

Karl Dimroth, Hartwig Perst, Karl Schlömer¹⁾, Kurt Worschech²⁾ und Karl-Hans Müller³⁾

Über Chinole, Chinoläther und Chinolester aus arylierten Phenolen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

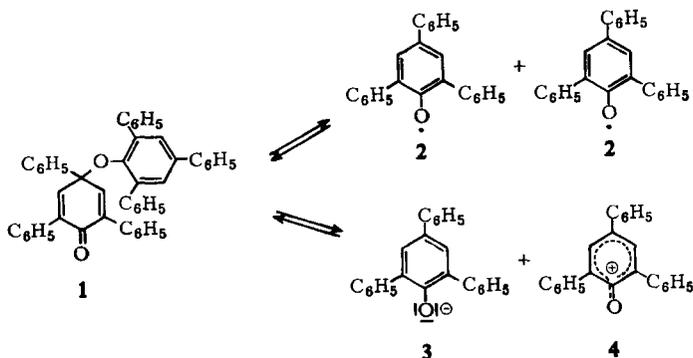
(Eingegangen am 31. August 1966)



Darstellungsmethoden und Reaktionen von Hydroxy-, Alkoxy- und Acyloxy-Derivaten des 2.4.6-Triphenyl-cyclohexadienons und anderer arylierter Cyclohexadienone werden beschrieben. Die Konstitutionen dieser auch als *para*- bzw. *ortho*-Chinol-Derivate zu bezeichnenden Verbindungen sind durch UV-, IR- und NMR-Spektroskopie gesichert.



Viele Umsetzungen des Radikals 2.4.6-Triphenyl-phenoxy (**2**)⁴⁾ lassen sich besser aus den Reaktionen seines Dimeren als aus denen des Radikals selbst verstehen. Zwischen dem roten Radikal **2** und seinem farblosen, auch kristallisiert isolierten Dimeren besteht in Lösung ein Gleichgewicht, das sich sehr rasch einstellt und in den üblichen Lösungsmitteln mit Dissoziationskonstanten um 10^{-5} Mol/l weitgehend zugunsten des Dimeren liegt^{5,6)}. Dessen Konstitution als der *p*-Chinol-aryläther, nämlich 2.4.6-Triphenyl-4-[2.4.6-triphenyl-phenoxy]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**1**), ist inzwischen gesichert⁷⁾. Dieser Chinolaryläther kann je nach den Reaktionsbedingungen homolytisch oder heterolytisch zerfallen:



1) K. Schlömer, Dissertat., Univ. Marburg 1959.

2) K. Worschech, Dissertat., Univ. Marburg 1960.

3) K.-H. Müller, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

4) K. Dimroth und G. Neubauer, Angew. Chem. 69, 95 (1957).

5) K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957).

6) K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959).

7) K. Dimroth und A. Berndt, Angew. Chem. 76, 434 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 385 (1964).

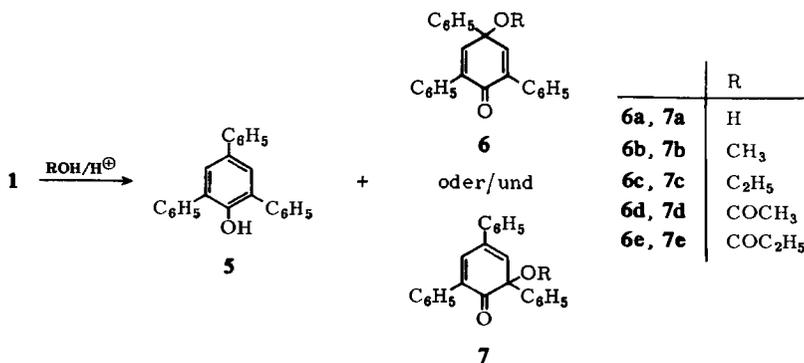
Der homolytische Zerfall in 2 Mol 2.4.6-Triphenyl-phenoxy (**2**) tritt in vielen indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Acetonitril ein. Das Radikal kann dann entweder dank seines hohen Redoxpotentials als Dehydrierungsmittel wirken, wobei 2.4.6-Triphenyl-phenol (**5**) bzw. dessen Anion (**3**) entsteht, oder es kann sich an geeignete, meist wohl radikalische Reaktionspartner addieren. Nach unseren bisherigen Kenntnissen findet dabei die Addition allein am Sauerstoffatom des Aroxyls statt, wobei 2.4.6-Triphenyl-phenoläther gebildet werden.

Die Heterolyse als Disproportionierung in 1 Mol 2.4.6-Triphenyl-phenol-Anion **3** und 1 Mol 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Kation **4** tritt ein, wenn man zu den Lösungen des Chinoläthers **1** in indifferenten Lösungsmitteln starke Proton- oder Lewis-Säuren gibt. Das Anion **3** wird dabei als 2.4.6-Triphenyl-phenol bzw. Additionsprodukt mit der Lewis-Säure abgefangen, während das Kation **4** in Gegenwart komplexer Anionen als tiefblaues Salz kurzzeitig beständig ist⁸⁾. Es kann entweder noch nicht aufgeklärte, sehr komplexe Umsetzungen erleiden oder in Gegenwart von Nucleophilen Additionsreaktionen eingehen. Nach unseren bisherigen Untersuchungen finden derartige Additionen an einem der Kohlenstoffatome 4, 2 oder 6 statt, wobei als Reaktionsprodukte *p*- oder *o*-Chinol-Derivate entstehen.

Es ist nicht auszuschließen, daß sowohl die Homolyse als auch die Heterolyse des Chinolaryläthers **1** auch ohne vorangehende Dissoziation nach einem bimolekularen Mechanismus erfolgen.

Chinol-Derivate aus dem dimeren 2.4.6-Triphenyl-phenoxy

Schüttelt man eine Lösung von 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Dimerem **1** z. B. in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemp. mit Wasser, so tritt auch nach langer Zeit keine Entfärbung ein; mit Methanol oder Äthanol bleibt die Radikalfarbe länger als 24 Stdn. erhalten, während sie mit Essigsäure nach 15 Min., mit Propionsäure nach etwa 1 1/2 Stdn. verschwindet. Sobald man zu den Ansätzen einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Perchlorsäure gibt, entfärben sie sich in wenigen Minuten. Hierbei erhält man neben **5** mit Wasser nur das *p*-Chinol **6a**, mit Methanol oder Äthanol fast ausschließlich die *p*-Chinoläther **6b** und **6c**, mit Essigsäure und Propionsäure jedoch allein die *o*-Chinolester **7d** und **7e**.



⁸⁾ K. Dimroth, W. Umbach und H. Thomas, Chem. Ber. 100, 132 (1967).

Die Chinol-Derivate sind meist nur schwer von dem im gleichen Molverhältnis gebildeten **5** abzutrennen. Zur Vervollständigung der Umsetzung empfiehlt es sich daher, das Phenol **5** erneut, z. B. mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung zum Phenoxyl zu dehydrieren, dann wiederum in Gegenwart von Säure mit dem Nucleophil umzusetzen und diese Folge von Oxydation und Disproportionierung mehrmals zu wiederholen. Als zweckmäßig erwies sich dieser Weg zur Darstellung des 2.4.6-Triphenyl-*p*-chinols (**6a**).

Chinol-Derivate aus 2.4.6-Triphenyl-phenol

Einfacher gelangt man zu den Chinoläthern, insbesondere zu **6b** und **6c**, durch direkte Oxydation der alkoholischen Lösungen von **5** mit Bleidioxid⁹⁾. Hierbei wirkt Säurezusatz ebenfalls beschleunigend. In ähnlicher Weise ist auch der Chinolester **7d** durch Oxydation mit Bleidioxid oder Mennige in Eisessig oder nach der Methode von *Wessely*¹⁰⁾ mit Bleitetraacetat erhalten worden.

Sehr elegant ist die Darstellung der Chinol-Derivate durch anodische Oxydation. Das *p*-Chinol **6a** und den *p*-Chinol-methyläther **6b** erhält man hierbei in ausgezeichneten Ausbeuten. Bei der Elektrooxydation in Eisessig/Natriumacetat entsteht neben dem *o*-Chinolacetat **7d** auch ein erheblicher Teil des *p*-Isomeren **6d**¹¹⁾.

Chinol-Derivate durch Umwandlung anderer Chinol-Derivate

Durch Acetylieren des *p*-Chinols **6a** versuchten wir, das *p*-Chinolacetat **6d** zu erhalten. In mit Natriumacetat versetztem siedendem Acetanhydrid entsteht aber das gelbe *o*-Chinolacetat **7d**. Führt man die gleiche Reaktion bei 60–80° aus, so setzt sich das Chinol nur zu 16% um. Als Reaktionsprodukt läßt sich jetzt jedoch ein farbloses Isomeres von **7d** isolieren, das sich als das gesuchte *p*-Chinolacetat **6d** erweist. In 84-proz. Ausbeute erhält man es, wenn man das Chinol **6a** bei Raumtemperatur mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Durch alkalische Hydrolyse gewinnt man hieraus das *p*-Chinol **6a** zurück, während das *o*-Chinolacetat **7d** selbst unter schonenden Bedingungen¹²⁾ nicht das gesuchte *o*-Chinol **7a** sondern stets Folgeprodukte lieferte, über die wir gesondert berichten¹³⁾.

In siedendem Toluol lagert sich das farblose *p*-Chinolacetat **6d** in 2 Stdn. praktisch quantitativ in das gelbe *o*-Chinolacetat **7d** um. Ähnliche Allylumlagerungen wurden an methylsubstituierten Chinolacetaten — allerdings unter schärferen Bedingungen — bereits von *Wessely* und Mitarbb. beobachtet¹⁴⁾. Auf diese Umlagerung dürfte auch die Bildung des *o*-Chinolacetats **7d** aus **6a** durch Acetylierung bei höherer Temperatur zurückzuführen sein:

⁹⁾ Vgl. dazu auch *H. D. Becker*, *J. org. Chemistry* **29**, 3068 (1964).

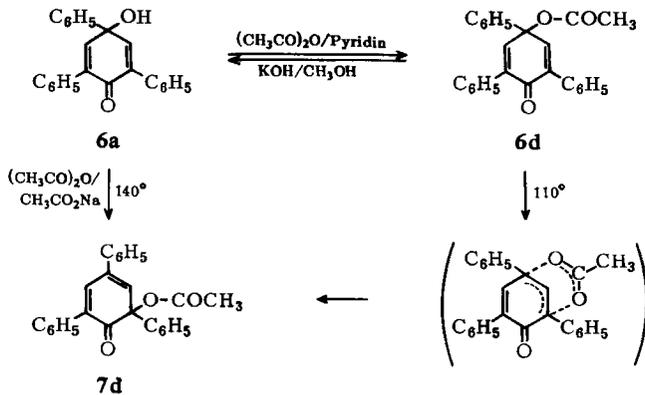
¹⁰⁾ *F. Sinwel* und *F. Sinwel*, *Mh. Chem.* **81**, 1055 (1950).

¹¹⁾ *F. W. Steuber*, unveröffentl. Ergebnisse, Marburg 1965; Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹²⁾ *E. Hecker*, *Chem. Ber.* **92**, 1386 (1959).

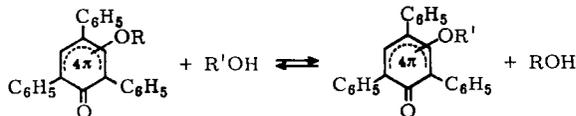
¹³⁾ Beim Darstellungsversuch von *o*-Chinolen werden häufig Ausweichreaktionen beobachtet: *A. Siegel*, *F. Wessely*, *P. Stockhammer*, *F. Antony* und *P. Klezl*, *Tetrahedron* [London] **4**, 49 (1958); *H. Budzikiewicz*, *G. Schmidt*, *P. Stockhammer* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **90**, 609 (1959). Vgl. auch *H. R. Gersmann* und *A. F. Bickel*, *J. chem. Soc.* [London] **1959**, 2711; **1962**, 2356.

¹⁴⁾ *E. Zbiral*, *O. Saiko* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **95**, 512 (1964).



Analoge Verhältnisse liegen auch bei den Chinolpropionaten **6e** und **7e** vor. Während durch Disproportionierung von **1** mit Propionsäure nur der gelbliche *o*-Chinolpropionsäureester **7e** gebildet wird, entsteht durch Acylierung des *p*-Chinols **6a** bei Raumtemperatur das farblose *p*-Chinolpropionat **6e**, das sich in siedendem Toluol in das *o*-Chinolpropionat **7e** umlagert.

Umwandlungen der Chinol-Derivate sind auch durch Austausch der Substituenten in Gegenwart starker Säuren möglich:

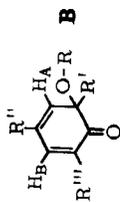
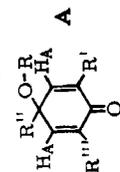


Durch Wahl von ROH oder R'OH als Überschusskomponenten — zweckmäßig als Lösungsmittel — kann man die Umsetzung in die gewünschte Richtung lenken.

Bei der Reaktion des *p*-Chinols **6a**, *p*-Chinolacetats **6d** oder *o*-Chinolacetats **7d** mit Methanol in Gegenwart von Perchlorsäure erhält man ein Gemisch aus *p*-Chinol-methyläther **6b** und *o*-Chinol-methyläther **7b** im Verhältnis von etwa 7:1. Aus der analogen Umsetzung mit Äthanol konnten wir nur den *p*-Chinol-äthyläther **6c** fassen. Die Methoxygruppe tritt wesentlich leichter ein als die Äthoxygruppe, weshalb niedrigere Reaktionstemperaturen für den Austausch gegen den Methoxylrest genügen. Ferner läßt sich der *p*-Chinol-äthyläther **6c** bereits bei Raumtemp. in den entsprechenden Methyläther **6b** umwandeln, während dies unter denselben Bedingungen umgekehrt nicht möglich ist.

Bei der Reaktion von Eisessig mit dem *p*-Chinol **6a** oder dem *p*-Chinol-methyläther **6b** in Anwesenheit von Zinkchlorid erhält man allein das *o*-Chinolacetat **7d**. Aus den Chinoläthern **6b** und **6c** oder den Chinolestern **6d** und **7d** konnten wir jedoch durch Einwirkung von Wasser in Gegenwart starker Säuren das *p*-Chinol **6a** nicht erhalten.

Bevorzugt entstehen bei diesen Reaktionen also stets die thermodynamisch stabilen Endprodukte. Es sind dies die *p*-Chinoläther und *o*-Chinolester. Bei diesen Umsetzungen wird möglicherweise das Phenoxy-Kation **4** durchlaufen.

UV-, IR- und NMR-Daten von *p*- und *o*-Chinol-Derivaten

R'	R''	R'''	R	Verbin- dung Nr.	IR Chinol C=O [1/cm]	NMR Vinylprotonen H _A [ppm]	H _A	UV λ _{max} [nm]	ε · 10 ⁻³	Verbin- dung Nr.	IR Chinol C=O [1/cm]	NMR Vinylproton H _A ^{d)} [ppm] J [Hz]	H _A ^{d)}	UV λ _{max} [nm]	ε · 10 ⁻³
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	6a	1631 1656	7.14 (s; 2) ^{e)}	222.5 (270)	32.2 (3.80)	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	6b	1641 1662a)	7.00 (s; 2)	223.5 (270)	33.4 (5.56)	7b	1666	6.75 (d; 1)	J = 2.5	242.5 (295)	24.2 (6.50)	3.69
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	6c	1640 1663a)	7.00 (s; 2)	223.5 (270)	33.6 (5.57)	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COCH ₃	6d	1640 1661 (1736) b)	7.15 (s; 2)	228.5 (270)	37.2 (7.7)	7d	1676 (1734) ^{b)}	6.65 (d; 1)	J = 2.5	237.5 (295)	23.8 (4.66)	3.85
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₂ H ₅	6e	1645 1663 (1746) ^{b)}	7.18 (s; 2)	226.5 (270)	26.6 (5.06)	7e	1682 (1730) ^{b)}	6.60 (d; 1)	J = 2.5	240 (300)	17.8 (4.45)	3.93
C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	8a ^{b)}	1640 1667	7.04 (s; 2)	230 27.8 (274)	8.26 (7.37)	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	8b ^{b)}	1640 1667	6.95 (s; 2)	230 34.7 (275)	8.85 (8.05)	—	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	9 ^{b)}	1640 1667	6.95 (s; 2)	228.5 (315)	31.3 (4.07)	—	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	10 ^{b)}	1640 1667	6.9 (s; 2)	235 (316)	33.5 (4.76)	—	—	—	—	—	—	—

IR: in KBr; a) in Nujol; b) Estercarbonyl.

NMR: in Deuteriochloroform; e) in Deuteroacetone; TMS als innerer Standard, s = Singulett, d = Dublett.

d) das bei den *ortho*-Chinol-Derivaten vom Phenylprotonen-Multiplett nicht verdeckte Signal für nur 1 Vinylproton ordnen wir wegen der relativ starken Beeinflussung der chemischen Verschiebung dem Proton H_A zu.

UV: in Äthanol, Werte in Klammern geben schwach ausgeprägte Banden in der Reihe 6, Schultern in der Reihe 7 an.

Strukturaufklärung der Chinol-Derivate

Sämtliche nach den genannten Methoden erhältlichen Chinol-Derivate werden durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig zu 2.4.6-Triphenyl-phenol (**5**) reduziert. In indifferenten Lösungsmitteln färben sich alle Chinol-Derivate mit starken komplexen Säuren kurze Zeit tiefblau durch Bildung des 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Kations (**4**)⁸⁾.

Die Spektren im UV und im Sichtbaren der stets farblosen *p*-Chinol-Derivate besitzen in Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen anderer Autoren¹⁵⁾ Maxima, die durchweg bei kürzeren Wellenlängen liegen als bei den *o*-Chinol-Derivaten. Diese sind durch ein flaches Maximum um 350 nm schwach gelb. Der am Sauerstoffatom des Substituenten haftende Rest beeinflusst weder bei den *p*- noch den *o*-Chinol-Derivaten das Absorptionsspektrum wesentlich, so daß die Spektren der beiden Reihen **6** und **7** untereinander sehr ähnlich sind.

Im IR-Spektrum haben alle *p*-Chinol-Derivate **6a**–**6e** eine starke *Doppelbande* im Bereich von 6 μ , während die *o*-Chinol-Derivate **7b**, **7d**, **7e** nur *eine* einfache Carbonylbande aufweisen¹⁶⁾, die – wie bei anderen Beispielen aus der Literatur – bei den Chinolestern (**7d** und **7e**) bei höheren Wellenzahlen liegt¹⁷⁾. Die IR-Spektroskopie läßt sich daher gut zur Kontrolle der thermischen Umlagerung der Chinolester verwenden.

Die NMR-Spektroskopie erst liefert die eindeutige Zuordnung der Verbindungen zur *p*- oder *o*-Chinol-Reihe: Die beiden Vinylprotonen der *p*-Chinol-Derivate des Typs **A** (**6**) sind magnetisch äquivalent. Erwartungsgemäß tritt für **6a**–**e** ein zwei Protonen entsprechendes Singulett bei 7.00–7.18 ppm auf (Tab.). Die beiden Vinylprotonen der *o*-Chinol-Derivate des Typs **B** (**7**) sind verschieden und koppeln miteinander. Von dem erwarteten AB-Spektrum findet sich das Dublett bei tieferem Feld mit dem Phenylprotonen-Multiplett verschmolzen (Tab.).

Auf Grund dieser Befunde konnten wir auch die Strukturen der früher beschriebenen⁸⁾ methoxyphenylsubstituierten Cyclohexadienon-Derivate **8a**, **8b**, **9** und **10** als *para*-chinolide Verbindungen sichern. Die NMR-Spektren sind dort nicht so einfach wie bei den Derivaten der Reihen **6** und **7**, da die Signale für die Vinylprotonen durch die Methoxylsubstitution der peripheren Phenylkerne sich z. T. mit dem zu höherem Feld verschobenen Phenylprotonen-Multiplett überlagern (Tab.).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

¹⁵⁾ J. Derkosch und W. Kaltenecker, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).

¹⁶⁾ Vgl. dazu E. C. Horswill und K. U. Ingold, Canad. J. Chem. **44**, 269 (1966).

¹⁷⁾ J. Derkosch und W. Kaltenecker, Mh. Chem. **90**, 877 (1959).

Beschreibung der Versuche

Die UV- bzw. IR-Spektren wurden mit den Geräten Beckman DK 2 bzw. IR 4 und IR 8, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen. Die Angaben für die NMR-Spektren sind in ppm vorgenommen und in Klammern Art und Intensität der peaks vermerkt. Die Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Substanzen wurde stets spektroskopisch bewiesen. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

A. Chinol-Derivate aus dem dimeren 2.4.6-Triphenyl-phenoxy (1)

4-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (6a): 3.21 g (5 mMol) **1** in 80 ccm Benzol werden mit 15 ccm 50-proz. Schwefelsäure geschüttelt bis die rote Radikalfarbe einer Braunfärbung gewichen ist. Man wäscht die Benzolphase mit Wasser neutral, schüttelt sie dann 10 Min. mit 20 ccm einer in 2*n* NaOH gesätt. Hexacyanoferrat(III)-Lösung, trennt und schüttelt sie wieder wie oben mit 50-proz. Schwefelsäure. Die Einzeloperationen werden in der angegebenen Reihenfolge 7 mal wiederholt. Zum Schluß wird die Benzolphase gründlich mit Wasser durchgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingeengt bis ein dicker Kristallbrei entsteht. Das mit Petroläther (60–70°) und CCl₄ gewaschene Rohprodukt wird unter Lichtausschluß aus CCl₄ umkristallisiert zu 2.7 g (80%) farblosen, lichtempfindlichen Nadeln. Schmp. 160–161°.

C₂₄H₁₈O₂ (338.4) Ber. C 85.2 H 5.4 Gef. C 85.2 H 5.6

NMR (Deuteroaceton): Phenyl-H 7.5 (m; 15), Vinyl-H 7.14 (s; 2), OH 5.70 (s; 1).

4-Methoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (6b): 3.21 g (5 mMol) **1** werden in 30 ccm CCl₄ und 30 ccm Methanol gelöst; nach Zugabe von 0.3 ccm 70-proz. HClO₄ färbt sich die rote Lösung gelb. Man versetzt mit 50 ccm Wasser, wäscht die CCl₄-Phase neutral und trocknet über Na₂SO₄. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein Öl, das nach Anreiben mit Methanol kristallisiert. Durch mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren aus Methanol erhält man a) 1.1 g (63%)¹⁸⁾ **6b**, farblose, lichtempfindliche Blättchen vom Schmp. 130–132°.

C₂₅H₂₀O₂ (352.4) Ber. C 85.2 H 5.7 Gef. C 85.4 H 5.8

NMR (CDCl₃): Phenyl-H 7.45 (m; 15), Vinyl-H 7.00 (s; 2), CH₃ 3.56 (s; 3)

b) 1.3 g (81%)¹⁸⁾ *2.4.6-Triphenyl-phenol* (**5**), Schmp. 149–150°⁵⁾.

4-Äthoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**6c**) wird mit Äthanol analog wie **6b** dargestellt. 1.1 g (60%)¹⁸⁾ **6c**, farblose Prismen aus Äthanol, lichtempfindlich, Schmp. 119–120°.

C₂₆H₂₂O₂ (366.4) Ber. C 85.2 H 6.1 Gef. C 85.3 H 6.1

NMR (CDCl₃): Phenyl-H 7.45 (m; 15), Vinyl-H 7.00 (s; 2), CH₂ 3.78 (q, *J* = 8 Hz; 2), CH₃ 1.30 (t, *J* = 8 Hz; 3)

neben 1.4 g (87%)¹⁸⁾ **5** vom Schmp. 149–150°.

2-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (**7d**): 3.21 g (5 mMol) **1** in 70 ccm Benzol werden bei 50° in 20 Min. zu 40 ccm Eisessig gegeben. Man hält noch 15 Min. bei 50°, gibt 50 ccm Wasser zu und wäscht nach Phasentrennung neutral. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird i. Vak. eingeengt und an Kieselgel (Woelm, Akt. St. III) mit Benzol chromatographiert.

¹⁸⁾ Bezogen auf die nach der Disproportionierungsgleichung zu erwartende Menge.

Vorlauf: 2.4.6-Triphenyl-phenol (5), verunreinigt mit wenig 2. Ausb. 1.6 g (99%)¹⁸⁾ 5 aus Eisessig, Schmp. 149–150°. Der Nachlauf enthält 7d, das ölig anfällt, beim Anreiben mit n-Butanol kristallisiert: 1.3 g (68%)¹⁸⁾ hellgelbe Prismen aus Äthanol, Schmp. 129–130°.

C₂₆H₂₀O₃ (380.5) Ber. C 82.1 H 5.3 Gef. C 82.1 H 5.3

NMR (CDCl₃): Phenyl-H und Vinyl-H 7.5 (m; 16), Vinyl-H 6.65 (d, *J* = 2.5 Hz; 1), CH₃ 2.23 (s; 3).

2-Propionyloxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (7e): In Analogie zur Darstellung von 7d wird die Lösung von 1 in 45 Min. zur Propionsäure gegeben und wie dort aufgearbeitet: 0.9 g (46%)¹⁸⁾ 7e, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 130–132°.

C₂₇H₂₂O₃ (394.5) Ber. C 82.2 H 5.6 Gef. C 82.2 H 5.6

NMR (CDCl₃): Phenyl-H und Vinyl-H 7.45 (m; 16), Vinyl-H 6.60 (d, *J* = 2.5 Hz; 1), CH₂ 2.55 (q, *J* = 8 Hz; 2), CH₃ 1.20 (t, *J* = 8 Hz; 3)

neben 1.4 g (87%)¹⁸⁾ 5, Schmp. 149–150°.

B. Chinol-Derivate aus 2.4.6-Triphenyl-phenol (5)

4-Methoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (6b): 3.22 g (10 mMol) 5 in 70 ccm CCl₄ und 70 ccm Methanol werden mit 10 g PbO₂ und 0.3 ccm 70-proz. HClO₄ versetzt und kräftig gerührt. Nach 3–4 Stdn. ist die zunächst auftretende rote Radikalfarbe verschwunden; man filtriert von PbO₂ ab, gibt 30 ccm CCl₄ und 100 ccm Wasser zu und wäscht nach Phasentrennung neutral. Nach Abdampfen von CCl₄ i. Vak. wird der Rückstand mit Methanol kristallin. Ausb. 2.9 g (82%) 6b, Schmp. 130–132°.

6b entsteht zu 85% auch durch Oxydation von 10 mMol 5 in 150 ccm Methanol mit 4.5 g Bleitetraacetat bei 20 Min. Reaktionsdauer.

4-Äthoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (6c) wird analog wie 6b mit Äthanol und PbO₂ dargestellt: 79% mit Schmp. 118–120°.

2-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (7d): Die Lösung von 9.7 g (30 mMol) 5 in 120 ccm Eisessig und 15 g Bleitetraacetat wird 30 Min. bei 50–60° gehalten. Das Ende der Reaktion gibt sich durch Gelbfärbung der roten Lösung zu erkennen. Man versetzt mit 200 ccm Benzol und 500 ccm Wasser, rührt bei Raumtemp. 1 Stde., saugt dann vom ausgeschiedenen PbO₂ ab und wäscht die Benzolphase. Nach Eindampfen i. Vak. verbleibt ein Öl, das beim Anreiben mit n-Butanol kristallisiert: 9.7 g (85%) 7d, Schmp. 129–131° (aus Äthanol).

7d entsteht in gleicher Ausb. aus 30 mMol 5 mit 23 g Mennige in 150 ccm Eisessig oder mit 25 g PbO₂ in 100 ccm Benzol und 120 ccm Eisessig unter gelegentlicher Zugabe von einigen Tropfen 70-proz. HClO₄. Die Bleioxide werden portionenweise in 4–6 Stdn. eingetragen.

C. Chinol-Derivate durch Umwandlung anderer Chinol-Derivate

2-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (7d): 1.69 g (5 mMol) 2.4.6-Triphenyl-p-chinol (6a) werden in 20 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von etwas frisch geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wird mit 100 g Eis versetzt, 1 Stde. gerührt und das Rohprodukt aus Äthanol umkristallisiert. 1.6 g (84%) 7d, Schmp. 128–130°.

4-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (6d): 1.69 g (5 mMol) 6a werden in 20 ccm Acetanhydrid und 30 ccm Pyridin 24 Stdn. bei Raumtemp. unter Lichtausschluß stehengelassen. Unter gutem Rühren werden 30 g Eis in kleinen Stücken eingetragen und dann 30 ccm Wasser in 15 Min. zugetroppt. 6d fällt dabei in feinen Nadeln aus, die mit viel Wasser

gewaschen und getrocknet werden. Man löst in der eben notwendigen Menge CHCl_3 und fällt durch Zutropfen von Äthanol 1.6 g (84%) **6d**, Schmp. 151–152° (aus Äthanol), farblose, lichtempfindliche Nadeln.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (380.5) Ber. C 82.1 H 5.3 Gef. C 81.9 H 5.5

NMR (CDCl_3): Phenyl-H 7.45 (m; 15), Vinyl-H 7.15 (s; 2), CH_3 2.17 (s; 3).

6d entsteht auch durch Acetylierung von **6a** mit *Acetanhydrid*/*Natriumacetat* bei 60–80° in 16% Ausb.; aus den Mutterlaugen erhält man etwa 70% **6a** zurück.

Hydrolyse: Unter Reinststickstoff werden 0.38 g (1 mMol) **6d** in 15 ccm Benzol und 10 ccm Methanol in 30 Min. zu einer Lösung von 0.6 g KOH in 30 ccm Methanol gegeben. Nach Eingießen in 10 ccm Eisessig und Zugabe von 50 ccm Wasser wird mit Benzol extrahiert, gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft: 0.31 g (92%) **6a**, Schmp. 159 bis 160° (aus CCl_4).

4-Propionyloxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**6e**) wird analog wie **6d** durch Acylierung von **6a** mit *Propionsäureanhydrid*/Pyridin dargestellt. Ausb. 84% **6e**, farblose, lichtempfindliche Nadeln aus Äthanol, Schmp. 127–129°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (394.5) Ber. C 82.2 H 5.6 Gef. C 82.2 H 5.6

NMR (CDCl_3): Phenyl-H 7.5 (m; 15), Vinyl-H 7.18 (s; 2), CH_2 2.55 (q, $J = 8$ Hz; 2), CH_3 1.20 (t, $J = 8$ Hz; 3).

Umlagerungen der Chinolester 6d und 6e: 0.3 mMol der *p*-Chinolester **6d** und **6e** werden in 5 ccm Toluol unter Lichtausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die zuvor farblosen Lösungen sind danach tiefgelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Anreiben der verbleibenden Öle mit *n*-Butanol erhält man in 80-proz. Ausb. die entsprechenden *o*-Chinolester **7d** bzw. **7e**, die spektroskopisch identifiziert sind.

Austauschreaktionen

Allgemeine Vorschrift: 3 mMol eines *Chinol-Derivats* in 25 ccm Benzol werden in 20 Min. zu 100 ccm *Methanol*, *Äthanol* oder *Eisessig* gegeben. Dabei hat man den Alkoholen 3 ccm 70-proz. HClO_4 , dem Eisessig 0.3 g wasserfreies ZnCl_2 zugesetzt. Man rührt 10 Min. nach, gibt 100 ccm Wasser zu und extrahiert mit Benzol. Nach Abtrennen der wäßr. Phase wird die Benzolphase neutral gewaschen. Die nach Abziehen des Benzols i. Vak. verbleibenden Öle werden behandelt wie bei den betreffenden Chinol-Derivaten beschrieben.

4-Methoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**6b**): Reaktionsmedium: *Methanol*.

	Ausgangschinolderivat	Temp.	% Ausb.
a)	6a	25°	77
b)	6a	50°	67
c)	6c	25°	73
d)	6d	25°	90
e)	7d	25°	keine Reaktion
f)	7d	50°	65

2-Methoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (**7b**): Aus den gelben Mutterlaugen der Ansätze b) und f) konnten durch fraktioniertes Kristallisieren aus Methanol tiefgelbe Prismen erhalten werden. Ausb. 9% **7b**, Schmp. 117–119°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (352.4) Ber. C 85.2 H 5.7 Gef. C 85.2 H 5.8

NMR (CDCl_3): Phenyl-H und Vinyl-H 7.45 (m; 16), Vinyl-H 6.75 (d, $J = 2.5$ Hz; 1), CH_3 3.50 (s; 3).

4-Äthoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (6c): Reaktionsmedium: Äthanol.

	Ausgangschinolderivat	Temp.	% Ausb.
a)	6a	25°	keine Reaktion
b)	6a	50°	69
c)	6b	25°	keine Reaktion

2-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (7d): Reaktionsmedium: Eisessig.

	Ausgangschinolderivat	Temp.	% Ausb.
a)	6a	60°	62
b)	6b	60°	37

D. Reduktion der Chinol-Derivate

5 mMol eines *Chinol-Derivats* 6 oder 7 werden in 25 ccm *Eisessig* mit 2 g *Zinkstaub* 30 Min. unter Rückfluß gehalten. Man filtriert vom *Zinkstaub* ab, gibt 100 ccm Wasser zu und extrahiert mit Benzol. Die Benzolphase wird gewaschen; nach Abdampfen des Benzols i. Vak. verbleibt meist ein bereits kristalliner Rückstand, den man aus *Eisessig* oder *Isopropylalkohol* umkristallisiert. Ausb. 90–95% **5** vom Schmp. 149–150°.

[358/66]