

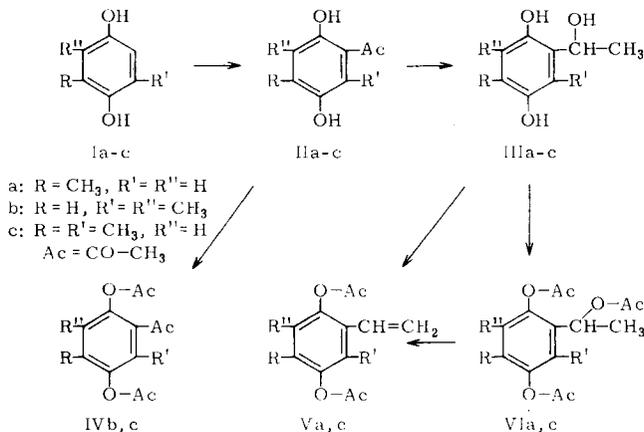
GEORG MANECKE und GERHARD BOURWIEG

Notiz zur Synthese des 1-Vinyl-4-methyl-3.6-diacetoxy-benzols und des 1-Vinyl-2.4-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzols

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1962)

In Fortführung unserer Arbeiten^{1,2)} über vinylierte Hydrochinonderivate, die wir zur Darstellung von Redoxharzen benötigen, wurden das 1-Vinyl-4-methyl-3.6-diacetoxy-benzol (Va) und das 1-Vinyl-2.4-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzol (Vc) dargestellt. Die Synthese des 1-Vinyl-2.5-dimethyl-3.6-diacetoxy-benzols scheiterte daran, daß das 2.5-Dimethyl-3.6-dihydroxy-acetophenon (IIb) nur in sehr geringer Ausbeute zugänglich war. Auf die Kern-acetylierung hat demnach eine *p*-ständige Methylgruppe, die bei Ib fehlt, einen großen Einfluß. Auch die anders methylierten Hydrochinone²⁾ bestätigen diese Annahme. Bei Ia erfolgt die Acetylierung nur in *p*-Stellung zur Methylgruppe³⁾. Bei der Darstellung von Vc zeigte es sich, daß bei der Reaktion von 2-[α -Hydroxy-äthyl]-3.5-dimethyl-hydrochinon (IIIc) mit Acetanhydrid im Ölbad von 190° bevorzugt Wasser abgespalten wird, während aus IIIa unter denselben Bedingungen nur das Triacetat VIa erhalten wurde. Dies steht im Einklang mit früheren Beobachtungen²⁾. Daraus wird gefolgert, daß die direkte Bildung der Vinylgruppe bei der Acetylierung nur bei denjenigen Derivaten stattfindet, bei denen die beiden *o*-Stellungen zur sek. Alkoholgruppe substituiert sind.



Die methylierten Hydrochinone Ia—c wurden in Eisessig in Gegenwart von Bortrifluorid im Kern acetyliert³⁾ und die dabei entstehenden teilweise *O*-acetylierten Produkte mit methanol. Salzsäure zu den Acetophenonderivaten IIa—c verseift. IIb und IIc ergaben bei der Acetylierung IVb und IVc. Die Reduktion von IIa und IIc mit Natriumborhydrid ergab ölige Produkte, aus denen 2-[α -Hydroxy-äthyl]-5-methyl-hydrochinon (IIIa) nicht isolierbar war, während IIIc kristallisierte. Das rohe IIIa lieferte mit Acetanhydrid bei einer Ölbadtemperatur

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

2) G. MANECKE und G. BOURWIEG, Chem. Ber. **95**, 1413 [1962].

3) E. KUROSAWA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **78**, 312 [1957]; E. KUROSAWA, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 300 [1961].

von 190° das 1-[α -Acetoxy-äthyl]-4-methyl-3.6-diacetoxy-benzol (VIa), dessen Pyrolyse Va ergab. Die Acetylierung von IIIc führte bei 100° zum Triacetylderivat VIc und bei 190° zu reinem Vc. Auch das ölige Rohprodukt von IIIc lieferte hauptsächlich Vc neben geringen Mengen von VIc. Aus VIc konnte Vc nicht mehr mit Acetanhydrid bei 190°, sondern nur noch durch Pyrolyse (400°) gewonnen werden.

Die Polymerisation von Va und Vc in Butanol mit Benzoylperoxyd ergab Harze, die nach Verseifung reversibles Redoxverhalten zeigten.

1-[α -Acetoxy-äthyl]-4-methyl-3.6-diacetoxy-benzol (VIa)⁵⁾: Eine Lösung von 16.6 g (100 mMol) 4-Methyl-3.6-dihydroxy-acetophenon (IIa)³⁾ in 100 ccm 96-proz. Methanol brachte man auf pH 7 und ließ unter Köhlen und Rühren in Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 7 g Natriumborhydrid in 200 ccm 96-proz. Methanol zutropfen. Nach 8 Stdn. wurde unter Eiskühlung mit 20-proz. Essigsäure neutralisiert und i. Vak. unter Stickstoff zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Das aus dem Äther zurückgebliebene, nichtkristallisierende Öl wurde mit 100 ccm Acetanhydrid und einigen Tropfen Triäthylamin 4 Stdn. bei 190° Ölbadtemperatur unter Rückfluß gekocht. Nach Wasserzusatz fiel beim Einengen i. Vak. ein etwas öliges Produkt aus. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 60–61°, Ausb. 16 g (54%).

C₁₅H₁₈O₆ (294.3) Ber. C 61.22 H 6.17 Gef. C 61.18 H 6.01

1-Vinyl-4-methyl-3.6-diacetoxy-benzol (Va)⁵⁾: 2.94 g (10 mMol) VIa wurden im Stickstoffstrom bei 2 Torr und 400° mit Aluminiumoxyd AGS⁴⁾ als Katalysator pyrolysiert. Die so erhaltene stark gefärbte Substanz bildete farblose Kristalle (aus Methanol) mit Schmp. 98–100°; Ausb. 0.70 g (30%).

C₁₃H₁₄O₄ (234.2) Ber. C 66.66 H 6.02 Gef. C 66.73 H 6.17

Charakteristische Vinylschwingungen (in KBr gepreßt): 928/cm (CH₂-Wagging) und 995/cm (CH-Wagging).

2.5-Dimethyl-3.6-dihydroxy-acetophenon (IIb): Die Suspension von 13.8 g (100 mMol) 2.5-Dimethyl-hydrochinon (Ib) in 30 ccm Eisessig wurde auf siedendem Wasserbad mit Bortrifluorid gesättigt und noch weitere 6 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die dunkel gefärbte Lösung in 100 ccm Wasser gegossen. Über Nacht schied sich das Diacetat von Ib ab. Das Filtrat wurde ausgeäthert, neutralisiert und nach dem Abdampfen des Äthers mit 40 ccm 5-proz. methanol. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß verseift. Nach Eingießen in Wasser schied sich eine gelbe Substanz ab. Gelbe Nadeln (aus Wasser) Schmp. 88–90°, Ausb. 180 mg (1%).

C₁₀H₁₂O₃ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.92 H 6.53

2.5-Dimethyl-3.6-diacetoxy-acetophenon (IVb): 500 mg IIb wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und 5 Tropfen Pyridin acetyliert. Farblose Nadeln (aus Äthanol) Schmp. 82–84°.

C₁₄H₁₆O₅ (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Gef. C 63.57 H 6.06

2.4-Dimethyl-3.6-dihydroxy-acetophenon (IIc): 13.8 g (100 mMol) 2.6-Dimethyl-hydrochinon (Ic) wurden wie bei IIb im Kern acetyliert. Das über Nacht abgeschiedene gelbe, etwas ölige Produkt wurde mit 40 ccm 5-proz. methanol. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß verseift. Beim Eingießen in Wasser schied sich eine gelbe Substanz ab. Gelbe Nadeln (aus Wasser), Schmp. 133–134°, Ausb. 13.6 g (76%).

C₁₀H₁₂O₃ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.69 H 6.68

4) Gebr. Giuliani, Ludwigshafen/Rhein.

5) Die Spektren von IIIc, Va, Vc, VIa und VIc sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Butterworths Sci. Publ., London, veröffentlicht werden.

2,4-Dimethyl-3,6-diacetoxy-acetophenon (*IVc*): 500 mg *IIC* wurden, wie bei *IVb* beschrieben, acetyliert. Farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 81–82°.

$C_{14}H_{16}O_5$ (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Gef. C 63.65 H 6.14

2-[α -Hydroxy-äthyl]-3,5-dimethyl-hydrochinon (*IIIc*)⁵: 18 g (100 mMol) *IIC* wurden, wie bei *VIa* beschrieben, reduziert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein festes Produkt zurück, das, mehrmals aus Benzol umkristallisiert, bei 159–160° schmolz. Ausb. 12 g (66%).

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.75 Gef. C 66.21 H 7.92

1-[α -Acetoxy-äthyl]-2,4-dimethyl-3,6-diacetoxy-benzol (*VIc*)⁵: 1.8 g (10 mMol) *IIIc* wurden bei 100° Ölbadtemperatur 4 Stdn. mit *Acetanhydrid* acetyliert. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 86–87°, Ausb. 2.6 g (85%).

$C_{16}H_{20}O_6$ (308.3) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.45 H 6.59

1-Vinyl-2,4-dimethyl-3,6-diacetoxy-benzol (*Vc*)⁵:

a) 9.1 g (50 mMol) *IIIc* wurden bei 190° Ölbadtemperatur in 60 ccm *Acetanhydrid* und 10 Tropfen Triäthylamin 4 Stdn. acetyliert. Das entstandene ölige Produkt wurde in wenig Benzol aufgenommen und mit Ligroin in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 53–54°, Ausb. 10.1 g (81%).

$C_{14}H_{16}O_4$ (248.3) Ber. C 67.72 H 6.50 Gef. C 67.77 H 6.59

b) 3.1 g (10 mMol) *VIc* wurden, wie bei *VIa* beschrieben, pyrolysiert. Die stark gefärbte Substanz bildete farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 52–54°. Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen *Vc* 52–53°. Ausb. 0.5 g (20%). Charakteristische Vinylschwingungen (in KBr gepreßt): 919/cm (CH_2 -Wagging) und 989/cm (CH-Wagging).