so verläuft die Reaktion ohne Schwierigkeiten. Umsetzung mit Michlers Keton und Zusatz von Benzol sowie Hydrolyse mit Ammoniumchloridlösung ergibt die Carbinolbase des 4''-Vinyl-malachitgrüns.



Das *p*-Brom-allylbenzol läßt sich in absol. Äther grignardieren<sup>3)</sup>. Verwendet man jedoch absol. Tetrahydrofuran, so kann die Reaktionszeit von 12 Stdn. auf 1 Stde. herabgesetzt werden. Während dieser Reaktion tritt eine Umlagerung der Allylgruppe in die Propenylgruppe ein. Zugabe von Michlers Keton und Benzol sowie Hydrolyse mit Ammoniumchloridlösung liefert die Carbinolbase des 4''-Propenyl-malachitgrüns.

Beide Derivate verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit, Salzbildung, Fällbarkeit als Perchlorat usw. wie das Malachitgrün selbst.

Die sichtbaren Spektren sind mit dem des Malachitgrüns vergleichbar. Es treten in  $n_{100}$  HCl je ein starkes Absorptionsmaximum I und ein flacheres, verwaschenes Absorptionsmaximum II auf:

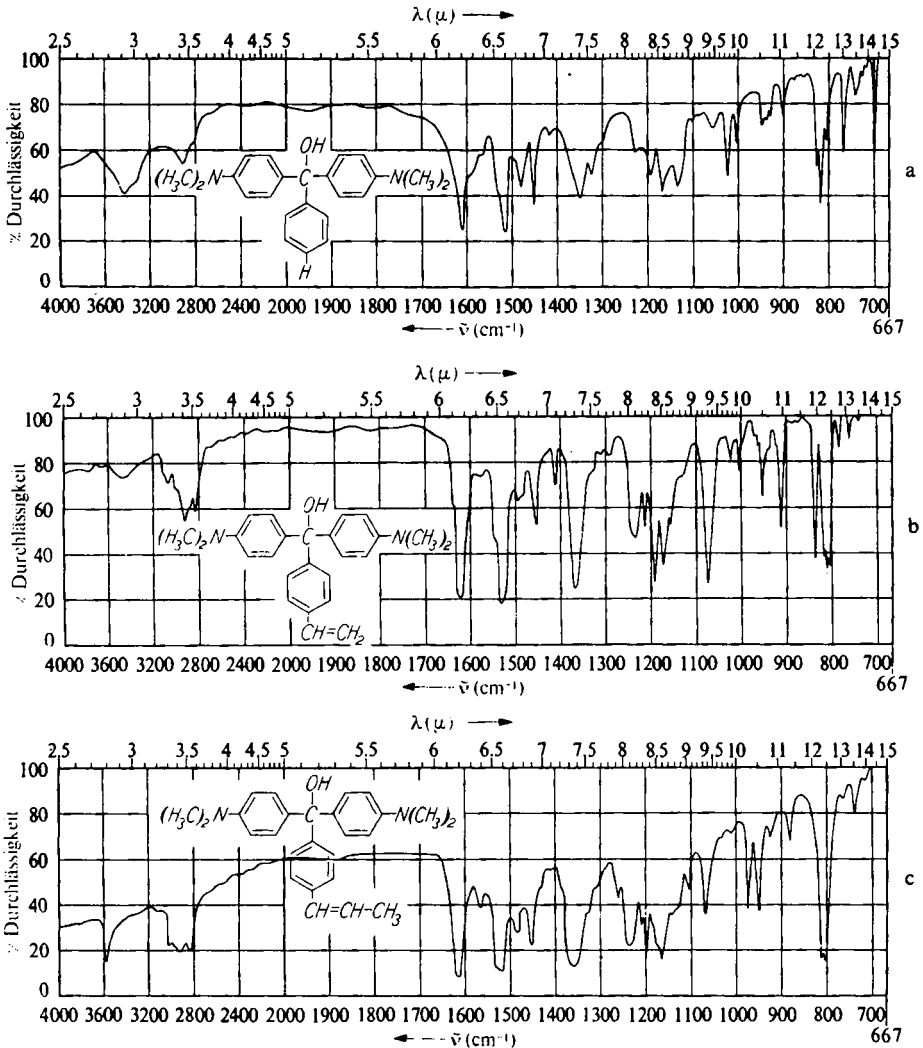
Malachitgrün	I: 620 m $\mu$	II: 426 m $\mu$
4''-Vinyl-malachitgrün	I: 623 m $\mu$	II: 445 m $\mu$
4''-Propenyl-malachitgrün	I: 617 m $\mu$	II: 435 m $\mu$

Auch die IR-Spektren der beiden Derivate stehen mit dem des Malachitgrüns in enger Beziehung. Hierzu wurden die Carbinolbasen als KBr-Preßlinge untersucht. Wie die Abbildung 1 zeigt, fehlen bei den beiden Derivaten die charakteristischen Schwingungen für die Monosubstitution, die für Malachitgrün bei 700 und 769/cm (CH Wagging) sowie bei 1135/cm liegen. Dafür finden sich für 4''-Vinyl-malachitgrün die charakteristischen Schwingungen für die Vinylgruppe bei 912/cm (CH<sub>2</sub> Wagging) und bei 1005/cm (CH Wagging), und für 4''-Propenyl-malachitgrün findet sich bei 975/cm (CH Wagging) die für *trans*-R-CH=CH-R charakteristische Schwingung, aus der auf das Vorliegen der Propenylgruppierung geschlossen werden kann. Für das Vorliegen dieser Gruppierung spricht auch die Abwesenheit der CH<sub>2</sub> Wagging-Schwingung bei 905–915/cm, die für die endständige CH<sub>2</sub>-Gruppe einer Vinylverbindung -CH=CH<sub>2</sub> sehr charakteristisch ist. Aus ihrer Abwesenheit kann gefolgert werden, daß keine Allylgruppe -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> vorliegt (siehe Abbild. 1). Ein Vergleich mit den IR-Spektren für Eugenol und Isoeugenol verdeutlicht das: Beim Eugenol finden sich die für die Vinylgruppe charakteristischen Schwingungen bei 912/cm (CH<sub>2</sub> Wagging) und bei 990/cm (CH Wagging). Beim Isoeugenol findet sich

<sup>2)</sup> J. R. LEEBRICK und H. E. RAMSDEN, J. org. Chemistry 23, 935 [1958].

<sup>3)</sup> Vgl. W. KERN und D. BRAUN, Makromolekulare Chem. 27, 35 [1958].

die für die Propenylgruppe charakteristische Bande bei  $960/\text{cm}$  ( $\text{CH}$  Wagging), während die Bande im Bereich  $905\text{--}915/\text{cm}$  ( $\text{CH}_2$  Wagging) fehlt (siehe Abbild. 2). Die Umlagerung der Allylgruppe in die Propenylgruppe findet bei der Grignardierung



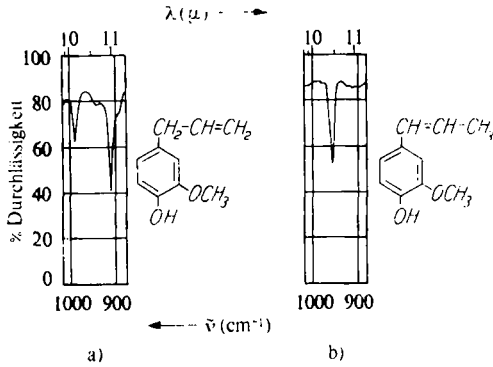
Abbild. 1. IR-Spektren der Malachitgründerivate (in KBr)

a) Malachitgrün; b) 4''-Vinyl-malachitgrün; c) 4''-Propenyl-malachitgrün

statt. Es wurde an Hand eines IR-Spektrums eindeutig sichergestellt, daß das *p*-Bromallylbenzol, das bei der Grignardierung verwendet wird, noch die Allylkonstitution aufweist.

Beide Derivate des Malachitgrüns lassen sich bei Zugabe von 5% Benzoylperoxyd in siedendem Benzol polymerisieren. Das Vinylderivat bildet ein in Alkohol, Benzol

und Salzsäure unlösliches Polymeres, während das Propenylderivat ein in Methanol unlösliches Niederpolymeres ergibt, das sich bei Zugabe von Salzsäure löst.



Abbild. 2.  
Ausschnitte aus den  
IR-Spektren von Eugenol (a)  
und Isoeugenol (b)

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**4''-Vinyl-malachitgrün:** In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr ausgestattet war, wurden unter Stickstoff 4.6 g (0.189 Mol) Magnesiumspäne mit 20 ccm absol. Tetrahydrofuran übergossen und mit einem Tropfen Äthylbromid zur Reaktion gebracht. Innerhalb einer Stunde ließ man 26.3 g (0.189 Mol) *p*-Chlor-styrol in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran bei mäßigem Rückfluß zutropfen. Nach 10 min. Sieden wurden 700 ccm absol. Benzol und portionsweise 52.0 g (0.190 Mol) Michlers Keton zugegeben. Nach 1 stdg. Sieden wurde mit 100 ccm 10-proz. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der krist. Rückstand aus Benzol und Methanol umkristallisiert. Schmp. 169–170° (aus Benzol), 152° (aus Methanol). Ausb. 58.8 g (84% d. Th., nach der 1. Umkristallisation).

$C_{25}H_{28}N_2O$  (372.3) Ber. C 80.70 H 7.53 N 7.52 Gef. C 80.67 H 7.58 N 7.38

**4''-Propenyl-malachitgrün:** 3.5 g (0.144 Mol) Magnesiumspäne wurden in obiger Apparatur unter Stickstoff mit 20 ccm absol. Tetrahydrofuran, das erst mehrere Tage über festem Kaliumhydroxyd und dann über Natrium stand und das schließlich von frischem Natrium abdestilliert wurde, übergossen. Nachdem die Grignardierung an einer Stelle mit Äthylbromid in Gang gebracht worden war, ließ man sie durch Zutropfen der Lösung von 28.2 g (0.143 Mol) *p*-Brom-allylbenzol in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren so ablaufen, daß gerade Rückfluß auftrat. Nach 1 Sde. hatte sich das Magnesium aufgelöst. Nach weiterem 10 min. Sieden auf dem Wasserbad wurden 39.0 g (0.145 Mol) Michlers Keton und 200 ccm absol. Benzol zugegeben. Nach 1 stdg. Sieden wurde mit 100 ccm 10-proz. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mehrmals über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein hochviskoses, grünes Öl, das über Nacht im Kühlschrank erstarrte. Es wurde mehrmals aus viel Petroläther (Sdp. 50–70°) umkristallisiert. Schmp. 108–110° (aus Petroläther). Ausb. 33.2 g (61% d. Th., nach der Umkristallisation).

$C_{26}H_{30}N_2O$  (386.5) Ber. C 80.87 H 7.77 N 7.24 Gef. C 80.35 H 7.87 N 7.48