

Winfried Storck und Georg Manecke

Synthese und Reaktionen des 1.4-Diacetoxy-2-vinyl-naphthalins

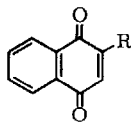
Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 8. Mai 1969)

Das leicht polymerisierbare 1.4-Diacetoxy-2-vinyl-naphthalin (**6**) wird dargestellt. Seine Verseifung mit nachfolgender Oxydation ergibt nicht 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4), sondern es bilden sich Dimerisierungsprodukte, deren Struktur geklärt werden konnte (**8–10**).

Der Aufbau einheitlicher Oxydations-Reduktions-Polymerer mit kovalent fixiertem Naphthochinon erfolgt am einfachsten durch Polymerisation vinylierter Naphthochinone. Wir haben bereits über derartige Verbindungen berichtet¹⁾, jedoch war ihr Polymerisationsvermögen in fast allen Fällen ungenügend. Da die Pyrolyse des 2-[1-Acetoxy-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**1**) zu 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4) (**2**) mißlang¹⁾, versuchten wir, unser Ziel auf dem Umweg über Derivate des Naphthohydrochinons zu erreichen.

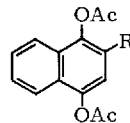
Die reduktive Acetylierung von 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) (**3**) ergab mit 94% Ausbeute 1.4-Diacetoxy-2-äthyl-naphthalin (**4**)²⁾. Mit *N*-Brom-succinimid konnten hieraus 91% 1.4-Diacetoxy-2-[1-brom-äthyl]-naphthalin (**5**) erhalten werden, dessen Struktur durch das NMR-Spektrum gesichert ist. Die Abspaltung von Bromwasserstoff zu 1.4-Diacetoxy-2-vinyl-naphthalin (**6**) sollte leicht möglich sein. Beim Erhitzen mit Äthyldiisopropylamin (*Hünig*-Base) in Xylol oder Dimethylformamid auf 130 bis



1: R = CH(OAc)-CH₃

2: R = CH=CH₂

3: R = C₂H₅



4: R = C₂H₅

5: R = CHBr-CH₃

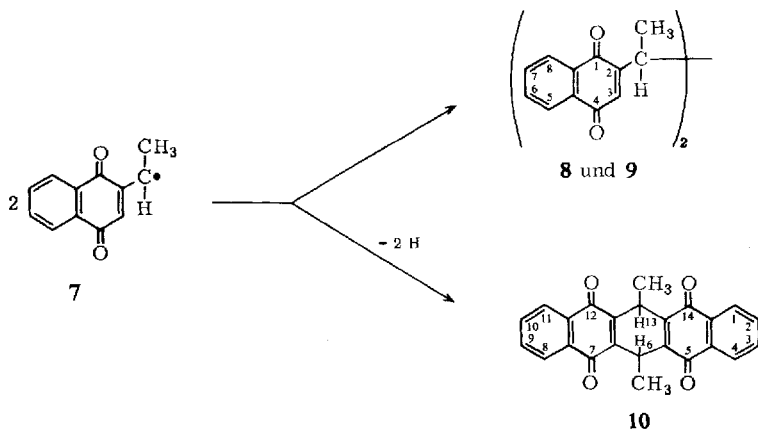
6: R = CH=CH₂

135° erfolgte zwar ein geringer Umsatz, der aber trotz Zusatz von Polymerisationsinhibitoren fast ausschließlich zu Polymeren führte. Bei der erfolgreichen Anwendung von 2.6-Lutidin als Lösungsmittel sowie schwer quartärisierbarer Base schwanken die Ausbeuten an **6** infolge nicht kontrollierbarer Nebenreaktionen, insbesondere der Bildung von Polymeren. **6** polymerisiert radikalisch in Lösung äußerst leicht mit einem Umsatz von mehr als 90% und gibt mit Styrol und Divinylbenzol Copolymerisate.

¹⁾ G. Manecke, G. Ramlow und W. Storck, Chem. Ber. 100, 836 (1967).

²⁾ L. F. Fieser, W. P. Campbell, E. M. Fry und M. D. Gates, jr., J. Amer. chem. Soc. 61, 3216 (1939).

Die saure Verseifung von **6** in siedendem Methanol mit konz. Salzsäure führte zur Zerstörung der Substanz. Im Gegensatz zu Diacetoxy-vinyl-benzolen³⁾ wurde hierbei die Seitenkette nur in untergeordnetem Maße als Acetaldehyd eliminiert. Nach Hydrolyse von **6** mit Kaliumhydroxid in Methanol/Dioxan unter Stickstoff mit etwas Natrium-borant bei 60°, Ansäuern und Oxydation mit Fe³⁺ bzw. Cr⁶⁺ erhielt man eine braune, teilweise harzige Fällung; hieraus konnte kein 2-Vinyl-naphthochinon (**2**) isoliert werden, auch nicht durch Sublimation. Das Hauptprodukt war eine amorphe, offenbar polymere Masse (ca. 60%). Daneben wurden in annähernd gleichen Mengen zwei isomere 2,3-Bis-[naphthochinon-(1,4)-yl-(2)]-butane (**8** bzw. **9**) (*meso*- bzw. *racem*-Form) erhalten. Ihre NMR-Spektren besitzen X₃AA'X'₃-Charakter, wie ihn beispielsweise das 2,3-Dichlor-butan zeigt⁴⁾. Eine Zuordnung von **8** und **9** zu den beiden geometrischen Strukturen ist bisher noch nicht möglich. Eine dritte Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 304° besitzt mit großer Sicherheit die Konstitution **10** (Massenspektrum C₂₄H₁₆O₄). Sie ist zufolge ihres IR- sowie Massenspektrums identisch mit der von Thomson⁵⁾ aus Naphthochinon und Acetaldehyd mittels Chlorwasserstoff in Eisessig erhaltenen Verbindung. Die Verbindungen **8**–**10** entstehen vielleicht bei der Oxydation von 2-Vinyl-naphthohydrochinon über das Radikal **7**, das sofort dimerisiert:



Die Oxydation zum gesuchten Vinylchinon **2** scheint zwar zu erfolgen, doch offenbar reagiert **2** sehr schnell bei Raumtemperatur unter Selbstkondensation weiter; es konnte auch mit Tetracyanäthylen nicht abgefangen werden. Entsprechend wurde bisher nur Vinyl-benzohydrochinon⁶⁾, nicht aber Vinyl-benzochinon beschrieben.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 237, die NMR-Spektren mit einem Varian A60A bei ca. 38° in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren mit dem Gerät Varian M66 bei 170° (Direkteinlaß) und 70 eV gewonnen.

³⁾ G. Manecke und G. Bourwig, Chem. Ber. **98**, 3097 (1965).

⁴⁾ A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Amer. chem. Soc. **84**, 743 (1962).

⁵⁾ R. H. Thomson, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1196.

⁶⁾ I. H. Updegraff und H. G. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. **71**, 407 (1949).

*1,4-Diacetoxy-2-äthyl-naphthalin (4)*²⁾: In einem mit Rührer und Innenthermometer ausgerüsteten Dreihalskolben wurden 700 ccm *Acetanhydrid* auf $\leq 5^\circ$ abgekühlt. Nach Zufügen von 0.75 ccm trockenem *Triäthylamin* wurde bei gutem Rühren und unter Eiskühlung abwechselnd in kleinen Portionen insges. 93.1 g (0.5 Mol) *2-Äthyl-naphthochinon-(1,4)* (3) und 90 g *Zinkstaub* so hinzugefügt, daß die Innentemp. 10° nicht überschritt. Anschließend gab man nochmals 0.75 ccm *Triäthylamin* und weitere 10 g *Zinkstaub* hinzu, erwärmte 30 Min. auf $80-90^\circ$ und dekantierte sogleich vom *Zink/Zinkacetat*. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer i. Vak. auf $1/4$ ihres Volumens eingeeengt, mit 15 ccm *Essigsäure* versetzt und in die 10fache Menge 40° warmen Wassers gerührt. Der *Zink/Zinkacetat*-Rückstand wurde mit 40 ccm *Essigsäure* versetzt und in das 10fache Volumen Wasser gerührt. Die über CaCl_2 und NaOH i. Vak. scharf getrockneten Fällungen wurden mit *Benzin* (Sdp. $90-100^\circ$) extrahiert. Nach Einengen erhielt man 95.5 g **4** mit Schmp. $104-105^\circ$, aus der Mutterlauge weitere 32.5 g mit Schmp. $103-104^\circ$, zusammen 128.0 g (93.9%) (Lit.-Schmp.²⁾ $104-105^\circ$).

NMR: $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.42 (s, 3 H, CH_3CO), 2.44 (s, 3 H, CH_3CO), 2.70 (q, $J = 7.6$ Hz, 2 H, CH_2, CH_3), 7.23 (s, 1 arom. H an C-3), 7.3–8.0 ppm (m, 4 arom. H).

1,4-Diacetoxy-2-[1-brom-äthyl]-naphthalin (5): 108.8 g (0.40 Mol) trockenes **4** und 74.5 g *N-Brom-succinimid* wurden in 400 ccm absol. CCl_4 unter Feuchtigkeitsausschluß im Wasserbad zum Sieden erhitzt und hierauf mit 0.5 g *Azobisisobuttersäurenitril* (AIBN) in wenig trockenem CHCl_3 versetzt. Nach 15 Min. wurden weitere 0.25 g AIBN zugegeben. Nach weiteren 15 Min. war die Reaktion beendet. Es wurde heiß filtriert und das Succinimid mehrfach mit heißem CCl_4 gewaschen. Sofort engte man im Vakuum-Rotationsverdampfer stark ein und erhielt eine erste Fraktion von 119.0 g. Aus der Mutterlauge waren nach Klären mit Aktivkohle zwei weitere Fraktionen von zusammen 9.3 g zu gewinnen; Gesamtausb. 128.3 g (91.4%) farblose Kristalle, Schmp. $133-136^\circ$ (leichte Zers.). Nach mehrfacher Umkristallisation aus CCl_4 /Hexan Schmp. 144° , nach weiterem Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser konstant $145-146^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ (351.2) Ber. C 54.72 H 4.31 Br 22.75 Gef. C 55.08 H 4.55 Br 22.82

NMR: $\delta = 2.05$ (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3CHBr), 2.47 (s, 3H, CH_3CO), 2.53 (s, 3H, CH_3CO), 5.44 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H, CHBr), 7.3–8.0 ppm (m, 5 arom. H).

1,4-Diacetoxy-2-vinyl-naphthalin (6): In einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgerüsteten Dreihalskolben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 300 ccm trockenes *2,6-Lutidin* auf 75° erwärmt und darin 105.3 g (0.30 Mol) **5** (Schmp. $>135^\circ$) und 1.5 g *4-tert.-Butyl-brenzcatechin* gelöst. Rasch erwärmte man zum Sieden; nach ca. 15 Min. begann die Abscheidung von Lutidinhydrobromid. Nach 90 Min. Sieden kühlte man auf ca. 50° ab, setzte unter kräftigem Rühren allmählich 450 ccm Wasser zu und brachte durch gutes Kühlen zur Kristallisation. Hierauf gab man weitere 1050 ccm Eiswasser hinzu, saugte nach $1/2$ Stdc. scharf ab, wusch mit Lutidin/Wasser (1 : 5) sowie Wasser und erhielt nach Trocknen bei 30° i. Vak. über konz. Schwefelsäure 78.4 g hellbraunes Rohprodukt (97%) mit Schmp. $125-133^\circ$; die Reinheit hängt entscheidend von der Qualität des eingesetzten **5** sowie davon ab, ob eine Polymerisation während der Reaktion unterdrückt werden konnte. Ist der polymere Anteil sehr hoch, läßt sich **6** kaum mehr abtrennen.

Durch mehrfache Umkristallisation aus *Benzol*/Cyclohexan (4 : 6) mit Aktivkohle erhielt man 29.1 g **6** mit Schmp. $140-142^\circ$ und 17.3 g mit Schmp. $138-140^\circ$; Gesamtausb. 43.1%. Aus *Benzol* wurde eine farblose Analysenprobe mit Schmp. $141-142^\circ$ erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 71.34 H 5.39

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}\text{-Ester})$ 1756, $\nu(\text{C}=\text{C}$ konjugiert) 1627, $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 990, 937 und $924/\text{cm}$.

NMR: $\delta = 2.44$ (s, 3H, CH₃CO), 2.47 (s, 3H, CH₃CO), 5.45 (dd, $J = 10.9$ bzw. 1.1 Hz, 1H, RCH=CH₂), 5.83 (dd, $J = 17.6$ bzw. 1.1 Hz, 1H, RCH=CH₂), 6.89 (dd, $J = 17.6$ bzw. 10.9 Hz, 1H, RHC=CH₂), 7.35–8.0 ppm (m, 5 arom. H).

Verseifung von 1,4-Diacetoxy-2-vinyl-naphthalin (6)

1) *Sauer*: Unter den von *Manecke* und *Bourwieg*³⁾ angegebenen Bedingungen wurden 400.2 mg **6** in 20 ccm Methanol p.a. und 5 ccm konz. Salzsäure p.a. 2 Stdn. im schwachen N₂-Strom erhitzt und der entstehende Acetaldehyd in 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung absorbiert; es wurden 7.5 mg Hydrazon erhalten (2.3%).

2) *Alkalisches*: 2.70 g (10 mMol) **6** wurden bei 60° unter Reinststickstoff und magnetischem Rühren in 35 ccm Methanol und 5 ccm Dioxan gelöst. Beim Zutropfen von 1.35 g Kaliumhydroxid in 10 ccm Methanol, dem einige Körnchen Natriumborant zugesetzt waren, entstand eine braunrote Lösung. Nach 4 Stdn. wurde mit Eis abgekühlt, mit 10 ccm Eisessig angesäuert und in einem Guß 2 g Chrom(VI)-oxid in wenig 90proz. Essigsäure hinzugefügt, 1 Min. gerührt und in 800 ccm Eiswasser eingerührt. Der gelbe Niederschlag wurde scharf abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und über P₂O₅ i. Vak. im Dunkeln getrocknet; Ausb. 1.72 g gelbbraunes Pulver mit schwachem Chinongeruch. (Die Verwendung von Fe³⁺ als Oxydationsmittel führte zu schwer aufarbeitbaren, violetten Harzen.) Dieses Produkt wurde mit je 250 ccm Cyclohexan drei Mal kurz extrahiert (Extraktionsrückstand = a), siehe unten) und die filtrierten Extrakte im Vakuumrotationsverdampfer schonend zur Trockne gebracht (b).

a) 6.13-Dimethyl-5.6.7.12.13.14-hexahydro-pentacen-tetraon-(5.7.12.14) (**10**): Die erheblichen Rückstände wurden in siedendem Eisessig aufgenommen. Nach dem Abkühlen kristallisierten ca. 50 mg gelbe Nadeln, die nach abermaliger Kristallisation aus Eisessig bei 304° unter Zers. schmolzen. IR- und Massenspektrum sowie Schmp. stimmten überein mit den Daten der Verbindung, die nach *Thomson*⁵⁾ aus Naphthochinon und Acetaldehyd erhalten wurde.

C₂₄H₁₆O₄ (368.4) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.08 H 4.49

MS: M⁺ *m/e* 368, starker Peak bei 353 (M–15).

b) 2.3-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butane **8** bzw. **9**: Der Abdampfückstand b) wurde aus wenig Aceton umkristallisiert. Man erhielt 0.30 g gelbe Kristalle, die aus Eisessig, Aceton und noch einmal aus Eisessig umkristallisiert wurden: 0.11 g **8** mit Zers.-P. 229–231°.

C₂₄H₁₈O₄ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 78.10 H 4.70

NMR: $\delta = 1.18$ (m, 6H, CH₃), 3.57 (m, 2H, >CH–CH), 6.77 (s, 2H, olefin. H an C-3 und C-3'), 7.5–8.2 ppm (m, 8 arom. H).

Die erste acetonische Mutterlauge schied nach starkem Einengen 0.35 g einer gelben Substanz ab. Aus Methanol feine, gelbe Nadeln, **9**, die bei 155–157° unter teilweisem Aufschmelzen ihre Kristallform ändern und dann scharf bei 175–176° schmelzen.

C₂₄H₁₈O₄ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 78.10 H 5.00

NMR: $\delta = 1.28$ (m, 6H, CH₃), 3.52 (m, 2H, >CH–CH), 6.73 (s, 2H, olefin. H an C-3 und C-3'), 7.5–8.2 ppm (m, 8 arom. H).

Polymerisationen: Die Durchführung der Umsetzungen erfolgte, wie bereits beschrieben¹⁾.

a) 406 mg (1.5 mMol) **6** waren mit 2.55 mg (15 μ Mol) Azobisisobuttersäurenitril in 1 ccm trockenem Benzol nach 31 Stdn. bei 80° milchig erstarrt. Nach Umfällen aus 8 ccm warmem Benzol in 150 ccm Methanol Ausb. 380.6 mg (93.8%). Das Produkt beginnt bei 255° zu sintern.

IR: Im Spektrum fehlen die Banden 1627, 989, 937 und 924/cm.

b) 403 mg (1.5 mMol) **6**, 157 mg (1.5 mMol) *Styrol* und 7.4 mg (31 μ Mol) *Benzoylperoxid* wurden in 1 ccm trockenem Benzol 48 Stdn. bei 80° polymerisiert. Das trübe Gel wurde in 5 ccm Benzol gelöst und in 75 ccm Methanol gefällt. Ausb. 525.8 mg (94.0%). Das Produkt beginnt bei 220° zu sintern.

c) 406 mg (1.5 mMol) **6**, 125 mg (1.2 mMol) *Styrol* und 49.3 mg (0.3 mMol) 50proz. *Divinylbenzol* (techn.) wurden in 1 ccm Benzol mit 7.4 mg (31 μ Mol) *Benzoylperoxid* 48 Stdn. bei 80° polymerisiert. Das klare, gelartige Polymere wurde 12 Stdn. mit Aceton im Soxhlet extrahiert; Ausb. 0.58 g (100%).

[186/69]