

Georg Manecke, Gerhard Ramlow und Winfried Storck

Über Vinyl-naphthochinone-(1.4)

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

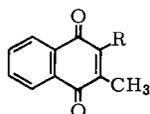
(Eingegangen am 27. August 1966)

Neben Versuchen zur Darstellung von 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) (**1**) und 2-Vinyl-naphthochinon wird die Synthese des 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinons (**11**) und einiger seiner Derivate beschrieben. Das Polymerisationsverhalten der Verbindungen wurde untersucht.

Einheitlich gebaute sowie gegenüber Oxydationsmitteln beständige Polymere, die das Naphthochinonsystem enthalten, werden am zweckmäßigsten durch Polymerisation geeignet substituierter, vinylierter Naphthochinone bzw. ihrer Derivate aufgebaut. Durch eine möglichst totale Substitution des Chinonkerns sollte eine Herabsetzung der Oxydationsempfindlichkeit der Verbindungen erreicht werden. Da sich die Vinylgruppe entweder am Chinon- oder am Benzolkern befinden kann, muß zwischen zwei Verbindungstypen unterschieden werden:

a) Die Vinylgruppe befindet sich am Chinonkern

Vor einiger Zeit hatten wir über das 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) (**1**)¹⁾ berichtet, das durch Bromwasserstoffabspaltung aus der Bromäthylverbindung **2** mittels Natriumacetat in Eisessig bei 120° erhalten worden war. Die damals beschriebenen Reaktionsbedingungen sind optimal. Bei 115° und stark verkürzter Reaktionszeit jedoch wird durch Umesterung das 2-Methyl-3-[1-acetoxy-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**3**) zum Hauptprodukt. Durch reduktive Acetylierung dieser Verbindung war aber nicht das 2-Methyl-3-[1-acetoxy-äthyl]- α -naphthohydrochinon-diacetat erhältlich; vielmehr bildete sich unter Abspaltung von Essigsäure 2-Methyl-3-vinyl- α -naphthohydrochinon-diacetat, das sich aber nur schwer aus dem Reaktionsgemisch abtrennen



1: R = CH=CH₂

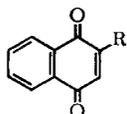
2: R = CHBr-CH₃

3: R = CH(OAc)-CH₃

ließ. Das Diacetat zeigte, wie unten näher ausgeführt wird, ein nur mäßiges Polymerisationsvermögen. Da dies auf der ungünstigen sterischen Anordnung der Vinylgruppe beruhen kann²⁾, versuchten wir, 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4) zu synthetisieren.

¹⁾ G. Manecke und W. Storck, Chem. Ber. **94**, 300 (1961).

²⁾ P. Dreyfuss und N. T. Notley, J. Polymer. Sci. **28**, 611 (1958).



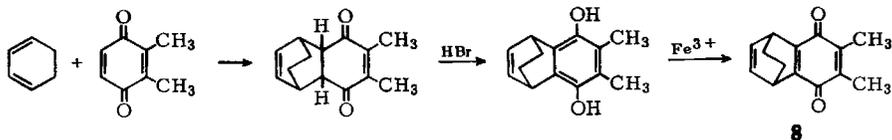
- 4:** R = CH₂-CH₃
5: R = CHBr-CH₃
6: R = CH(OAc)-CH₃
7: R = CH(ONO₂)-CH₃

Durch Wolff-Kishner-Reduktion von 2-Acetyl-naphthalin nach *Huang-Minlon*³⁾ entstanden 91 % 2-Äthyl-naphthalin, das bei der Chromsäureoxydation in Eisessig⁴⁾ 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) (**4**) ergab. Dessen Umsetzung mit *N*-Brom-succinimid führte zum 2-[1-Brom-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**5**), einer nur bei tiefer Temperatur einige Zeit haltbaren Substanz. Um deren Struktur zu sichern, wurde das isomere 3-Brom-2-äthyl-naphthochinon-(1.4)⁵⁾ durch Bromaddition an 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) und anschließende HBr-Abspaltung mittels Natriumacetat/Eisessig synthetisiert. Es ist bei Raumtemperatur stabil und unterscheidet sich deutlich von unserer Verbindung **5**. Diese gibt mit Natriumacetat/Eisessig bei 95° durch Umesterung das beständige 2-[1-Acetoxy-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**6**). Ebenfalls unter Umesterung verlief die Einwirkung von Silbernitrat in wäßrigem Dioxan auf die Bromverbindung **5**; es entstand der Salpetersäureester **7**. Die Pyrolyse des Acetates **6** in der Gasphase an saurem Al₂O₃ bei 340° ergab ein nicht auftrennbares Substanzgemisch. Durch reduktive Acetylierung von **6** konnte ebenfalls nicht 2-[1-Acetoxy-äthyl]- α -naphthohydrochinon-diacetat erhalten werden.

b) Die Vinylgruppe befindet sich am Benzolkern

Ziel der folgenden Untersuchungen war, 2,3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon-(1.4) (**11**) darzustellen. Da die Einführung geeigneter Substituenten in 2,3-Dimethyl-naphthochinon bzw. dessen Hydrochinondiacetat ohne Erfolg blieb, wurde auf die Diels-Alder-Reaktion von Hexatrien-(1.3.5) mit 2,3-Dimethyl-benzochinon zurückgegriffen. Diese ergab ein öliges Additionsprodukt, aus dem nach Oxydation mit Luft-sauerstoff in alkalisch-alkoholischer Lösung durch fraktionierte Kristallisation drei Substanzen in wechselnden Mengen erhalten wurden: zwei Chinone mit den Schmelzpunkten 59° (**13**) und 118° (**11**) sowie eine farblose Verbindung mit Schmp. 129° (**10**).

Das höher schmelzende der beiden Chinone ist aufgrund der Elementaranalyse das gesuchte **11**, während das tiefer schmelzende um zwei Wasserstoffatome reicher war. Wir nahmen zunächst an, daß es sich hier um die Endoäthylenverbindung **8** handle, entstanden durch Addition von Dimethylbenzochinon an Cyclohexadien-(1.3), das Neben- und Umlagerungsprodukt von Hexatrien-(1.3.5) ist. Daher stellten wir das bisher unbekannt 2,3-Dimethyl-5.8-äthano-5.8-dihydro-naphthochinon-(1.4) (**8**) durch Addition der reinen Komponenten, Umlagerung des Adduktes mit HBr zum



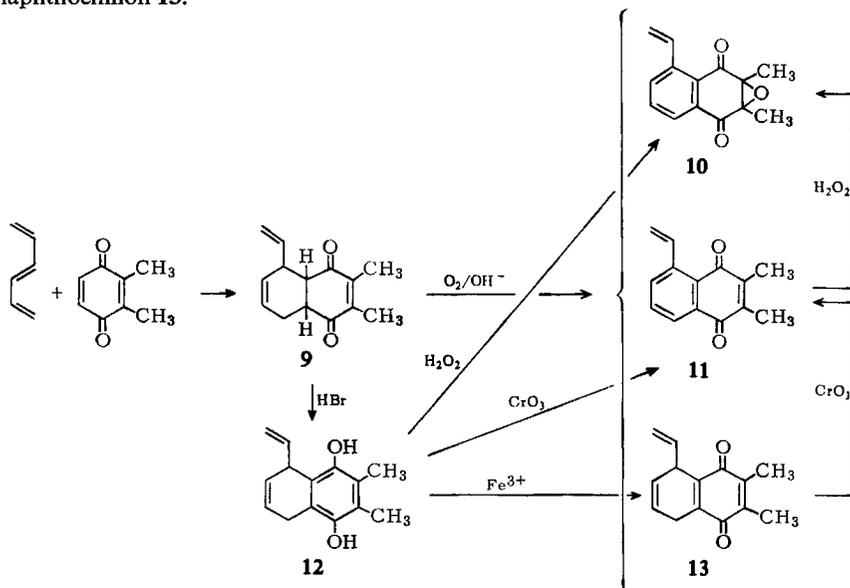
³⁾ *Huang-Minlon*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

⁴⁾ *L. F. Fieser, W. P. Campbell, E. M. Fry und M. D. Gates jr.*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3216 (1939).

⁵⁾ *D. B. Bruce und R. H. Thomson*, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1428.

Hydrochinon und nachfolgende Oxydation mit Eisen(III)-chlorid dar. **8** schmilzt bei 106–108° und geht bei 180° unter Äthylenabgabe in 2.3-Dimethyl-naphthochinon über, unterscheidet sich also von dem Chinon **13**. Die beschriebene, isomere Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$ (**13**) vom Schmelzpunkt 59° gibt ferner mit Maleinsäureanhydrid kein Diels-Alder-Addukt, kann also nur isolierte Doppelbindungen enthalten; sie muß daher das 2.3-Dimethyl-5-vinyl-5.8-dihydro-naphthochinon-(1.4) sein.

Aufgrund der geklärten Struktur der beiden Chinone konnte deren Synthese verbessert werden. **9** wurde zunächst in Eisessig mit HBr zum gut kristallisierenden, hochoxydablen Hydrochinon **12** enolisiert. Durch Oxydation mit Chromtrioxid in wäßriger Essigsäure wurde zu 70% das gewünschte **11** erhalten, dagegen entstand bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in Äthanol mit 90-proz. Ausbeute das Dimethyl-vinyl-dihydro-naphthochinon **13**.



Da eine radikalische Polymerisation durch Naphthochinone inhibiert wird⁶⁾, ist man zur Darstellung von Poly-[vinyl-naphthochinonen] auf dem Umweg über die Hydrochinonderivate angewiesen. Es wurden daher, ausgehend von **11**, durch reduktive Acetylierung das Diacetat, durch reduktive Benzoylierung das Dibenzoat sowie über das Hydrochinon mittels Dimethylsulfat der Dimethyläther des Naphthohydrochinons dargestellt.

Die dritte, bei der Luftoxydation des Diels-Alder-Adduktes entstandene Verbindung **10** besitzt die Bruttozusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$; sie wird zum einzigen Produkt, wenn mit Wasserstoffperoxid oxydiert wird. Da sie ferner aus dem Dimethylvinyl-naphthochinon **11** durch Einwirkung von H_2O_2 entsteht, handelt es sich hier um das 2.3-Epoxy-1.4-dioxo-2.3-dimethyl-5-vinyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. Dieses läßt sich fast quantitativ in 90-proz. Essigsäure mit Kaliumjodid in das Ausgangschinon **11** umwandeln.

⁶⁾ B. A. Dolgoplosk und D. Sh. Korotkina, J. allg. Chem. **27**, 2546 (1957), C. A. **52**, 7218 i.

Das Polymerisationsverhalten der Vinylverbindungen

Die radikalische Polymerisation von 2-Methyl-3-vinyl- α -naphthohydrochinon-diacetat erfolgte mit Dibenzoylperoxid als Initiator bei 110° in Toluol mit 7% und mit Azo-bis-isobutyronitril in n-Butanol bei 100° mit 17% Ausbeute. Eine Copolymerisation mit Styrol sowie mit Styrol und Divinylbenzol ist möglich, wie die IR-spektroskopische Prüfung der Polymerisate zeigte. Überraschend war nun, daß die drei Derivate des 2.3-Dimethyl-5-vinyl- α -naphthohydrochinons, das Diacetat, das Dibenzozat und der Dimethyläther, radikalisch überhaupt nicht polymerisierten; das Diacetat gab auch mit Styrol kein Copolymerisat. Bei -13° entstand dagegen aus dem Dimethyläther mit Bortrifluorid-Ätherat in Methylenchlorid in 40% Ausbeute ein Polymerisat. Hingegen polymerisiert interessanterweise die Epoxy-Verbindung **10** sehr leicht radikalisch, so daß die Initiierung sogar thermisch möglich ist. Das Polymere läßt sich mit Kaliumjodid in Essigsäure nicht vollständig zum Poly-[2.3-dimethyl-5-vinyl-naphthochinon] reduzieren.

Das geringe radikalische Polymerisationsvermögen des 2-Methyl-3-vinyl- α -naphthohydrochinon-diacetats steht im Einklang mit unseren an substituierten Benzohydrochinonderivaten⁷⁾ gewonnenen Befunden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach *Kofler* bestimmt. Sämtliche IR-Spektren wurden von Proben in festem Zustand (KBr-Preßlinge) mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen Modell 237, der mit einem Polystyrolfilm geeicht worden war, aufgenommen.

2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) (**1**) wurde nach unserer Vorschrift¹⁾ hergestellt. Bei der Vergrößerung der Ansätze auf das Doppelte oder Mehrfache konnte die Reaktionszeit von 13 Min. nicht eingehalten werden. Die Ausbeute sank auf 20%.

Die Reinigung durch Umkristallisation aus Aceton oder Äther bei tiefer Temperatur (Abkühlen mit flüssiger Luft) ist die schonendste. Chromatographie an Al₂O₃ (Merck Nr. 1097) zerstörte die Substanz; als Lösungsmittel wurden Petroläther/Benzol und Petroläther/Benzol/Aceton verwendet. Die Wasserdampfdestillation lieferte ein sehr reines Produkt, jedoch ist sie wegen der geringen Flüchtigkeit von **1** mit erheblichen Verlusten verbunden.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1666 (breit, nicht scharf), $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Konjugation})$ 1623, $\nu(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 992 und 949/cm.

2-Methyl-3-[1-acetoxy-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**3**): 35 g frisch geschmolzenes und feingepulvertes Natriumacetat wurden in 70 ccm absol. Eisessig in einem mit Rückflußkühler und Thermometer ausgerüsteten 250-ccm-Kolben heiß gelöst. Man hängte in einem Sieb aus V₂A-Stahl 4.0 g **2** in den Kolbenhals, setzte den Rückflußkühler wieder auf, erhitzte das erstarrte Reaktionsgemisch auf 125–135° und gab 13 ccm trockenes Aceton zu. Unter Schütteln und Klopfen sowie starkem Heizen wurde die Substanz, in Aceton gelöst, in 3–4 Min. in die Lösung gebracht, deren Temperatur bei 115–120° lag. Nach weiterem 2–4minütigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch in 1.75 l kaltes Wasser eingerührt und dieses 2mal mit Benzol extrahiert. Nach dem Neutralwaschen der Extrakte und Trocknen über Na₂SO₄ wurde

⁷⁾ G. Bourwieg, Dissertat., Univ. Berlin 1964; G. Manecke und G. Bourwieg, Makromolekulare Chem. 99, 175 (1966).

das Benzol bei 100 Torr abgezogen. Der Rückstand wurde aus Äther, dann aus Methanol umkristallisiert. Aus 39.0 g 2 wurden 15.3 g (42%) 3 erhalten; aus Methanol/Chloroform rein-gelbe Nadeln, Schmp. 95.0°.

$C_{15}H_{14}O_4$ (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46 Gef. C 69.93 H 5.48

2-Methyl-3-vinyl- α -naphthohydrochinon-diacetat

a) Die Verbindung wurde nach unserer Vorschrift¹⁾ erhalten; Schmp. 141°. IR: $\nu(C=O$ Ester) 1759, $\nu(C=C, \text{Konjugation})$ 1639 (unscharf), $\nu(-CH=CH_2)$ 982 und 939/cm. Die Bande bei 1639/cm ist nicht charakteristisch; sie tritt auch beim 2-Methyl- und 2-Äthyl- α -naphthohydrochinon-diacetat auf: 1643 und 1644/cm.

b) 1.3 g 3 wurden in 13 ccm *Acetanhydrid* suspendiert und unter Kühlung 1.3 g *Zinkstaub* sowie 5 Tropfen Triäthylamin hinzugefügt. Zunächst ließ man 30 Min. unter häufigem Umschütteln bei Raumtemp., dann 10 Min. bei 100° reagieren, gab 10 ccm Eisessig hinzu und filtrierte die Lösung in Wasser. Nach beendeter Hydrolyse des überschüss. Acetanhydrids wurde die Lösung mit Benzol mehrfach ausgeschüttelt, dieses neutral gewaschen und nach Trocknen über Na_2SO_4 i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand schieden sich nach ge-raumer Zeit farblose Kristalle ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus methanolhaltigem Heptan bei 138° schmolzen. Das IR-Spektrum stimmte mit dem des oben beschriebenen Produkts überein.

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.81 H 5.92

2-Methyl-3-vinyl- α -naphthohydrochinon-dibenzoat wurde entsprechend der Vorschrift für das 2-Methyl-naphthohydrochinon-dibenzoat⁴⁾ in farblosen Kristallen mit Schmp. 194–195° (Äthanol) erhalten.

$C_{27}H_{20}O_4$ (408.5) Ber. C 79.39 H 4.94 Gef. C 78.86 H 4.98

2-Äthyl-naphthalin: Nach *Huang-Minlon*³⁾ wurden 100 g *2-Acetyl-naphthalin*, 112 g *KOH*, 750 ccm *Triäthylenglykol* und 85 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* unter schwachem Erwärmen zur Lösung gebracht und hierauf 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde soweit abdestilliert, bis die Temperatur der Mischung auf 197–200° gestiegen war, wobei etwa 200 ccm Destillat übergangen. Man erhitzte weitere 6 Stdn. unter Rückfluß, gab darauf erneut 100 g *2-Acetyl-naphthalin*, 20 g *KOH*, 200 ccm *Triäthylenglykol* und 85 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* hinzu und verfuhr noch einmal wie beschrieben. Anschließend wurde in 1.5 l Wasser eingegossen, das 2-Äthyl-naphthalin abgetrennt, mit Wasser gewaschen und die gesamte wäbr. Phase 3mal mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol wurde mit verd. Schwefelsäure neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit dem Äthyl-naphthalin vereinigt und an einer Widmer-Spirale i. Vak. fraktioniert. Bei 123°/15 Torr gingen 167 g *2-Äthyl-naphthalin* über (91%).

2-[1-Brom-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (5): Durch Chromsäureoxydation in Eisessig wurde nach *Fieser* und Mitarbb.⁴⁾ aus *2-Äthyl-naphthalin* in 46–48-proz. Ausb. *2-Äthyl-naphthochinon-(1.4)* (4) erhalten; Schmp. 87–88°.

1.86 g 4, 1.78 g *N-Brom-succinimid* (NBS) und 25–50 mg *Dibenzoylperoxid* oder — besser — *Azo-bis-isobutyronitril* wurden in 30 ccm absol. CCl_4 unter Vermeidung von Überhitzungen (Wasserbad) vorsichtig rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach 2–2 $\frac{1}{2}$ Stdn. war alles NBS umgesetzt. Es wurde heiß filtriert und sofort bei Raumtemp. i. Vak. das Lösungsmittel abdestilliert. Das dunkelgelbe Rohprodukt (2.55 g) wurde aus CCl_4 /Äthanol möglichst schnell umkristallisiert. Man erhielt kleine, gelbe Nadeln, die bei 94–95° unter Zers. schmolzen. Die Substanz ist für einige Zeit bei $\leq -10^\circ$ haltbar; bei Raumtemperatur zersetzt sie sich langsam unter HBr-Abspaltung.

$C_{12}H_9BrO_2$ (265.1) Ber. C 54.37 H 3.42 Br 30.14 Gef. C 54.44 H 3.53 Br 29.80

2-[1-Acetoxy-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (6): Das Rohprodukt **5**, erhalten bei der Bromierung von 3.72 g **4**, löste man bei $\leq 60^\circ$ in 100 ccm *Eisessig*, der zuvor bei Raumtemp. mit wasserfreiem *Natriumacetat* gesättigt worden war. Nach erfolgter Lösung wurde so rasch wie möglich auf 95° erhitzt und 8–10 Min. bei dieser Temperatur belassen, wobei die anfangs gelbe Reaktionslösung sich rasch tief rotbraun färbte. Die heiße Lösung wurde in 750 ccm kaltes Wasser eingerührt und mit Benzol mehrfach extrahiert. Die gesammelten Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und hierauf das Benzol bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und durch eine Säule (11 \times 2 cm) aus Al_2O_3 (Merck, Nr. 1097) filtriert. Das klare, gelbe Filtrat brachte man zur Trockne und erhielt 4.15 g Rohprodukt (85%, bez. auf **4**). Aus Äther oder Benzol/Äther (1 : 4) gewann man gelbe Nadeln, Schmp. $87.5-88^\circ$. Die Substanz ist bei $110-120^\circ$ i. Vak. sublimierbar, doch tritt bei längerem Erhitzen langsam Zersetzung ein.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244.3) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 68.64 H 4.96

Wurde die beschriebene Reaktion bei $110-115^\circ$ durchgeführt und/oder die Reaktionszeit auf das 2–3fache verlängert, so wurden nur rote Öle erhalten, aus denen keine definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Salpetersäureester des 2-[1-Hydroxy-äthyl]-naphthochinons-(1.4) (7): Zu 1.35 g rohem **5** in 15 ccm Dioxan wurde eine konzentrierte wäßr. Lösung von 0.85 g AgNO_3 gegeben. Man beließ die Lösung unter gelegentlichem Umschütteln für 36 Stdn. im Dunkeln, filtrierte darauf das entstandene AgBr ab (0.99 g, noch feucht), fällte das überschüss. Silber mit Salzsäure und engte die geklärte Lösung i. Vak. ein. Auf Zugabe von wenig Äther und Abkühlen in flüssiger Luft erstarrte die Lösung kristallin. Die kleinen gelben Drusen kamen aus wäßr. Aceton mit Schmp. $87-87.5^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_5$ (247.2) Ber. C 58.30 H 3.67 N 5.67 Gef. C 58.36 H 3.71 N 5.71

2.3-Dibrom-2-äthyl-1.4-dioxo-tetralin: Zu einer Lösung von 3.2 g *Brom* in 10 ccm absol. *Eisessig* wurden 3.72 g **4** gegeben, anschließend weitere 10 ccm *Eisessig*. Nach vollständiger Auflösung von **4** wurde die Mischung 2 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt, darauf in 250 ccm Eiswasser gerührt, die blaßgelbe Kristallmasse isoliert, gut mit Eiswasser gewaschen und über $\text{NaOH}/\text{CaCl}_2$ i. Vak. getrocknet. Roh-Schmp. $91-93^\circ$; Ausb. quantitativ.

3-Brom-2-äthyl-naphthochinon-(1.4): 2 g des Rohproduktes wurden mit 0.8 g geschmolzenem *Natriumacetat* und 15 ccm absol. *Eisessig* 5 Min. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde bis zur schwachen Trübung Wasser sowie etwas Aktivkohle zugegeben, noch einmal zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich feine gelbe Nadeln ab: 0.88 g mit Schmp. $110.5-111^\circ$. Beim weiteren Verdünnen des Filtrates mit Wasser schieden sich noch 0.49 g Substanz in sehr unreiner Form ab, so daß die Rohausb. 89% betrug. Aus Benzol/Methanol (1 : 4) und Aceton wurde eine Analysenprobe mit Schmp. $110.5-111.5^\circ$ erhalten; sie zeigte auch bei der Lagerung über längere Zeit keine Veränderungen.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2$ (265.1) Ber. C 54.37 H 3.42 Br 30.14 Gef. C 54.41 H 3.51 Br 30.33

2.3-Dimethyl-5-vinyl-5.8-dihydro- α -naphthohydrochinon (**12**): 2.3-Dimethyl-benzochinon wurde nach *Fieser*⁸⁾ durch Kuppeln von 2.3-Dimethyl-phenol mit diazotierter Sulfanilsäure, Reduktion der Azoverbindung zum 2.3-Dimethyl-*p*-aminophenol und darauffolgende Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in 70-proz. Ausb. dargestellt. Das für die Darstellung des *Hexatriens* benötigte Hexadien-(1.5)-ol-(3) wurde analog *Butz* und Mitarbb.⁹⁾ durch eine Grignard-Reaktion und anschließende Hydrolyse gewonnen; es wurde statt Allylbromid das Chlorid

⁸⁾ L. F. *Fieser*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 778 (1956).

⁹⁾ L. W. *Butz*, E. W. J. *Butz* und A. M. *Gaddis*, J. org. Chemistry **5**, 171 (1940).

eingesetzt und nicht in Äther, sondern in Äther/Tetrahydrofuran (1 : 1) gearbeitet. Die Ausbeuten wurden dadurch auf 55%, bez. auf Allylchlorid, erhöht. Das Hexadienol wurde nun nach Hwa und Mitarbb.¹⁰⁾ bromiert und dann mit Dimethylbenzylamin in das quartäre Salz übergeführt. Analog Sprangler und Woods¹¹⁾ wurde dieses Salz mit siedender Natronlauge in 82-proz. Ausbeute zu Hexatrien-(1.3.5) zersetzt.

17.4 g (0.22 Mol) des Hexatriens und 23.0 g (0.17 Mol) 2.3-Dimethyl-p-benzochinon wurden in ca. 70 ccm trockenem Benzol gelöst. Der mit Stickstoff gespülte und dann evakuierte Kolben wurde zwei Tage bei 50° aufbewahrt. Die tiefgelbe Lösung wurde nun zur Entfernung nicht umgesetzten Chinons mit 20 g Natriumdithionit in 100 ccm Wasser geschüttelt und das ausgefallene 2.3-Dimethyl-hydrochinon abgesaugt. Die benzolische Phase des Filtrats wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols wurde das als braungelbes Öl hinterbleibende Addukt (9) in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 5 Tropfen Bromwasserstoff/Eisessig versetzt. Nach 15 Min. ließ sich mit Wasser ein Öl ausfällen, das schnell erstarrte. Nach dem Absaugen und Trocknen erhielt man 26 g des noch schwach gefärbten Hydrochinons 12 (70%, bez. auf eingesetztes Dimethyl-benzochinon). Die Verbindung war zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

2.3-Dimethyl-5-vinyl-5.8-dihydro-naphthochinon-(1.4) (13): 1.0 g 12 in 30 ccm Äthanol wurde mit einer angesäuerten wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung geschüttelt. Es wurde soviel Oxydationslösung zugegeben, bis die Rhodanidprobe positiv war. Dann wurde mit Wasser gefällt und das rohe Chinon abgesaugt. Ausb. 0.9 g (90%); Schmp. 59° (zweimal aus Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.2) Ber. C 78.48 H 6.58 Gef. C 78.05 H 6.55

2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon-(1.4) (11): Im 150-ccm-Kolben wurden 2.0 g 12 in 15 ccm Eisessig gelöst. Unter Stickstoff erwärmte man im Wasserbad auf 50° und gab dann eine Lösung von 3 g Chrom(VI)-oxid in 7 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser während einer Stde. zu. Nach dem Abkühlen ließen sich mit Wasser 1.4 g (70%) des Chinons ausfällen. Schmp. 118° (zweimal aus Äthanol). IR: $\nu(C=O)$ 1660, $\nu(C=C)$ 1627, $\nu(-CH=CH_2)$ 987 und 908/cm.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.69 Gef. C 79.10 H 5.62

2.3-Epoxy-1.4-dioxo-2.3-dimethyl-5-vinyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (10): 3.0 g 12 wurden in 45 ccm Äthanol gelöst, auf 45° abgekühlt und mit 3 g Natriumcarbonat in 7 ccm Wasser und 18 ccm 30-proz. Perhydrol versetzt. Nach 10 Min. wurde auf dem Wasserbad langsam erwärmt, bis die Lösung hell und anfangs ausgefallenes anorganisches Salz in Lösung gegangen war. Wasser fällte 2.4 g (76%) farblose Nadeln mit Schmp. 129° (zweimal aus Ligroin). IR: $\nu(C=C)$ 1625, $\nu(-CH=CH_2)$ 994 und 917/cm.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.60 H 5.26 Gef. C 73.44 H 5.49

2.3-Dimethyl-5.8-äthano-5.8-dihydro-naphthochinon-(1.4) (8): Eine Lösung von 1.1 g Cyclohexadien-(1.3) und 1.3 g 2.3-Dimethyl-p-benzochinon wurde mit Stickstoff gespült und dann i. Vak. 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung auf -10° fielen farblose Kristalle des Adduktes aus; Schmp. 60° (aus Äthanol).

0.1 g des Adduktes in 1 ccm Eisessig wurden mit einem Tropfen Bromwasserstoff/Eisessig versetzt. Nach wenigen Sekunden schieden sich farblose Kristalle des Hydrochinons ab; Schmp. 217° (aus Äthanol). Das Hydrochinon wurde, in wenig Äthanol gelöst, mit Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt. 8 ließ sich mit Wasser ausfällen. Gelbe Nadeln, Schmp. 106–108° (zweimal aus Äthanol). Beim Erhitzen auf 180° ging 8 unter Äthylenabgabe in das 2.3-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) über.

¹⁰⁾ J. C. Hwa, P. L. de Benneville und H. J. Sims, J. Amer. chem. Soc. 82, 2537 (1960).

¹¹⁾ C. W. Sprangler und G. F. Woods, J. org. Chemistry 28, 2245 (1963).

2.3-Dimethyl-5-vinyl- α -naphthohydrochinon-diacetat und -dibenzoat wurden aus **11** nach einer von Fieser⁴⁾ angegebenen Vorschrift für reduktive Acetylierung bzw. Benzoilylierung dargestellt.

Diacetat: Schmp. 148° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. C 72.44 H 6.04 Gef. C 72.47 H 5.85

Dibenzoat: Schmp. 206° (aus Äthanol/Aceton).

$C_{28}H_{22}O_4$ (422.5) Ber. C 79.50 H 5.21 Gef. C 79.24 H 5.08

2.3-Dimethyl-5-vinyl- α -naphthohydrochinon-dimethyläther: Eine Lösung von 5 g Natriumdithionit in 20 ccm Wasser wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dann mit soviel Tetrahydrofuran versetzt, bis eine Phasentrennung begann. Dann wurde eine Lösung von 1 g **11** in möglichst wenig Tetrahydrofuran zugegeben und geschüttelt, bis die Lösung entfärbt war. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser, dem 2 g Dithionit zugesetzt waren, wurde das ausgefallene Hydrochinon unter Stickstoff abgesaugt.

In ein 50-ccm-Dreihalskölbchen mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr und einem 10-ccm-Tropftrichter wurden 1 g des Hydrochinons und 2.3 ccm Dimethylsulfat zu 10 ccm Wasser/Dioxan (1 : 1) gegeben. Es wurde Stickstoff durch die Lösung geleitet, um eine Oxydation des Hydrochinons zu vermeiden und um gute Durchmischung zu bewirken. Nun wurde im Wasserbad auf 50° erwärmt und eine Lösung von 2.65 g KOH in 5.5 ccm Wasser, der drei Tropfen Phenolphthalein zugesetzt waren, so langsam zugegeben, daß gerade keine Rotfärbung entstand. Erst zum Ende der Reaktion trat durch Alkaliüberschuß Rotfärbung auf. Nun wurde noch 15 Min. zum Sieden erhitzt, abgekühlt — wobei das auf der Lösung schwimmende Öl erstarrte — und dann abgesaugt. Man erhielt 1.0 g des rohen Dimethyläthers, der mit A-Kohle in Methanol gereinigt wurde; Schmp. 83° (aus Methanol/Wasser).

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.3) Ber. C 79.60 H 7.45 Gef. C 79.29 H 7.39

Polymerisationen

Soweit nicht anders vermerkt, wurde stets wie folgt verfahren: Substanz, Katalysator und Lösungsmittel wurden in ein kleines Bombenrohr gefüllt und eingefroren (–196°); darauf evakuierte man, entgaste, füllte mit Stickstoff, wiederholte diese Operation noch zweimal, schmolz das evakuierte Rohr ab und erhitzte.

2-Methyl-3-vinyl- α -naphthohydrochinon-diacetat

a) 100 mg Diacetat und 2.7 mg Dibenzoylperoxid wurden in 15 ccm Toluol unter N_2 72 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen in 50 ccm Methanol wurden 7.2 mg Polymeres, Schmp. 320–325°, isoliert.

b) 100 mg Diacetat in 1.0 ccm Toluol wurden mit 1.9 mg Azo-bis-isobutyronitril (ABN) bei 100° 240 Stdn. polymerisiert; Ausb. 0.7 mg.

c) 47.5 mg Diacetat wurden mit 0.5 mg ABN in 0.2 ccm n-Butanol 260 Stdn. bei 100° polymerisiert; Ausb. 8.0 mg, Schmp. 315–320° (Zers.).

d) 98.5 mg Diacetat, 0.5 ccm dest. Styrol und 2 mg Dibenzoylperoxid wurden bei 80° 500 Stdn. polymerisiert. Das feste, gelbliche, aber klare Polymerisat löste sich vollständig in Benzol und wurde in Methanol in Form weißer Fäden gefällt.

e) 100 mg Diacetat, 0.07 ccm Styrol, 0.03 ccm Divinylbenzol und 1 mg ABN wurden mit 0.2 ccm n-Butanol 50 Stdn. bei 100° polymerisiert. Das Polymerisat wurde im Soxhlet mit Methanol extrahiert. Es resultierte nach dem Trocknen ein farbloses, bröckliges Produkt, das ein Cyclohexan-Aufnahmevermögen von 0.61 ccm/g besaß (Schwammstruktur).

Die Polymeren wurden IR-spektroskopisch geprüft; sie zeigten nicht mehr die für das Diacetat charakteristischen CH-Wagging-Schwingungen bei 982 und 939/cm.

Derivate des 2.3-Dimethyl-5-vinyl- α -naphthohydrochinons: Das *Diacetat*, *Dibenzoat* und der *Dimethyläther* wurden in ca. 20-proz. Lösungen mit 1–2 Mol-% *Dibenzoylperoxid* und auch *ABN* in Benzol, Toluol, n-Butanol, Butylacetat und DMF 48 Stdn. auf 80° erwärmt. In allen Fällen waren die Lösungen völlig klar geblieben und mit Methanol entstanden keine Fällungen.

Für ionische Polymerisationsversuche wurden je 100 mg der Derivate in 0.4 ccm trockenem Methylenchlorid gelöst, die Lösungen auf –13° abgekühlt und mit je einem Tropfen *Bor-trifluorid-Ätherat* 24 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Die blavioletten Lösungen wurden in je 15 ccm Methanol eingetropt. Nur beim Dimethyläther ließen sich 40 mg eines farblosen Polymeren isolieren.

2.3-Epoxy-1.4-dioxo-2.3-dimethyl-5-vinyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (10): 100 mg **10** wurden mit 1 mg *ABN* in 0.1 ccm DMF 24 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Eingießen in 10 ccm Methanol ließen sich 82 mg eines farblosen Polymeren isolieren. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1995, keine Banden bei 1625, 994, 917/cm mehr.

Das Polymere wurde mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm 90-proz. Essigsäure 3 Stdn. auf 100° erwärmt, wobei sich die Lösung durch Jodabscheidung tiefviolett färbte. Das zweimal aus DMF mit Methanol umgefällte hellgelbe Polymere zeigte nun im IR-Spektrum neben der Carbonylbande des Dions (1695/cm) auch eine starke Chinoncarbonylbande (1660/cm). Eine quantitative Überführung in das Chinon war am Polymeren nicht zu erreichen.

Versuche, **10** ionisch zu polymerisieren, verliefen ohne Erfolg.

[355/66]