

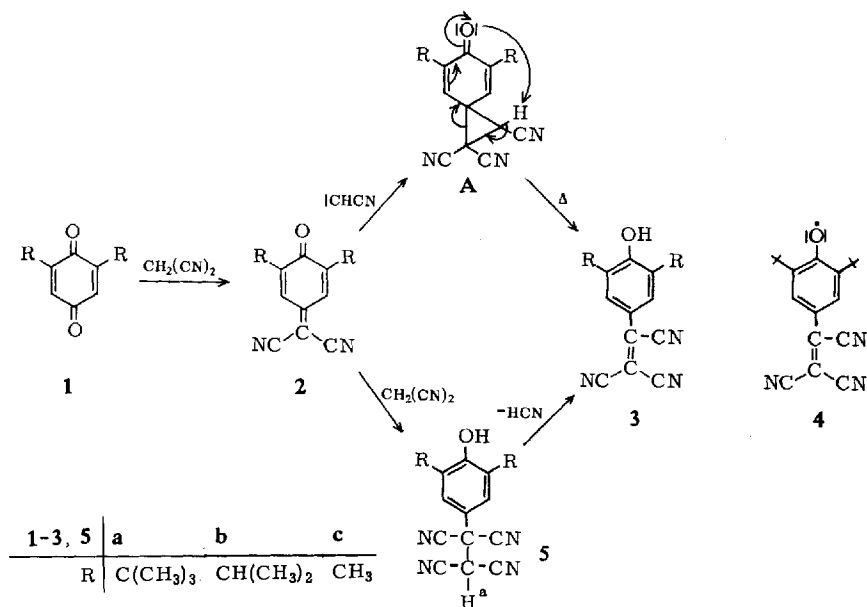
Anton Rieker

Notiz zur direkten Olefinierung von *p*-Chinonen mit Malodinitril¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. September 1969)

2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (**1a**) reagiert mit überschüssigem Malodinitril in Äthanol bei Gegenwart von Piperidin zu einer gelben, kristallinen Verbindung vom Schmp. 205° (Ausb. 80%), die zunächst als Chinonmethid **2a** (C₁₇H₂₀N₂O) angesehen wurde²⁾. Analyse und Massenspektrum fordern dagegen die Summenformel C₁₉H₂₁N₃O.



Im IR-Spektrum der Verbindung beobachtet man zudem statt der chinoiden Banden bei 6 μ eine OH-Schwingung bei 2.75 μ . Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt ebenfalls Signale für eine OH-Gruppe bei τ 3.73 sowie für zwei aromatische Protonen bei τ 2.00 und 18 tert.-Butyl-Protonen bei τ 8.52. Damit muß ein in 4-Stellung substituiertes 2,6-Di-tert.-butylphenol vorliegen. Dem Substituenten kommt folglich die Summenformel C₅N₃ zu, er enthält offenbar 3 CN-Gruppen (IR-Spektrum). Somit verbleibt nur noch die Formel **3a** für das Reaktionsprodukt³⁾. In der Tat ist es identisch mit einer von *Smith*⁵⁾ auf anderem Wege

¹⁾ Zur Kenntnis des chinoiden Zustandes, XVII; XVI. Mittel.: *J. Heiss, K.-P. Zeller* und *A. Rieker*, *Organic Mass Spectrometry*, im Druck.

²⁾ Über Reaktionen von Chinonen mit Malodinitril, die zu Ringschlüssen führen vgl. z. B. *H. Junek, H. Sterk* und *B. Hornischer*, *Mh. Chem.* **99**, 2359 (1968).

³⁾ Die Synthese von **3a** aus **1a** wurde erstmals aufgeführt bei *A. Rieker*, Habilitationsschrift, Univ. Tübingen 1967. Inzwischen beschrieben *Bestmann* et al.⁴⁾ als ähnlich verlaufende Reaktion die doppelte Addition von Yliden an *p*-Chinone.

⁴⁾ *H. J. Bestmann* und *H. J. Lang*, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 2101.

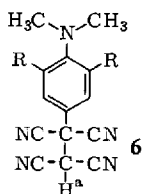
⁵⁾ *B. Smith* und *U. Persmark*, *Acta chem. scand.* **17**, 651 (1963).

hergestellten Substanz dieser Konstitution. Bei der Dehydrierung bildet **3a** ein rotes Aroxyl **4**, dessen ESR-Spektrum (9 Komponenten) eine Wechselwirkung des freien Elektrons mit den je untereinander gleichwertigen *meta*-Ringprotonen ($a_H \sim 1.8$ Gauß) und Stickstoffatomen der β -Cyan-Gruppen ($a_N \sim 0.8$ Gauß) erkennen läßt.

Analog zu **3a** erhält man aus 2,6-Diisopropyl- (**1b**) bzw. 2,6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (**1c**) die Tricyanstyrole **3b** und **3c**, wobei die Ausbeuten in dieser Reihenfolge absinken. Beim 2-Methyl-benzochinon-(1.4) kann die Bildung von **3** noch nachgewiesen werden, während man dieses beim unsubstituierten *p*-Benzochinon oder Menadion praktisch nicht mehr erhält²⁾.

Chinone der Art **1** und Malodinitril bilden die von uns gesuchten Chinonmethide **2** also nur intermediär. Führt man die Reaktion jedoch mit einem Überschuß an **1a** durch, dann gelingt es indes, nach langwieriger DS-Trennung an Kieselgel 5% des Chinonmethids **2a** (Schmp. 124–126°) zu isolieren. Mit weiterem Malodinitril wird **2a** unter den oben genannten Versuchsbedingungen in **3a** übergeführt⁶⁾. Damit dürften die Chinonmethide **2** echte Zwischenprodukte der Reaktion sein. Der Schritt von **2** nach **3** könnte sich über A (Carben-Mechanismusvollziehen. Beide Zwischenstufen dürften leicht in **3** übergehen: A durch Prototropie und mus: $\text{CH}_2(\text{CN})_2 + \text{Piperidin} \xrightarrow{-\text{HCN}} [\text{CHCN}]$ oder über **5** (1.6-Addition von Malodinitril) Valenzisomerisierung, **5** durch HCN-Eliminierung. Der letztgenannte Weg ist der wahrscheinlichere, da die Verbindungen **5**, die man auch direkt aus 2,6-Dialkyl-phenol und Tetracyanäthylen⁵⁾ erhält, beim Erhitzen in alkalischem Medium tatsächlich in die Phenole **3** fragmentieren⁵⁾.

Das NMR-Spektrum (CDCl_3) von **5a** zeigt 2 Signale bei τ 4.27 und 5.47, die dem aliphatischen Proton H^a bzw. dem Hydroxylproton zugeordnet werden können. Mit Trifluoressigsäure werden beide Protonen ausgetauscht. Doch zeigt der Vergleich mit dem Reaktionsprodukt aus Tetracyanäthylen und *N,N*-Dimethyl-anilin⁷⁾, das nach Rappoport et al.⁸⁾ Struktur **6** (τ_{H^a} 5.57) besitzt, daß das Signal bei τ 5.47 dem aliphatischen Proton H^a zugeordnet werden sollte.



Die Möglichkeit, daß die Chinone **1** Malodinitril erst zum Tetracyanäthylen dehydrieren und daß dieses mit gebildetem Hydrochinon oder mit restlichem Chinon dann **3** ergibt, kann durch gesonderte Versuche ausgeschlossen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Sachmittel.

Beschreibung der Versuche

2,6-Dialkyl-4-tricyanvinyl-phenole (**3**)

a) *Allgemeine Vorschrift*: Zu 7.35 mMol 2,6-Dialkyl-benzochinon-(1.4) (**1**) in 30 ccm Äthanol fügt man 5–10 Tropfen Piperidin und erhitzt auf 70°. Innerhalb von 15 Min. werden unter Rühren 1.6 g (24 mMol) Malodinitril in 30 ccm Äthanol zugetropft. Anschließend erwärmt man 3 Stdn. zum schwachen Sieden, läßt noch ca. 12 Stdn. bei 20° stehen

⁶⁾ Vgl. hierzu auch H. H. Takimoto, G. C. Denault und L. Krbechek, J. org. Chemistry **29**, 1899 (1964).

⁷⁾ P. G. Farrell, J. Newton und R. F. M. White, J. chem. Soc. [London] **B** 1967, 637.

⁸⁾ Z. Rappoport und E. Shohamy, J. chem. Soc. [London] **B** 1969, 77.

und säuert mit HCl an (Farbumschlag Rotviolett → Gelb). Diese Operation führe man unter einem gut ziehenden Abzug aus, da Blausäure frei wird! Schließlich fällt man mit Wasser alles Reaktionsprodukt aus. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen aus Benzol/Petroläther oder Eisessig/Wasser umkristallisiert. Folgende Phenole **3** wurden so erhalten:

3a: 80%; Schmp. 204–208°⁹⁾ (204–205°¹⁰⁾, M⁺ 307.

3b: 70%; Schmp. 166–170°, aus Benzol/Petroläther, (167–168°¹⁰⁾, M⁺ 279.

3c: 55%; Schmp. 179–180°, nach DS-Chromatographie, (180°¹⁰⁾, M⁺ 223.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Chinone **1** und sind für direkt ausgefällte Verbindungen angegeben. Durch Ausschütteln der wäbr. Phase mit Äther kann weiteres, unreines **3** gewonnen werden. Besonders reine Präparate erhält man durch DS-Chromatographie an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) in Benzol/Petroläther/Aceton (1:4:1).

Alle Zeitangaben können bis zur Hälfte verkürzt und die Menge an Malodinitril auf 2 Äquiv. verringert werden, ohne daß die Ausbeuten wesentlich sinken. Für **3a** empfiehlt es sich auch, nur 1/3 der angegebenen Menge Äthanol zu verwenden und das Phenol nach Zugabe von wenig CCl₄ direkt auszukristallisieren (84% Ausb.). Alle Phenole **3** erzeugen mit Alkalien, z. B. auf der Haut, intensiv rotviolette Farben.

b) **3a** entsteht analog zu a) auch bei Verwendung von **2a** anstelle von **1a**: 50% Ausb., Schmp. 193–199° (nach 2facher DS-Chromatographie, s. oben). Die mäßige Ausb. dürfte auf starke Verluste infolge geringer Substanzmengen (0.2 mMol) **2a** zurückzuführen sein.

4-Oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dicyanmethylen-cyclohexadien-(2.5) (**2a**): Führt man die Reaktion wie unter a) beschrieben, jedoch mit 4.4 g (20 mMol) **1a** und 0.4 g (6 mMol) Malodinitril durch, dann erhält man 4.4 g eines Gemisches vom Schmp. 52–56°. Davon werden 2.2 g an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) in Benzol/Petroläther (3:4) mehrfach DS-chromatographiert: 150 mg (5.6%) **2a** vom Schmp. 124–126°.

IR (KBr): CN 2217/cm, Chinonmethid 1645 bzw. 1628/cm.

NMR (CS₂): =CH τ 2.7, C(CH₃)₃ τ 8.68; M⁺ 268.

C₁₇H₂₀N₂O (268.3) Ber. C 76.08 H 7.52 N 10.44 Gef. C 75.89 H 7.67 N 10.46

2.6-Di-tert.-butyl-4-tetracyanäthyl-phenol (**5a**) wurde nach l. c.⁵⁾ bereitet.

⁹⁾ In einem Fall wurde 210–211° bestimmt.

¹⁰⁾ Schmp. der von uns nach l. c.⁵⁾ aus 2.6-Dialkyl-phenol und Tetracyanäthyl-phenol bereiteten Vergleichsprobe. [360/69]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Fernsprecher (06201) 36 35

Fernschreiber 465516 vchw d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 330. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. – (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. – Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. II.