

GEORG MANECKE und WINFRIED STORCK \*)

## Synthese des 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinons-(1.4)

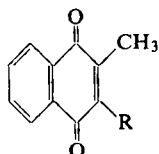
Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 20. Juli 1960)

2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) wurde aus dem 3-[ $\alpha$ -Brom-äthyl]-Derivat erhalten. Einige Umsetzungsprodukte wurden dargestellt. Das entspr. Hydrochinondiacetat ist polymerisierbar.

Nachdem uns vor einiger Zeit die Synthese des 2.3.5-Trimethyl-6-vinyl-benzohydrochinons gelungen war<sup>1)</sup>, wendeten wir unser Interesse dem Naphthochinonsystem zu. Die in der Überschrift genannte Verbindung läßt nämlich, ebenso wie das erwähnte Benzoquinon, im polymerisierten Zustand eine gute Beständigkeit gegen Oxydationsmittel erwarten, da in diesen Verbindungen alle am Kern des Chinon/Hydrochinon-Systems befindlichen Wasserstoffatome substituiert sind.

Unsere Versuche begannen wir mit dem 2-Methyl-3-[ $\alpha$ -chlor-äthyl]-naphthochinon (II), das nach R. H. THOMSON<sup>2)</sup> durch Chloräthylierung von 2-Methyl-naphthochinon leicht darstellbar ist. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff sollte sich das 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon (I) bilden. Dehydrohalogenierungsversuche mit Pyridin in siedendem Äther, Benzol, Dioxan, Toluol und Xylol, mit Triäthylamin in siedendem Äther und Aceton und in Acetanhydrid bei 20° sowie in mit Natriumacetat gesättigtem Eisessig in der Siedehitze führten stets unter Rotfärbung zu einer mehr oder weniger starken Verharzung und Ölbildung.



I: R = CH:CH<sub>2</sub>

II: R = CHCl·CH<sub>3</sub>

III: R = CHBr·CH<sub>3</sub>

IV: R = CH( $\overset{\oplus}{N}C_5H_5$ )·CH<sub>3</sub>] Br<sup>⊖</sup>

V: R = CH(OH)·CH<sub>3</sub>

Da Bromverbindungen oftmals leichter das Halogen abgeben, synthetisierten wir durch Bromäthylierung von 2-Methyl-naphthochinon das 2-Methyl-3-[ $\alpha$ -brom-äthyl]-naphthochinon (III). Dieses ließ sich durch Erhitzen in mit Natriumacetat gesättigtem Eisessig in I überführen, das bei der reduktiven Acetylierung das polymerisierbare 2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondiacetat lieferte. Bei 100–130° entstanden aus III mit Pyridin und Triäthylamin in organischen Lösungsmitteln ausschließlich harzige Produkte.

Die Einwirkung von Pyridin in Benzol auf III in der Kälte führte zum Pyridiniumsalz IV. Dieses ergab mit verdünnter Natronlauge bei  $p_H$  8 und Raumtemperatur in sehr geringer Ausbeute das 2-Methyl-3-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-naphthochinon (V).

\*) Auszug aus der Diplomarbeit W. STORCK, Freie Univ. Berlin, Mai 1959.

1) G. MANECKE und G. BOURWIEG, Chem. Ber. 92, 2958 [1959].

2) J. chem. Soc. [London] 1953, 1196.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*2-Methyl-3-[ $\alpha$ -brom- $\alpha$ thyl]-naphthochinon (III)*: In einem mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr sowie einem Rührer ausgerüsteten Dreihalskolben werden bei 0° 225 ccm absol. Eisessig mit trockenem Bromwasserstoff nahezu gesättigt (ca. 225 g). Man gibt 25 ccm Paraldehyd zu, rührt 5 Min. und trägt dann so rasch wie möglich 25 g fein gepulvertes reines 2-Methyl-naphthochinon durch einen langstieligen Pulvertrichter in die kräftig gerührte Lösung ein, wobei die Suspension sich vorübergehend dunkel färbt. Nach einer Reaktionszeit von 35 Min. bei 0° läßt man den Kristallbrei unverzüglich in 2 l Eiswasser unter gutem Rühren in dünnem Strahl einfließen. Der Niederschlag wird nach 15 Min. isoliert, säurefrei gewaschen und i. Vak. über CaCl<sub>2</sub> und NaOH bei Raumtemperatur getrocknet. Für die meisten Umsetzungen genügt zur Reinigung 10–15 Min. langes Erhitzen in 250 ccm Methanol; nach dem Abkühlen wird das feine, hellgelbe Kristallmehl abgesaugt und getrocknet. Ausb. 30–31 g (ca. 75% d. Th.). Die Substanz bildet, aus Benzol, Toluol, Aceton, Methanol oder Äthanol umkristallisiert, kräftige gelbe Nadeln. Sie ist in der Wärme leicht löslich in Aceton, Dioxan und Tetrahydrofuran. Zers.-P. 125–130°.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub> (279.1) Ber. C 55.93 H 3.97 Br 28.63 Gef. C 56.08 H 4.29 Br 28.59

*2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon (I)*: 35 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Natriumacetat werden in 70 ccm absol. Eisessig aufgeschmolzen. Man hängt in einem Sieb 3.0 g III in den Kolbenhals, setzt den Rückflußkühler wieder auf, erhitzt das erstarrte Reaktionsgemisch auf 120–130° (Innentemperatur), gibt 10–15 ccm trockenes Aceton zu und hält die Innentemperatur auf 119–123°. Innerhalb von 10 Min. muß die gesamte Brom $\alpha$ thylverbindung durch das Aceton in das Reaktionsgemisch gelangt sein, danach wird noch weitere 2–4 Min. erwärmt. Anschließend wird das Gemisch in feinem Strahl in 800 ccm Eiswasser eingerührt, die Lösung mehrmals mit Benzol extrahiert, die vereinigten Auszüge zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Bei möglichst tiefer Temperatur destilliert man i. Vak. das Benzol ab, nimmt den öligen Rückstand in 5–10 ccm Äther auf und beläßt 24 Std. im Kühlschrank. Ein eventuell entstandener Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung bei tiefer Temperatur kristallisiert (Abkühlen mit flüssiger Luft). Man erhält 0.85 g (40% d. Th.) braungelbes Kristallmehl, das auf die gleiche Art noch einmal gereinigt wird. Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Aceton), Schmp. 81–82°. I ist in der Kälte in Aceton, Benzol, Toluol und Alkoholen sehr leicht, in Äther gut, in Petroläther und Ligroin mäßig löslich. Mit wäßrig-alkalischer Natriumdithionitlösung läßt sich I reversibel zu einer roten Küpe reduzieren.

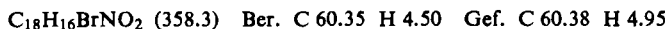
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.81 H 5.10

*2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondiäacetat*: Man versetzt eine eisgekühlte Lösung von 1.0 g I in 10 ccm Acetanhydrid mit 1.0 g Zinkstaub und 5–10 Tropfen Pyridin, beläßt unter häufigem Umschütteln 15 Min. bei 0° und weitere 2 Std. bei 20°. Nach Zusatz von 10 ccm Eisessig wird kurz zum Sieden erhitzt, filtriert, der Rückstand weiter mit 5 ccm Eisessig und zweimal mit Wasser in der Siedehitze ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser verdünnt und kurz aufgekocht. Man schüttelt mit Benzol aus, wäscht den Extrakt neutral, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das Benzol i. Vak. ab. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das, mit Methanol verrieben, alsbald kristallin erstarrt; Ausb. 1.1 g (77% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Methanol/Äther, 1:1), Schmp. 140–141°.

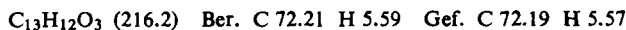
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.70 H 5.89

*2-Methyl-3-[ $\alpha$ -pyridinio- $\alpha$ thyl]-naphthochinon-bromid (IV)*: Versetzt man die Aufschlammung von 5.0 g III in 50 ccm trockenem Benzol bei 0° mit 25 ccm Pyridin, so tritt

unter Farbvertiefung fast vollständige Lösung ein. Man beläßt 12 Std. bei Raumtemperatur im Dunkeln, saugt dann das entstandene gelbgrüne Kristallmehl ab und wäscht es mit trockenem Äther; Ausb. 5.8 g (92% d. Th.). Schmp. 149—150° (aus Äthanol/Äther). *IV* färbt sich am Licht und bei längerer Lagerung braun, wobei der Schmelzpunkt leicht ansteigt. In Wasser ist diese Verbindung sehr leicht mit grüner Farbe löslich.



*2-Methyl-3-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-naphthochinon (V)*: In einem verschließbaren Erlenmeyer-Kolben löst man 1.8 g *IV* in 50 ccm Wasser, überschichtet mit 50 ccm Benzol und gibt unter kräftigem Schütteln tropfenweise verd. Natronlauge zu. Nach dem Erreichen des  $p_{\text{H}}$  8 wird das inzwischen dunkel gewordene Benzol abgetrennt, von harzigen Bestandteilen befreit, mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man klärt in der Siedehitze kurz mit Aktiv-Kohle und destilliert darauf das Benzol i. Vak. ab. Der ölige Rückstand kristallisiert nach geraumer Zeit teilweise. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig Benzol erhält man einige Zentigramme blaßgelber Nadeln vom Schmp. 108.0—108.5°. Mit Chlorwasserstoff in Eisessig geben sie 2-Methyl-3-[ $\alpha$ -chlor-äthyl]-naphthochinon, Schmp. 145—146°<sup>2)</sup>.



## LILLY CAPUANO

Mitbearbeitet von URSULA HAHN-RIEHN<sup>1)</sup>

Einfluß des Heteroatoms  
auf die Reaktion heterocyclischer Aldehyde mit Diazomethan, II<sup>2)</sup>

### Notiz zur Reaktion von Furfurol, $\alpha$ -Thionaphthaldehyd und $\beta$ -Furaldehyd mit Diazomethan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Eingegangen am 25. Juli 1960)

Während bei der Umsetzung von Furfurol mit ätherischer Diazomethanlösung kein Epoxyd, sondern 2-Acetyl-furan entsteht, wird  $\alpha$ -Thionaphthaldehyd durch Diazomethan quantitativ in Thionaphthyl-(2)-äthylenoxyd umgewandelt. Der verschiedene Verlauf der Reaktionen wird auf den elektromeren Effekt des Heteroatoms zurückgeführt.  $\beta$ -Furaldehyd liefert mit Diazomethan 3-Acetyl-furan.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 5gliedrige heterocyclische Aldehyde war auf Grund der positiven Polarisierung der  $\alpha$ -Ringkohlenstoffe durch das Heteroatom im Sinne der Theorie der abwechselnden induzierten Polarität<sup>3)</sup> bei Aldehyden der  $\alpha$ -Reihe Epoxydbildung zu erwarten, während in der  $\beta$ -Reihe mit der Bildung von Methylketon zu rechnen war.

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarb. U. RIEHN, Univ. Saarbrücken 1959.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: L. CAPUANO, Chem. Ber. **92**, 2670 [1959].

<sup>3)</sup> Vgl. F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 196 [1935]. S. auch l. c. 2).