

GEORG MANECKE und GERHARD BOURWIEG

## Synthese des 1-Vinyl-4.5-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzols und des 1-Vinyl-2.4.5-trimethyl-3.6-diacetoxy-benzols

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

(Eingegangen am 4. Dezember 1961)

2.3-Dimethyl-hydrochinon (I) und Trimethylhydrochinon (VII) werden kernacetyliert und zu den sek. Alkoholen IV und X reduziert. Aus IV konnte nur durch Pyrolyse des Acetylderivates V 1-Vinyl-4.5-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (VI) erhalten werden, während aus X direkt 1-Vinyl-2.4.5-trimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (XII) durch Wasserabspaltung gewonnen werden konnte.

Im Laufe unserer Untersuchungen über Redoxharze<sup>1)</sup> war die Darstellung von 1-Vinyl-4.5-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (VI) und von 1-Vinyl-2.4.5-trimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (XII) von besonderem Interesse. Da Hydrochinone Polymerisationsinhibitoren sind, sollten die Diacetate der entsprechend methylierten Vinylhydrochinone dargestellt werden. Die Methyl-derivate der Vinylhydrochinone wurden aus- gesucht, um durch Substitution der H-Atome am Benzolkern eine irreversible Oxydation über die Chinonstufe hinaus weitgehend zu verhindern. Nach Polymerisation von VI und XII und Verseifung müßten so chemisch widerstandsfähigere Redoxharze entstehen. Da die Synthese des 1-Vinyl-2.4.5-trimethyl-3.6-dihydroxy-benzols<sup>2)</sup> über die entsprechende Zimtsäure wenig befriedigend war, wurde eine neue Darstellungsmethode für VI und XII entwickelt:

2.3-Dimethyl-hydrochinon (I) wurde in Eisessig mit Bortrifluorid im Kern acetyliert<sup>3)</sup>, wobei wahrscheinlich eine Molekülverbindung aus 4.5-Dimethyl-3.6-dihydroxy-acetophenon (II) und seinem Monoacetylderivat im Verhältnis 1:1 gebildet wurde. Diese gab nach der Verseifung II. Zum Nachweis, daß es sich bei II nicht um das Monoacetat von I handelt, wurde II acetyliert und dabei das 4.5-Dimethyl-3.6-diacetoxy-acetophenon (III) erhalten. Die Reduktion von II mit Natriumborhydrid ergab nur ein öliges Produkt, aus dem das 2-[ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-5.6-dimethyl-hydrochinon (IV) nicht isoliert werden konnte. Das rohe Öl lieferte jedoch mit Acetanhydrid das 1-[ $\alpha$ -Acetoxy-äthyl]-4.5-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (V), dessen Pyrolyse VI ergab. Es zeigte sich, daß bei der Polymerisation von VI in Butanol mit Benzoylperoxyd die Ausbeute an Polymerem 30% betrug. Der Hauptanteil konnte als Monomeres zurückgewonnen werden.

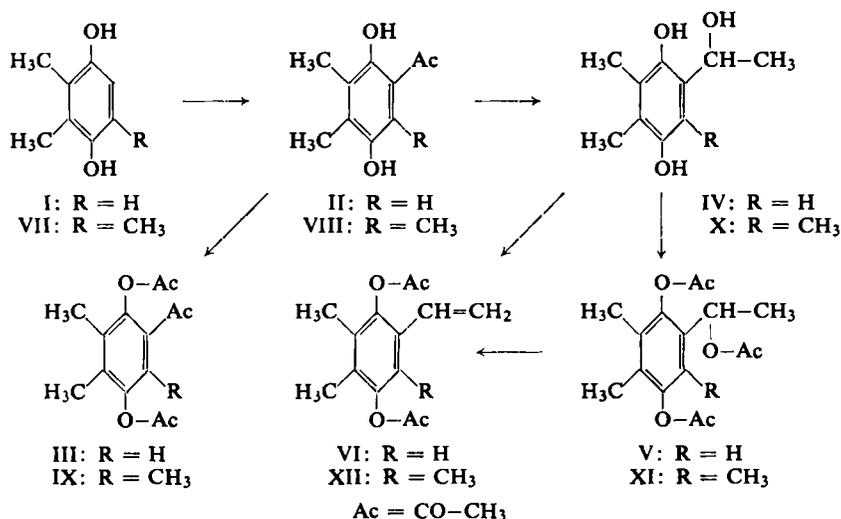
Trimethylhydrochinon (VII) bildete nach der Kernacetylierung das Monoacetyl-derivat des 2.4.5-Trimethyl-3.6-dihydroxy-acetophenons (VIII), dessen Verseifung zu

<sup>1)</sup> G. MANECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 189 [1953]; Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 1/1, S. 601, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1958; I. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 407 [1949].

<sup>2)</sup> G. MANECKE und G. BOURWIEG, Chem. Ber. **92**, 2958 [1959].

<sup>3)</sup> E. KUROSAWA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **78**, 312 [1957].

VIII führte. Für das auf einem anderen Wege dargestellte VIII wird als Schmp. 152° angegeben<sup>4)</sup>. Wir fanden für VIII den Schmp. 111°. Die Bildung von 2.4.5-Trimethyl-3.6-diacetoxy-acetophenon (IX) nach der Acetylierung von VIII war der Nachweis dafür, daß die Verbindung VIII vorlag. Die Reduktion von VIII mit Natriumborhydrid lieferte das 2-[ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-3.5.6-trimethyl-hydrochinon (X). Die Acetylierung von X mit Acetanhydrid führte bei einer Ölbadtemperatur von 100° zum Triacetylderivat XI, bei 150° zu einem Gemisch von XI und XII und bei 190° wahrscheinlich infolge Überhitzung nur zu XII.



Aus XI konnte XII nicht mehr mit Acetanhydrid, sondern nur noch durch Pyrolyse gewonnen werden. Die saure Verseifung von XII führte überraschenderweise zu VII, dessen Identität durch IR-Spektrum, Analyse und Misch-Schmelzpunkt festgestellt wurde. Die Polymerisation von XII in Butanol mit Benzoylperoxyd lieferte 25% Polymeres neben unverändertem Monomeren. Das Harz zeigte nach Verseifung ein reversibles Redoxverhalten.

Die IR-Spektren der Vinylverbindungen VI und XII (in KBr gepreßt) zeigen die Vinylgruppe charakteristischen Schwingungen bei 920/cm (CH<sub>2</sub> Wagging) für VI und XII sowie bei 994/cm (CH Wagging) für VI und 990/cm (CH Wagging) für XII\*).

\* Die Spektren von V, VI, X, XI und XII sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworths Sci. Publ., London, veröffentlicht werden.

<sup>4)</sup> F. v. WERDER und F. JUNG, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2650 [1938].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

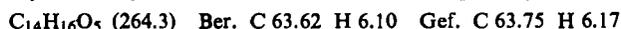
*4,5-Dimethyl-3,6-dihydroxy-acetophenon (II)*: Die Suspension von 13,8 g ( $1/10$  Mol) *2,3-Dimethyl-hydrochinon* in 30 ccm Eisessig wurde auf siedendem Wasserbad mit Bortrifluorid gesättigt und noch weitere 6 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelgefärbte Lösung in 100 ccm Wasser gegossen. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich eine Substanz abgeschieden, die aus verd. Äthanol mehrmals umkristallisiert wurde. Hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $109^\circ$ . Die Analyse ergab, daß es sich wahrscheinlich um eine Molekülverbindung von II mit seinem Monoacetylderivat im Verhältnis 1:1 handelt, die zu II verseift werden kann.



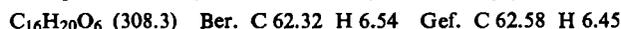
Das Rohprodukt wurde mit 40 ccm 5-proz. methanol. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen in 100 ccm Wasser schied sich eine gelbe Substanz ab, die aus viel Wasser umkristallisiert wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp.  $150^\circ$ . Ausb. 15,1 g (84% d. Th.).



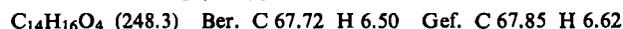
*4,5-Dimethyl-3,6-diacetoxy-acetophenon (III)*: 500 mg II wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 5 Tropfen Pyridin acetyliert. Farblose Nadeln vom Schmp.  $95^\circ$  (aus Äthanol).



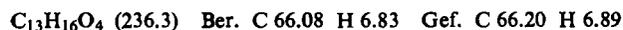
*1-[ $\alpha$ -Acetoxy-äthyl]-4,5-dimethyl-3,6-diacetoxy-benzol (V)*: Eine Lösung von 6 g ( $1/30$  Mol) II in 50 ccm 96-proz. Methanol brachte man auf pH 7 und ließ unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 2,5 g Natriumborhydrid in 100 ccm 96-proz. Methanol langsam zutropfen. Nach 24 Stdn. wurde unter Eiskühlung mit 20-proz. Essigsäure neutralisiert und i. Vak. zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Das aus dem Äther zurückgebliebene Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde mit 100 ccm *Acetanhydrid* und einigen Tropfen Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Wasserzusatz fiel beim Einengen i. Vak. ein festes Produkt aus. Farblose Kristalle vom Schmp.  $106-107^\circ$  (aus verd. Äthanol). Ausb. 2,6 g (50,5% d. Th.).



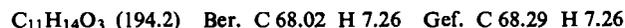
*1-Vinyl-4,5-dimethyl-3,6-diacetoxy-benzol (VI)*: 308 mg (1 mMol) V wurden im Stickstoffstrom bei 2 Torr bei  $350^\circ$  mit Aluminiumoxyd AGS als Katalysator pyrolysiert. Die so erhaltene Substanz bildete, mehrmals aus Methanol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp.  $104-105^\circ$ . Ausb. 140 mg (56,5% d. Th.).



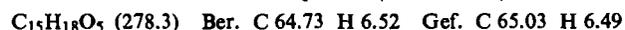
*Monoacetat des 2,4,5-Trimethyl-3,6-dihydroxy-acetophenons*: 15,2 g ( $1/10$  Mol) *Trimethyl-hydrochinon* wurden wie bei II im Kern acetyliert. Hierbei bildeten sich gelbe Kristalle, die vielfach aus verd. Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp.  $75^\circ$ .



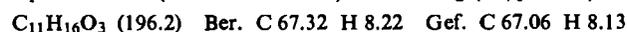
*2,4,5-Trimethyl-3,6-dihydroxy-acetophenon (VIII)*: Das Rohprodukt des Monoacetylderivats von VIII wurde wie bei II verseift und die so erhaltene Substanz aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp.  $111^\circ$ . Ausb. 12,6 g (65% d. Th., bez. auf VII).



*2,4,5-Trimethyl-3,6-diacetoxy-acetophenon (IX)*: 500 mg VIII wurden, wie bei III beschrieben, acetyliert. Farblose Kristalle vom Schmp.  $123^\circ$  (aus Äthanol).



*2-[ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-3,5,6-trimethyl-hydrochinon (X)*: 6,5 g ( $1/30$  Mol) VIII wurden, wie bei IV beschrieben, reduziert. Aus dem Äther fiel nach Zugabe von Wasser eine blaßgelbe Substanz aus. Schmp.  $167-168^\circ$  (aus verd. Äthanol). Ausb. 4,5 g (69% d. Th.).



*1-[ $\alpha$ -Acetoxy-äthyl]-2.4.5-trimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (XI):* 2 g ( $1/100$  Mol) *X* wurden bei 100° acetyliert. Farblose Kristalle vom Schmp. 103–104° (aus verd. Äthanol).

$C_{17}H_{22}O_6$  (322.4) Ber. C 63.34 H 6.88 Gef. C 63.32 H 6.70

*1-Vinyl-2.4.5-trimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (XII):* 6.5 g ( $1/30$  Mol) *X* wurden in stark siedendem Acetanhydrid 4 Stdn. acetyliert. Farblose Kristalle vom Schmp. 135–136° (aus Methanol). Ausb. 7.0 g (81% d. Th.).

$C_{15}H_{18}O_4$  (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.85 H 6.79

Die Acetylierung von *X* bei 140° führte zu einem Gemisch von XI und XII, das nur durch fraktionierte Kristallisation aus verd. Essigsäure und Äthanol getrennt werden konnte.

322 mg (1 mMol) *XI* wurden, wie bei VI beschrieben, pyrolysiert. Die hierbei erhaltene Substanz wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 135–136°. Misch-Schmp. mit *XII* 135°. Ausb. 136 mg (52% d. Th.).

Die Polymerisation von 248 mg (1 mMol) *VI* in 0.5 ccm Butanol mit 2.5 mg Benzoylperoxyd wurde unter Stickstoff in einem Bombenrohr bei 100° durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 160 Stdn. Neben unverändertem Monomeren wurden 74 mg Polymeres erhalten (30% d. Th.).

Die Polymerisation von 262 mg (1 mMol) *XII* ergab unter den gleichen Bedingungen 65 mg Polymeres (25% d. Th.).

---