

## 99. Eine neue Synthese von substituierten Arylchinonen mittels elektrophiler Substitution von Phenolen, Phenoläthern, ar. Aminen und ar. Kohlenwasserstoffen durch negativ substituierte 1,4-Benzochinone

von P. Kuser<sup>1)</sup>, M. Inderbitzin<sup>2)</sup>, J. Brauchli<sup>3)</sup> und C. H. Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(9. III. 71)

*Zusammenfassung.* Acetylbenzochinon und Methoxycarbonylbenzochinon lassen sich in säurekatalysierter Reaktion und unter milden Bedingungen mit Phenolen, Phenoläthern, Dimethylanilin, Alkylbenzolen, Methoxybenzoesäureestern und Hydroxybenzoesäureestern zu Biphenylhydrochinonen und -chinonen kondensieren, deren Strukturen durch Spektren und, wenn nötig, durch oxydativen Abbau gesichert wurden. Die Substitutionsorte entsprechen weitgehend denjenigen einer *Friedel-Crafts*'schen Acylierungsreaktion.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass 2-Acetyl-1,4-benzochinon (Ia) und 2-Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon (Ib) leicht mit Phenolen, Phenoläthern, ar. Aminen und ar. Kohlenwasserstoffen in säurekatalysierter Reaktion unter C-C-Verknüpfung zu reagieren vermögen. Es entstehen dabei, je nach Löslichkeit der Produkte oder Lage der Redoxpotentiale, die Arylbenzohydrochinone III oder die Arylchinone IV (s. Formelschema 1) neben 2-Acetylbenzohydrochinon. Zur Beschleunigung der Reaktion verwendeten wir meist Zusätze von Essigsäure, Ameisensäure oder Trifluoressigsäure; in einigen wenigen Fällen auch einfach Kieselgel. Gearbeitet wurde mit wenigen Ausnahmen bei Zimmertemperatur. Zur Isolierung reiner Produkte war Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  notwendig. Im übrigen ist die Durchführung der Reaktion denkbar einfach.

Alle neu hergestellten Hydrochinone III und die Chinone IV kristallisierten gut.

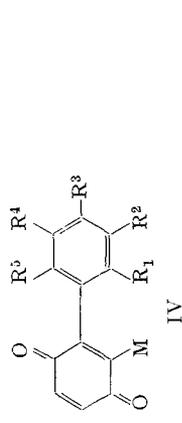
**a) Orcin, Kresol, Anisol und Dimethylanilin** (*P. K. & C.H.E.*) (Formelschema 1). *Orcin* (II-3) und *Orcindimethyläther* (II-4) reagierten mit Acetylbenzochinon (Ia) in Eisessig oder Ameisensäure zu den gelben Hydrochinonen III-3 (47%) und III-4 (50%), die anschliessend zu den entsprechenden, rotgefärbten Chinonen IV-3 und IV-4 oxydiert wurden. Die Substitutionsstelle bleibt bei beiden Ausgangsmaterialien, wie sich aus Methylierungsversuchen ergab, dieselbe; denn milde Methylierung mit Diazomethan führte III-3 in III-4 über, und energische Methylierung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{J}$  gab sowohl aus III-3 als auch aus III-4 denselben Tetramethyläther III-5. Somit übt die freie phenolische Hydroxylgruppe keinen besonderen Einfluss auf den Substitutionsort aus, wie es an und für sich, z. B. durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Elektrophil und Substrat, denkbar wäre.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von *Peter Kuser*, Univ. Zürich 1967; Adresse: *Sandoz AG*, Basel.

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarbeit von *Marianne Inderbitzin*, Univ. Zürich 1968; Adresse: Frau *M. Hug-Inderbitzin*, *Givaudan-Esrolko*, Dübendorf/ZH.

<sup>3)</sup> Aus der geplanten Diplomarbeit von *Julia Brauchli-Theotoki*, Univ. Zürich 1971.

Formelschema 1



- Ia, M=COCH<sub>3</sub>
- Ib, M=COOCH<sub>3</sub>
- II-1: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>
- II-2: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- II-3: R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=OH
- II-4: R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=OCH<sub>3</sub>
- II-6: R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=H, R<sup>4</sup>=OH
- II-7: R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>4</sup>=OCH<sub>3</sub>
- II-10: R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=OH
- II-18: R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=OCH<sub>3</sub>
- II-19: R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H
- II-20: R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>5</sup>=H
- II-21: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=H
- II-22: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=CH<sub>3</sub>
- II-24: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- II-25: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>4</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- II-26: R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>4</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- II-27: R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>4</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- II-28: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- II-30: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>
- II-31: R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=OH, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>5</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- III-3: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=OH
- III-4: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-5: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>
- III-7: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-8: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-9: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-10: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-11: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=CH<sub>3</sub>
- III-12: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-13: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OH
- III-14: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-15: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- III-21: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=CH<sub>3</sub>
- III-22: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=R<sup>7</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>
- IV-1: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-2: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- IV-3: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=OH
- IV-4: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>6</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-6: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OH
- IV-7: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-10: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-11: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup>=CH<sub>3</sub>
- IV-13: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=OH
- IV-14: M=COCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-16: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H
- IV-17: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-18: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-19: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H
- IV-20: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H
- IV-21: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H
- IV-22: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>
- IV-24: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H, R<sup>2</sup>=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-25: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- IV-26: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>5</sup>=H, R<sup>4</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- IV-27: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=COOCH<sub>3</sub>
- IV-28: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=H
- IV-29: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>2</sup>=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=OCH<sub>3</sub>
- IV-30: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>
- IV-31: M=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=OH, R<sup>2</sup>=COOCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=R<sup>5</sup>=H

An welcher Stelle die Substitution eingetreten war, konnte hingegen nicht ohne weiteres vorausgesagt werden.

Nach zahlreichen Literaturangaben werden Orcin und andere 5-Alkylresorcine elektrophil bevorzugt in *o*-Stellung zur Methylgruppe substituiert [1]; es gibt aber auch einige Beispiele für die *p*-Substitution; vgl. [2]. Im vorliegenden Fall konnte auf die eingetretene *o*-Substitution<sup>4)</sup> mit Hilfe der NMR.-Spektren wie folgt geschlossen werden:

Die Biphenyle III-3, III-4, IV-3 und IV-4 sind, wie sich aus der vollständigen Substitution der *o, o'*-Stellungen ergibt und wie in einer nachfolgenden Arbeit bewiesen werden wird [3], chiral. Durch die gegenseitige Verdrehung der beiden Phenylkerne geraten die *o*-ständigen Methylgruppen in den abschirmenden Bereich der  $\pi$ -Elektronen des distalen Ringes [4]. Ihre Resonanzpositionen sollten deshalb diamagnetisch verschoben sein. Tatsächlich beobachtet man bei allen dargestellten Orcinyhydrochinonen eine deutliche Verschiebung der Methylsignale nach höherem Feld, z. B. von 2,22 ppm bei II-4 auf 1,93 bei III-3, oder 1,98 bei III-4 und 1,97 bei III-5<sup>5)</sup>. Analoge Beobachtungen können auch bei den *m*-Kresyl-derivaten gemacht werden (siehe später).

Ähnliche Schlüsse können auch aus den OH-Frequenzen im IR. gezogen werden: Die Verbindungen III-3 und IV-3 zeigen in verdünnter Lösung neben Banden von intramolekular gebundenen OH-Gruppen stets auch diejenige eines freien und somit 4'-ständigen Hydroxyls auf.

Bemerkenswert ist die selektive Methylierung von III-3 mittels Diazomethan zu III-4, wobei nur die Hydroxyle in 4', 6'-Stellung reagieren. Offenbar ist das Hydroxyl an C(6) durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur  $\pi$ -Wolke des basischeren Kerns stärker gebunden als das Hydroxyl an C(6').

*p*-Kresol (II-6) und *p*-Kresyl-methyl-äther (II-7) reagierten mit Acetylbenzochinon in Äther + SiO<sub>2</sub> bzw. in Äther + Trifluoressigsäure zu den roten Chinonen IV-6 und IV-7 (12% bzw. 35%<sup>6)</sup>).

Aus IV-7 wurde durch Reduktion das gelbe Hydrochinon III-7 und daraus durch Methylierung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/JCH<sub>3</sub> der farblose Trimethyläther III-9 bereitet. Als Nebenprodukt konnte dabei auch der Dimethyläther III-8 beobachtet werden, der eine nicht chelierte Acetyl-carbonylgruppe bei 1706 cm<sup>-1</sup> zeigt. In allen Verbindungen erscheint die *meta*-ständige (C(3'))-Methylgruppe monoton bei 2,25–2,30 ppm und zeigt gegenüber dem Ausgangsmaterial kaum eine Verschiebung.

Auch bei der Kondensation von *o*-Kresol (II-13) und *o*-Kresyl-methyl-äther (II-14) mit Ia in Äther-Trifluoressigsäure entstanden direkt die roten Chinone IV-13 (12%) und IV-14 (50%), aus denen durch Reduktion die gelben Hydrochinone III-13 und III-14 hergestellt wurden. Beide gingen bei der Methylierung in denselben, farblosen Trimethyläther III-15 über. Somit verläuft auch hier die Kondensation am Phenol und an dessen Äther gleichartig, nämlich *para* zur Sauerstofffunktion. Wäre sie *ortho*

4) Diese Angabe bezieht sich auf das isolierte Produkt. Es muss offengelassen werden, ob in Produkten in Mutterlaugen eventuell noch andere Substitutionstypen vorkommen.

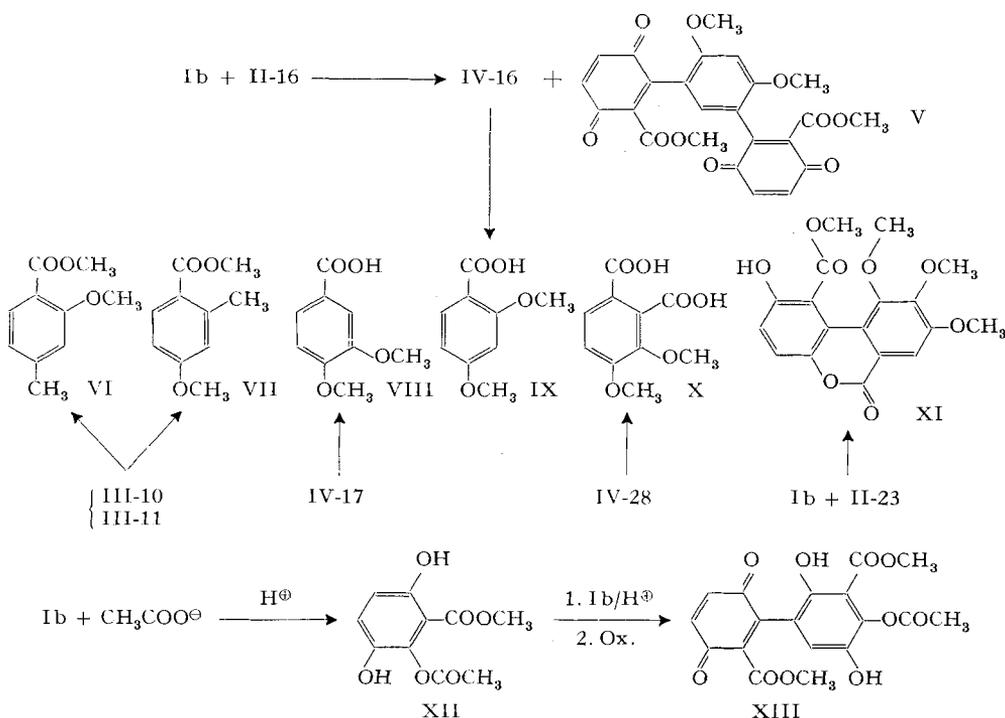
5) Auch bei den Chinonen IV-3 und IV-4 sind analoge diamagnetische Verschiebungen zu beobachten.

6) Ausbeutangaben beziehen sich stets auf eingesetztes Acetylbenzochinon bzw. Methoxycarbonylbenzochinon. Der Redoxprozess ist nirgends berücksichtigt.

zur Hydroxylfunktion eingetreten, müsste die Acetylcarbonylgruppe in IV-13 cheliert und damit etwas längerwellig verschoben sein, was aber nicht der Fall ist ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ). Die Resonanzpositionen der metaständigen Methylgruppen liegen konstant bei 2,2 ppm.

Bei der analogen Kondensation von Ia mit *m*-Kresyl-methyl-äther (II-11) entstand ein Gemisch von 2 strukturisomeren orangefarbenen Chinonen (37%), aus dem durch Reduktion das Hydrochinon und daraus durch Methylierung der Trimethyläther hergestellt wurden. Von den 3 in Betracht zu ziehenden Substitutionsmöglichkeiten (C(2) oder C(4) oder C(6) am *m*-Kresyl-methyl-äther) entfällt nach NMR.-Spektren C(2), da im Trimethyläther durch NMR.-Spektren und Doppelresonanzexperimente<sup>7)</sup> ein ABC-System nachgewiesen werden konnte, in dem eines und nur eines der AB-Protonen mit der Methylgruppe allylisch gekoppelt ist ( $J = \text{ca. } 1\text{ Hz}$ ). Somit muss die Methylgruppe ein *ortho*- oder ein *para*-Proton als Partner haben.

Formelschema 2



Oxydativer Abbau des Hydrochinons und Identifizierung der entstandenen Methylmethoxy-benzoesäuren durch Gas-Chromatographie der Methyl ester ergab (s. Formelschema 2) das Vorliegen von 2-Methyl-4-methoxy-benzoesäure-methylester (VII) und 4-Methyl-2-methoxy-benzoesäure-methylester (VI) im Verhältnis von 10:1. Folglich kommen den Hauptprodukten die Strukturen III-11, III-12, IV-11 und die

<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Prof. W. v. Philipsborn für die Ausführung dieser Experimente sowie für die Diskussion.

bei der Reaktion in geringerer Menge gebildeten Isomeren sind dementsprechend als III-10 und IV-10 zu formulieren.

Bei der milden Oxydation des Gemisches der Hydrochinone III-10 und III-11 erhält man die entsprechenden Chinone IV-10 und IV-11. Durch Umkristallisation auf dieser Stufe lassen sich die Isomeren verhältnismässig gut anreichern. Rein dargestellt wurde jedoch nur das Chinon IV-10 (Smp. 113°).

Die Isomeren III-10/III-11 und IV-10/IV-11 lassen sich auch NMR.-spektroskopisch unterscheiden, da das Signal der *o'*-ständigen Methylgruppe jeweils diamagnetisch verschoben ist (III-11: 2,13 und IV-11: 2,05 ppm), dasjenige der *p'*-ständigen jedoch bei tieferem Feld liegt (III-10: 2,45; IV-10: 2,35 ppm).

Die Reaktion mit *m*-Kresol (II-10) selbst verlief mit unbefriedigender Ausbeute. Das erhaltene rote Chinon zeigt laut IR.-Spektrum eine Chelierung zwischen Acetylgruppe und OH; somit muss letztere in C(2') stehen, und die Kondensation ist in diesem Fall *para* zur Methylgruppe (C(4) des *m*-Kresols) eingetreten.

Auch *Anisol* liess sich auf die beschriebene Art und Weise mit Acetylbenzochinon umsetzen. Nach oxydativer Aufarbeitung wurde das orangerote Chinon IV-1 (39%) erhalten.

Mit *N,N*-Dimethylanilin und Ia entstand in rascher Reaktion zuerst ein graues Hydrochinon, das aber schon bei der Aufarbeitung zum blauvioletten Chinon IV-2 oxydiert wurde.

**b) Alkoxybenzole und ar. Kohlenwasserstoffe** (*M. I. & C.H.E.*). – Alle in diesem Abschnitt zu besprechenden Reaktionen wurden mit Methoxycarbonylbenzochinon (Ib) durchgeführt und die entstandenen Gemische von Chinon und Hydrochinon vor der chromatographischen Auftrennung oxydativ aufgetrennt. Die Ausbeuten an Reinprodukten lagen um 40%<sup>6</sup>).

*Veratrol* wurde von Ib sehr leicht substituiert (s. Formelschema 1). Das erhaltene, rotviolette Chinon hat, wie sich aus dem NMR.-Spektrum ergab, Struktur IV-17. Zur Bestätigung wurde mit  $\text{KMnO}_4$  nach *Karrer et al.* [5] abgebaut, wobei 3,4-Dimethoxybenzoesäure isoliert wurde.

*Resorcindimethyläther* ergab 2 Chinone, nämlich die hellrote Verbindung IV-16 (36%) neben dem weinroten Doppelsubstitutionsprodukt V (6%) (Formelschema 2). Auch hier wurde zur Sicherstellung der Struktur von IV-16 oxydativ abgebaut und die 2,4-Dimethoxybenzoesäure gefasst. V zeigt im NMR.-Spektrum ein täuschend einfaches Bild, nämlich nur 4 Singlette (3,68, 6H = 2OCH<sub>3</sub>; 3,78, 6H = 2OCH<sub>3</sub>; 6,49, 1 ar. H; 6,83, 5H, 4 Chinon-H + 1 ar. H).

Aus *Hydrochinondimethyläther* und Ib bildete sich das schwärzlich-violette Chinon IV-18 (40%), aus *Phloroglucintrimethyläther* und *Pyrogalloltrimethyläther* analog die Chinone IV-19 (37%, rostrote Prismen) und IV-20 (38%, orangerote Plättchen). Beide Verbindungen zeigen erstmals in der ganzen besprochenen Reihe die Chinonprotonen als deutliches AB-System mit  $J_{AB} = 10\text{--}12$  Hz. Da im NMR.-Spektrum von IV-20 noch ein weiteres AB-System von Aromatenprotonen mit  $J_{AB} = 8,5\text{--}9$  Hz auftritt, ist seine Struktur gesichert.

Von ar. Kohlenwasserstoffen haben wir bisher nur *Pentamethylbenzol*, *Mesitylen* und *Toluol* zur Kondensation eingesetzt, wobei die zitronengelben Chinone IV-21 und IV-22 (52% bzw. 30%) und das orangerote Chinon IV-30 (50%) entstanden. Die Me-

thylgruppen in IV-21 geben Anlass zu 3 Singletten bei 2,07 (6H), 2,27 (3H) und 3,57 ppm (OCH<sub>3</sub>); das C-Methyl von IV-22 erscheint bei 2,37 ppm; IV-30 weist folgende Signale auf: 2,02 (6H), 2,18 (6H), 2,22 (3H), 3,57 (3H), 6,90 (2H), alles Singlette.

**c) Methoxybenzoesäureester II-23 bis II-28 (J. B.).** – Es war zu erwarten, dass Reaktionen, wie sie unter a) und b) beschrieben worden sind, mit Methoxybenzoesäureestern erschwert sein würden. Diese Erwartung hat sich in der Folge jedoch nur teilweise bestätigt, denn einzelne Substrate, an denen günstige Substitutionsmöglichkeiten gegeben sind, führten in annehmbaren Ausbeuten zu Biphenylchinonen. Verwendet wurde als Reagens wiederum Methoxycarbonylbenzochinon. Aufgearbeitet wurde auch hier mit einer Ausnahme stets oxydativ.

Mit *3,4,5-Trimethoxybenzoesäure-methylester* (II-23) entstand das farblose Lacton XI (41%) vom Ellagsäuretypus, mit *o-Methoxybenzoesäure-methylester* (II-24) das gelbe Chinon IV-24 (13%) mit der erwarteten Substitution *meta* zur Ester- und *para* zur Methoxy-funktion. Sehr unterschiedlich in bezug auf Ausbeuten verhielten sich die isomeren Dimethoxybenzoesäureester. Aus *2,6-Dimethoxybenzoesäure-methylester* (II-25) bildete sich das gelbe Chinon IV-25 (45%) mit der erwarteten Substitution am C(3) (AB-System der ar. Protonen mit  $J_{AB} = 8$  Hz) und aus *2,4-Dimethoxybenzoesäure-methylester* (II-26) das leuchtendrote Chinon IV-26 (65%) mit der ebenfalls vor auszusehenden Substitution in C(5) (Singlette der beiden ar. Protonen bei 6,48 und 7,72 ppm). Mit *2,3-Dimethoxybenzoesäure-methylester* (II-28) hingegen entstand ein Gemisch zweier Verbindungen, nämlich das gelbe Chinon IV-28 (7%) und das orangefarbene Chinon IV-29 (6%). Die NMR.-spektroskopische Strukturzuordnung auf Grund der Koppelungskonstanten der ar. Protonen ( $J_{AB} = 10$  Hz in IV-28, bzw.  $J_{AB} = 3$  Hz in IV-29) wurde durch milden Permanganatabbau an IV-28 bestätigt, wobei Hemipinsäure (X) isoliert wurde. Dieser Substitutionstypus, nämlich entweder an C(6) oder an C(5) der 2,3-Dimethoxybenzoesäure konnte nicht ohne weiteres vorausgesehen werden. Nahezu negativ verliefen Substitutionsversuche an *3,4-Dimethoxybenzoesäure-methylester* (II-27); unter speziellen Bedingungen (siehe exp. Teil) konnte in sehr geringer Ausbeute das dunkelrote Chinon IV-27 gewonnen werden, bei dem laut NMR.-Spektrum (2 Singlette der ar. Protonen bei 6,78 und 7,62 ppm) die Substitution an C(6) eingetreten ist!

Schliesslich liess sich zeigen, dass auch Hydroxybenzoesäureester mit negativ substituierten Chinonen umgesetzt werden können: Gentisinsäuremethylester (II-31) reagierte mit Ib in Äther-Trifluoressigsäure unter Substitution an C(3). Nach oxydativer Aufarbeitung (MnO<sub>2</sub>) wurde das gelbe Monochinon IV-31 erhalten. In diesem Zusammenhang sei auch auf die verwandte Verbindung XIII hingewiesen (siehe Abschnitt 3, Seite 986).

### Diskussion der Resultate

1. Die hier beschriebene Reaktion zwischen negativ substituierten Chinonen und aromatischen Substraten stellt eine neue Arylchinonsynthese dar, deren präparative Möglichkeiten als recht gut einzuschätzen sind, da sie von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien ausgeht, in der Durchführung einfach ist und zudem zu funktionell sehr verschiedenartig substituierten Biphenylen führt. Mehrere der hier beschriebenen

Verbindungen können ohne Zweifel auch als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen dienen.

2. Den Mechanismus der Reaktion haben wir nicht untersucht. Aus der Tatsache, dass sie säurekatalysiert ist und die Produkte im Verhältnis Chinon:Substrat = 1:1 und 2:1, nicht aber 1:2 entstehen, schliessen wir, dass es sich um eine elektrophile Substitutionsreaktion mit dem protonierten Chinon als Elektrophil handelt. Sie ist demnach am ehesten mit der *Friedel-Crafts*'schen Acylierung verwandt.

Elektrophile Substitutionsreaktionen mit protonierten Chinonen und ar. Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Phenoläthern sind schon mehrfach beschrieben worden. Wohl die ersten derartigen Versuche haben *Blumenfeld & Friedlaender* [6] durchgeführt. Sie kondensierten Chinone in Eisessig-Schwefelsäure mit Phenolen. Die erhaltenen Produkte wurden noch als Aryläther aufgefasst. In späteren Arbeiten [7] [8] wurde jedoch gezeigt, dass C-C-Verknüpfung eingetreten war. Gleichzeitig wurde die Reaktion von *Pummerer et al.* [7] und *Adams et al.* [8] weiter untersucht. Mit Benzochinon und  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator entstanden mit ar. Kohlenwasserstoffen hauptsächlich *p*-Terphenylhydrochinone, d.h. 1:2-Addukte; mit 1,4-Naphtochinon und Phenolen ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Eisessig) auch 1:1-Addukte. In neuerer Zeit hat sich allerdings eines der von *Pummerer* dargestellten und als *p*-Terphenylchinonderivat aufgefassten Produkte als Triphenylenchinon erwiesen [9]. Schliesslich muss auf die verwandten Arbeiten von *Musso et al.* [10] hingewiesen werden, in denen die Addition von Phenolen an *p*-Benzochinon unter verschiedenen Bedingungen untersucht wurde. Neben 1:1-Addukten konnten auch 1:2-Addukte mit Ätherbindungen entdeckt werden.

Die genannten Arbeiten zeigen, dass protonierte Benzochinone starke Elektrophile sind, die auch ar. Kohlenwasserstoffe zu substituieren vermögen. *Für Synthesen von Arylbenzochinonen und Arylbenzohydrochinonen sind sie aber nur ausnahmsweise geeignet.*

Auch die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoxycarbonyl- und Acetylbenzochinone sind in protonierter Form starke Elektrophile. Sie können deshalb schon unter sehr milden Bedingungen eingesetzt werden. Dadurch werden übersichtlich und eindeutig verlaufende Synthesen von Arylbenzochinonen möglich.

3. Unter den bisher noch nicht eingehend untersuchten Nebenprodukten der beschriebenen Reaktionen können vermutlich auch Dimerisationsprodukte der eingesetzten Benzochinone auftreten. In grösserer Menge wurde ein solches «Dimeres» beim Versuch erhalten, Methoxycarbonylbenzochinon mit Anisol in Äther + Eisessig umzusetzen. Die rote Verbindung,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ , Smp. 174–174,5°, hat wahrscheinlich Struktur XIII (Formelschema 2) und dürfte sich folgendermassen gebildet haben: Nucleophile Addition von Essigsäure (Acetat) an das Chinon führt zu 2-Acetoxy-3,6-dihydroxybenzoesäuremethylester (XII), welcher anschliessend elektrophil von Methoxycarbonylbenzochinon an C(5) substituiert wird. Schliesslich erfolgt die Redoxreaktion mit Ib zu XIII.

4. *Elektronenspektren*: Alle 2-Acetyl-3-aryl- und 2-Methoxycarbonyl-3-aryl-*p*-benzochinone sind mehr oder weniger stark gefärbt; vgl. Tabelle 1 und Figur 1; die Farbe variiert von hellem Gelb (IV-22) bis zum reinen Blau (IV-2). Offensichtlich ist das ungesättigte System leicht polarisierbar, wahrscheinlich leichter als Aryl-*p*-benzochinone ohne negativen Substituenten. Leider konnten wir keine geeigneten und direkt vergleichbaren Spektren in der Literatur finden, ausser für *m*-Methoxy-

Tabelle 1. Elektronenspektren einiger Arylchinone IV<sup>a)</sup>  
(Formelschema 1)

Verbindung	Extrema ( $\lambda_{\max}$ ; $\log \epsilon$ )				Lösgm.
IV-1	242 (4,65)		412 (3,58)		Alkohol 95-proz.
IV-2	252 (4,40)	~290 (4,3)	575-580 (3,69)		Alkohol 95-proz.
IV-3	243 (4,05)	~282 (3,5)	490 (3,13)		Alkohol 95-proz.
IV-4	245 (4,37)	~283 (3,6)	464 (2,65)		Alkohol 95-proz.
IV-6	~250 (4,1)	~280 (3,8)	380 (3,35)	440 (3,36)	Alkohol 95-proz.
IV-7	243 (4,23)	280 (3,70)	340 (3,00)	424 (2,95)	Alkohol 95-proz.
IV-10	242 (4,27)	275 (3,70)		425 (3,08)	Alkohol 95-proz.
IV-14	245 (4,38)	~280 (3,7)	~300 (3,2)	435 (3,46)	Alkohol 95-proz.
IV-16	241 (4,31)	~278		~455 (3,27)	Alkohol 95-proz.
IV-17	244 (4,29)	~279		~455 (3,38)	Alkohol 95-proz.
IV-18	241 (4,18)	294 (3,78)	338 (3,06)	~460 (2,82)	Äther
IV-19	241 (4,36)			~475 (3,15)	Alkohol 95-proz.
IV-20	241 (4,32)			423 (3,25)	Alkohol 95-proz.
IV-21	245 (4,26)		~310 (2,88)	ca. 375 (2,53)	Äther
IV-22	233 (4,28)	~287 (3,23)		376 (3,45)	Äther
IV-25	242 (4,61)	277 (4,05)		ca. 400 (3,5)	Äther
IV-26	240 (4,68)	~255 (4,24)	286 (3,84)	410 (3,20)	Äther

<sup>a)</sup> ~ bedeutet Inflexion. Die langwelligen Maxima sind häufig so breit, dass der angegebene Wert nur einen Anhaltspunkt bietet.

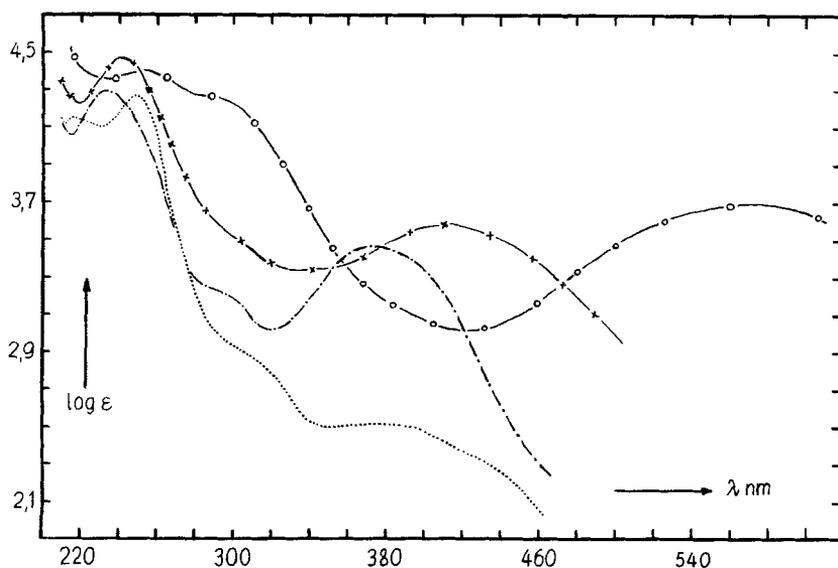


Fig. 1. Elektronenspektren einiger Arylchinone

..... IV-21 (in Äther)      -x-x-x-x- IV-1 (in Alkohol)  
 -.-.-.-.- IV-22 (in Äther)      -o-o-o-o- IV-2 (in Alkohol)

phenyl-*p*-benzochinon, das als gelbe Nadeln mit  $\lambda_{\max}$  362 nm ( $\log \epsilon = 3,27$ ) beschrieben ist; während unser 2-Acetyl-3-*p*-methoxyphenyl-*p*-benzochinon (IV-1) orangerot ist und  $\lambda_{\max}$  412 nm ( $\log \epsilon = 3,58$ ) hat.

Neben den elektronischen Effekten wirken sich auch sterische Faktoren erwartungsgemäss ausgesprochen stark auf die Spektren aus; vgl. Tabelle 1 und Figur 1; so fällt beim Übergang von 2-Methoxycarbonyl-3-*p*-tolyl-*p*-benzochinon (IV-22) zum 2-Methoxycarbonyl-3-mesityl-*p*-benzochinon (IV-21)  $\log \epsilon$  der langwelligen Bande von 3,45 auf 2,53 ab.

5. *Wasserstoffbrücken*: *o*-Hydroxybiphenyle sind im Infrarot eingehend untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass die Lage der H-Brücke ein empfindlicher Anzeiger für die in Lösung vorliegende Konformation darstellt<sup>8)</sup>. Messungen, die wir an einigen unserer *o*-Hydroxybiphenyle III und *o*-Hydroxyaryl-*p*-benzochinone IV durchgeführt haben, stimmen mit den zitierten Resultaten bestens überein; vgl. Tabelle 2 und Fig. 2. Vor allem ist zu erwähnen, dass Banden der «freien» OH-Gruppe nur in *p*-Hydroxyarylen<sup>9)</sup> vorkommen.

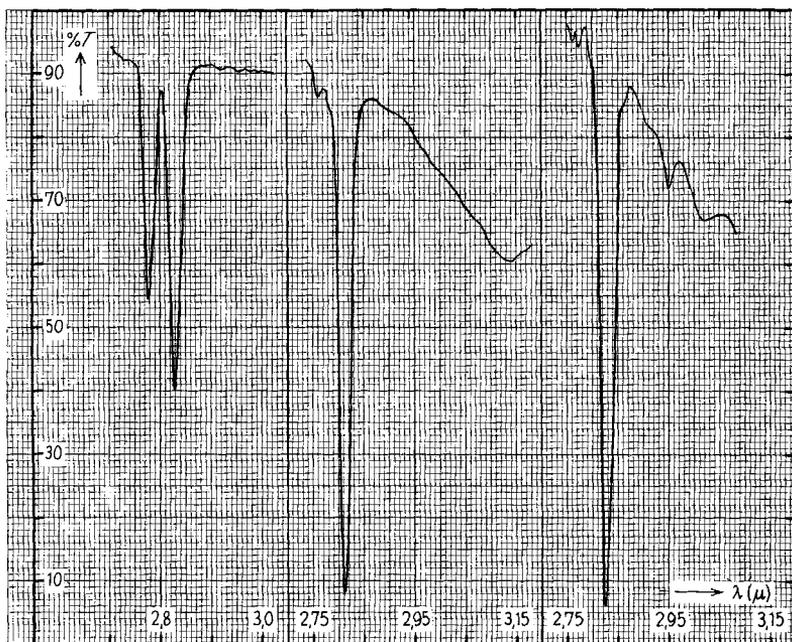


Fig. 2. NaH-IR-Spektren von Hydrochinonen

- a) Verbindung III-3 in  $\text{CCl}_4$ ;  $c = \text{ca. } 10^{-4}$  molar;  $\nu_{\text{max}} 3597, 3534 \text{ cm}^{-1}$   
 b) Verbindung III-22 in  $\text{CCl}_4$ ;  $c = \text{ca. } 10^{-4}$  molar;  $\nu_{\text{max}} 3557 \text{ cm}^{-1}$   
 c) Verbindung III-21 in  $\text{CCl}_4$ ;  $c = \text{ca. } 10^{-4}$  molar;  $\nu_{\text{max}} 3534 \text{ cm}^{-1}$ .

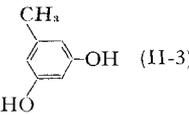
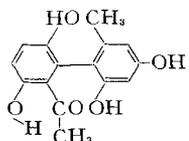
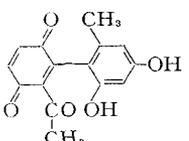
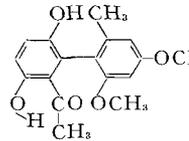
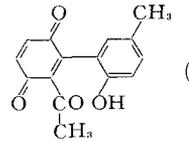
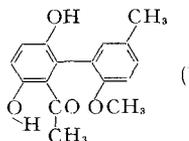
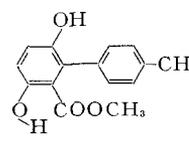
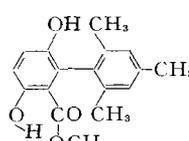
Alle Messungen in 100 mm Zellen mit Infrasilfenstern; Instrument Beckman DK2; Germaniumfilter

*Ortho*-ständige Hydroxyle sind stets durch H-Brücken mehr oder weniger stark gebunden, entweder zu einer benachbarten Carbonylgruppe oder zur  $\pi$ -Elektronenwolke des Aromaten. Wasserstoffbrücken an die  $\pi$ -Elektronen des Chinons konnten

<sup>8)</sup> Vgl. z. B. [11] und [12] und weitere in diesen Arbeiten zitierte Ergebnisse.

<sup>9)</sup> *m*-Hydroxyverbindungen sind nicht gemessen worden.

Tabelle 2. Wasserstoffbrücken einiger Hydroxyaryl-chinone und -hydrochinone<sup>a)</sup>

Verbindung	OH frei	OH····CO <sup>b)</sup>	OH···· $\pi$	andere Banden; cm <sup>-1</sup>
 (II-3)	3610	–	–	–
 (III-3)	3597	–	3534	~1639 (CH <sub>3</sub> CO), (KBr)
 (IV-3)	3595	–	–	1701 (CH <sub>3</sub> CO) 1669/1658 (Chinon), (KBr)
 (III-4)	–	–	3536	~1642/1626 (CH <sub>3</sub> CO), (CHCl <sub>3</sub> )
 (III-14)	3597 (Spur)	–	3543	1639 (CH <sub>3</sub> CO), (CCl <sub>4</sub> )
 (IV-6)	–	3578	–	1647 (CH <sub>3</sub> CO) 1669/1647 Chinon, (KBr)
 (III-7)	–	–	3550	1637 (CH <sub>3</sub> CO), (CCl <sub>4</sub> )
 (III-22)	–	–	3557	–
 (III-21)	–	–	3534	–

a) Gemessen in 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup>M Lösungen in CCl<sub>4</sub> in 100-mm-Küvetten mit Infrasilfenstern; Apparat Beckman DK 2 mit ausgesuchtem Quarzprisma.

b) Die zur Acetyl- oder Methoxycarbonylgruppe ortho-ständige OH-Gruppe ist sehr stark cheliiert und gibt Anlass zu einer sehr breiten und langwellig verschobenen Bande, die den betrachteten Bereich nicht berührt.

wir in Übereinstimmung mit *Musso & v. Grunelius* [11] ebenfalls nicht feststellen. In den Hydrochinonen treten sehr starke Wasserstoffbrücken zur  $\pi$ -Elektronenwolke des benachbarten Benzolkernes auf. Sogar in der *p*-Tolylverbindung III-22 konnten wir keine «freie» OH-Bande finden (vgl. Figur 2). Aus der Lage der OH···· $\pi$  Bande

(3557  $\text{cm}^{-1}$ ) ist zu schliessen, dass die Verbindung eine Konformation einnimmt, in der die Phenylkerne gegeneinander stark verdrillt sind. Das Mesitylhydrochinon III-21 zeigt nur eine schmale Bande bei 3534  $\text{cm}^{-1}$  (Figur 2), woraus auf einen Torsionswinkel von ca. 90° geschlossen werden muss.

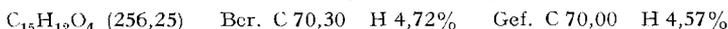
6. Die Reaktion scheint in bezug auf den nucleophilen Partner keiner signifikanten sterischen Hinderung zu unterliegen, denn Mesitylen und Pentamethylbenzol reagieren rascher und in viel besserer Ausbeute als Toluol.

Wir haben für finanzielle Hilfe dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuche Nr. 3687 und 4176) und dem *Schweizerischen Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden* für ein Stipendium an M. J. zu danken; ferner danken wir den Herren Prof. W. v. Philipsborn, Dr. C. Mayer, P. Iten und Dr. T. Winkler für NMR.-Spektren; Herrn P. Rüedi für Elektronenspektren; Herrn Prof. Dr. M. Hesse für Massenspektren; Herrn Giulio Micheli für Mithilfe bei den Synthesen; Herrn H. Frohofer für IR.-Spektren und Verbrennungsanalysen und Herrn Prof. Dr. K. Grob für die Überlassung einer Kapillarkolonne und für gas-chromatographische Beratung.

### Experimenteller Teil

*Bemerkung:* Es gelten die in früheren Arbeiten dieser Reihe genannten Bedingungen über allgemeine Arbeitstechniken und Apparate; Acetylbenzochinon wurde nach [13], Methoxycarbonylbenzochinon nach [14] hergestellt.

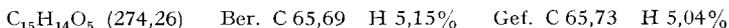
1. *IV-1:* Eine Lösung von 2 g Acetylbenzochinon und 2 g Anisol in 60 ml Äther wurden bei 0° tropfenweise mit 8 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 60 Min. Stehen bei Raumtemperatur wurde die nun orangerot gefärbte Lösung im Vakuum abgedampft und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$ -Celite mit Benzol-Äther (10%) chromatographiert. Die aus der roten Zone erhaltene Substanz (39%) wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert; rotorange Nadeln, Smp. 90–91°.



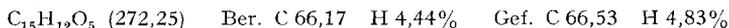
2. *IV-2:* Durch Umsetzung von 2 g Ia und 2 g N, N-Dimethylanilin in 70 ml Äther unter Zusatz von 3 Tropfen Eisessig. Rasche Reaktion; Verfärbung nach Dunkelblau. Nach Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; Lösung zur Entfernung von Silber-Ionen mit Komplexlösung ausschütteln, dann Chromatographie mit Benzol-Äther (9:1) an  $\text{SiO}_2$ -Celite. Aus der am raschesten wandernden blauen Hauptzone (die übrigen Zonen wurden noch nicht untersucht) wurden nach Umkristallisation aus Aceton-Methylcyclohexan 1,55 g (43%) schwarzblaue Kristalle, Smp. 127,5–128,5°, gewonnen.



3. *Orcinaddukte.* – 3.1. *III-3 und IV-3:* Aus 2 g Ia und 1,55 g Orcin in 50 ml Äther + 30 ml Eisessig. Nach 60 Min. Eindampfen; Chromatographie an Kieselgel (Chloroform-Essigester 7:3). Aus der breiten, gelben Zone 1,7 g *Hydrochinon III-3* in hellgelben Kristallen (aus Äther-Hexan), Smp. 185°.



Das *Chinon IV-3*, durch Oxydation von III-3 mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Benzol,  $\text{MgSO}_4$ ) hergestellt, wurde an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert und aus Äther-Hexan umkristallisiert; dunkelrote Kristalle, Smp. 128°.

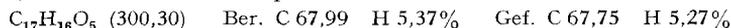


3.2. *III-4 und IV-4:* 0,4 g Ia wurde bei 0° in 10 ml Äther und 10 ml Ameisensäure gelöst und hierauf mit der Lösung von 0,4 g Orcindimethyläther in 10 ml Äther versetzt. Nach 15 Min. wurde eingedampft. Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Benzol-Äther 5:1) gab aus der rasch laufenden gelben Zone 0,4 g *Hydrochinon III-4*; hellgelbe Kristalle (Äther-Hexan), Smp. 157°.

Dasselbe Produkt entstand bei der Methylierung von III-3 (200 mg) in Äther mit Diazomethan, Reinigung und Chromatographie wie vorstehend beschrieben; Ausbeute 27%.



Das *Chinon IV-4* wurde aus 0,2 g III-4 in Essigester mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  hergestellt. Aus Äther-Hexan, dunkelrote Kristalle, Smp. 120°.



3.3. *Tetramethyläther III-5*. - a) 100 mg III-3, 20 ml Aceton 0,2 g  $K_2CO_3$  und 4 ml  $JCH_3$  wurden zusammen 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrates wurde der Rückstand an  $SiO_2$  chromatographiert (Benzol-Äther 4:1). Die im UV. hellblau fluoreszierende Zone gab aus Äther-Hexan 90 mg (74%) farblose Kristalle, Smp. 132°.

b) Dieselbe Verbindung wurde aus III-4 mit den gleichen Verfahren hergestellt.

$C_{19}H_{22}O_5$  (330,37) Ber. C 69,07 H 6,71% Gef. C 69,15; 69,26 H 6,54; 6,89%

4. *p*-Kresoladdukte. - 4.1. *Chinon IV-6* wurde aus 1 g Ia in 50 ml Äther mit 1,5 g *p*-Kresol mit 4 g  $SiO_2$  (Merck) durch Schütteln unter Luftzutritt (60 Min.) hergestellt. Nach Chromatographie ( $SiO_2$ , Benzol-Äther 4:1) wurden dunkelrote Kristalle (Äther-Hexan), Smp. 155°, erhalten; Ausbeute 12%.

$C_{15}H_{12}O_4$  (256,25) Ber. C 70,30 H 4,72% Gef. C 70,44 H 4,82%

4.2. *Chinon IV-7*: Aus 0,5 g Ia und 0,5 g *p*-Kresyläther in 50 ml Äther durch Zugabe von 10 ml Trifluoressigsäure unter Kühlung hergestellt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie leuchtend rote Kristalle (Äther-Hexan), Smp. 132°; Ausbeute 35%.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270,27) Ber. C 71,10 H 5,22% Gef. C 71,27 H 5,27%

4.3. *Hydrochinon III-7*: Aus IV-7 durch katalytische Reduktion, gelbe Kristalle aus Äther-Hexan, Smp. 116°.

$C_{16}H_{16}O_4$  (272,29) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,77 H 6,09%

4.4. *Methyläther III-8 und III-9*: 0,4 g III-7 wurden in Aceton mit  $K_2CO_3/CH_3J$  unter Rückfluss gekocht und die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Reaktionsprodukte an  $SiO_2$  chromatographisch getrennt. Aus der im UV. blau fluoreszierenden Zone erhielt man 210 mg (50%) III-9 in farblosen Kristallen (Äther/Hexan), Smp. 112°.

$C_{18}H_{20}O_4$  (300,34) Ber. C 71,98 H 6,71% Gef. C 71,78 H 6,75%

Als Nebenprodukt wurde aus dem Chromatogramm der Dimethyläther III-8 isoliert; NMR.-Spektrum ( $CCl_4$ ): 2,05 (s, 3H,  $COCH_3$ ), 2,27 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ), 3,66/3,72 (2s, 2 $OCH_3$ ), ca. 4,7 (1H breit, OH), ca. 6,7 ppm (5H).

5. *m*-Kresoladdukte. - 5.1. *Hydrochinone III-10 und III-11*: 2,5 g Ia wurden in 30 ml Äther mit 2,5 g *m*-Kresyläther bei 0° mit 20 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 15 Min. wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand chromatographisch aufgetrennt ( $SiO_2$ , Benzol-Äther 4:1). Die rotgelbe Zone erwies sich als Gemisch von Chinon und Hydrochinon. Sie wurde katalytisch reduziert und aus Äther-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1,64 g an zitronengelben Kristallen, Smp. 107°. Es handelt sich um ein Gemisch von III-11 und III-10 im Verhältnis von 4:1.

$C_{16}H_{16}O_4$  (272,29) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,79 H 5,92%

*Chinone IV-10 und IV-11*: Durch Oxydation des Gemisches III-10/III-11 mit  $Ag_2O$  in Essigester, orangefarbene Kristalle (aus Äther-Hexan), Smp. 113°; Isomerenverhältnis laut NMR. IV-11:IV-10 = 9:1.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270,27) Ber. C 71,10 H 5,22% Gef. C 71,37 H 5,29%

5.2. *Methyläther III-12*: Hergestellt aus dem Gemisch III-10/III-11 mit  $JCH_3/K_2CO_3$  in Aceton; nach Chromatographie farblose Kristalle (Äther-Hexan), Ausbeute 45%; Smp. 162° (nach NMR. einheitliche Verbindung!).

$C_{18}H_{20}O_4$  (300,34) Ber. C 71,98 H 6,71% Gef. C 72,06 H 6,49%

6. *o*-Kresoladdukte. - 6.1. *Chinon IV-13 und Hydrochinon III-13*: Aus 0,5 g Ia und 0,55 g *o*-Kresol in 25 ml Äther mit 5 ml Trifluoressigsäure bei 0° hergestellt; Ausbeute an chromatographiertem Produkt 12%; nach Reduktion gelbes *Hydrochinon III-13*, Smp. 194° (Äther-Hexan).

$C_{15}H_{14}O_4$  (258,26) Ber. C 69,75 H 5,46% Gef. C 69,89 H 5,72%

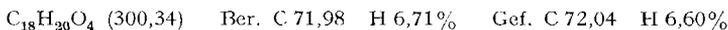
6.2. *Chinon IV-14 und Hydrochinon III-14*: Hergestellt durch analoge Kondensation; Ausbeute an orangefarbenem *Chinon IV-14* 50%, Smp. 111° (Äther-Hexan).

$C_{16}H_{14}O_4$  (270,27) Ber. C 71,10 H 5,22% Gef. C 71,04 H 4,98%

Durch Reduktion wurde daraus das *Hydrochinon III-14* hergestellt, goldgelbe Kristalle, Smp. 133°.

$C_{16}H_{16}O_4$  (272,29) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,46 H 5,88%

6.3. *Trimethyläther III-15*: Durch Methylierung von III-13 und von III-14 ( $\text{JCH}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Aceton}$ ) entstand dasselbe Produkt; farblose Kristalle, Smp.  $124^\circ$ .



6.4. *HNO<sub>3</sub>-Abbau der Hydrochinone III-11/III-10*: 104 mg Hydrochinongemisch III-11 und III-10 (4:1) wurde mit 25 ml 20-proz.  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,115$ ) 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum wurde der Rückstand noch mehrmals mit Wasser abgedampft. Umkristallisation aus Wasser (Norit!) ergab farblose Kristalle, Smp.  $150\text{--}151^\circ$  (nach Sublimation im Vakuum). Das Massenspektrum stimmte auf eine Methyl-methoxy-benzoesäure. Der Methyl-ester (Diazomethan) zeigte im Gaschromatogramm (Kapillarkolonne Veon HB 5100 + GQ; 30 m; 0,37 mm Durchmesser; Apparat *Carlo Erba* Fractovap, Modell GI; Kolonnentemperatur  $110^\circ$ ,  $\text{H}_2$ , FID-Detektor) zwei Pike im Verhältnis von 9:1, die durch Vergleich mit authentischen Estern als 2-Methyl-4-methoxy-benzoesäure (Hauptkomponente) und 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure (Nebenkompente) identifiziert wurden. Bei der Synthese der Vergleichssubstanzen durch Acetylierung von *m*-Kresylmethyläther und anschliessendem analogen  $\text{HNO}_3$ -Abbau wurde festgestellt, dass die *Friedel-Crafts*'sche Acetylierung zu Gemischen führt. Auf diese Tatsache dürften auch die stark divergierenden Konstanten in der Literatur zurückzuführen sein.

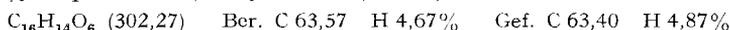
Tabelle 3. Gas-chromatographisch bestimmte Isomerenzusammensetzung der Acetylierungsprodukte von *m*-Kresylmethyläther

Acylierungsart	Gebildete Acetophenone	
	2-Methyl-4-methoxy	4-Methyl-2-methoxy
$\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$	72,7%	27,3%
$\text{CH}_3\text{COCl}/\text{SnCl}_4/\text{Benzol}$	83,3	16,7
$\text{CH}_3\text{COCl}/\text{BF}_3 \cdot \text{Ätherat}/\text{CS}_2$	88	12
$\text{CH}_3\text{COCl}/\text{BF}_3/\text{CS}_2$	95	5

(Die Prozentangaben beziehen sich auf ausdestillierte Produkte)

Die Eigenschaften der aus einem guten Präparat erhaltenen Abbausäure (2-Methyl-4-methoxy-benzoesäure) stimmten nach Umkristallisation mit den Literaturdaten überein. Die Säure war gaschromatographisch und NMR.-spektroskopisch rein.

7. *Dimethoxybenzole*. – 7.1. *Veratroladdukt IV-17*: 3 g Ib + 1,25 g Veratrol, 30 ml Benzol und 2 ml Trifluoressigsäure (75 Min. bei Zimmertemperatur) ergaben nach Eindampfen und oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie am  $\text{SiO}_2$  (Benzol-Äther 9:1) IV-17 in rotviolettten Nadeln, Ausbeute 34%, Smp.  $108\text{--}109^\circ$  (Methylenchlorid/Hexan).

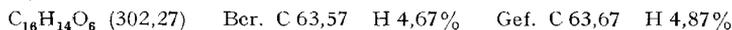


7.1. *Abbau von IV-17 zu VIII*: 113 mg IV-17 in 20 ml reinstem Benzol wurden mit einer Lösung von 1 g  $\text{KMnO}_4$  und 1,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 85 ml Wasser während 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Anschliessend wurde noch 1,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen der Lösung und Ansäuern mit verd. Phosphorsäure entfärbte man die Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die gebildeten Säuren wurden extrahiert (Benzol, dann erschöpfend mit Äther). Nach Extraktion der Säuren mittels Hydrogencarbonatlösung aus den vereinigten organischen Phasen wurden die Säuren mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  freigesetzt und erneut mit Äther extrahiert. Aus diesem Extrakt erhielt man gelbliche Kristalle, die nach Sublimation ( $90\text{--}120^\circ/0,0001$  Torr; Ausbeute 25 mg) und Umkristallisation aus Aceton/Hexan und erneuter Sublimation bei  $178\text{--}179^\circ$  schmolzen und sich als 3,4-Dimethoxy-benzoesäure (VIII) erwiesen.



7.2. *Resorcindimethyläther-addukte IV-16 + V*: Aus 2,5 g Ib und 1,04 g Resorcindimethyläther in 30 ml Benzol und 1 ml Trifluoressigsäure (60 Min.) wurden nach Eindampfen und oxydativer Aufarbeitung an  $\text{SiO}_2$  eine schnell laufende hellrote Zone (IV-16) und eine langsam wandernde Zone (V) erhalten.

IV-16: 36%, Smp.  $124\text{--}125^\circ$ , hellrote Prismen aus Methylenchlorid/Hexan.



V: 6%, weinrote Würfel aus Methylenchlorid/Hexan, Smp. 230–232°.

$C_{24}H_{18}O_{10}$  (466,38) Ber. C 61,80 H 3,89% Gef. C 60,18 H 3,89%

7.3. *Abbau von IV-16* mit  $HNO_3$ : Wie bei IV-17; Ausbeute 12% IX, Smp. 106°.

$C_9H_{10}O_4$  (182,17) Ber. C 59,33 H 5,53% Gef. C 60,21 H 5,63%

7.4. *Hydrochinondimethyläther-addukt IV-18*: Aus 2,5 g Ib und 1,5 g Hydrochinondimethyläther in 30 ml Benzol + 1 ml Trifluoressigsäure (120 Min.) wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren 1,3 g (40%) schwärzliche Kristalle, Smp. 110–111° (Methylenchlorid/Hexan) erhalten.

$C_{16}H_{14}O_6$  (302,27) Ber. C 63,57 H 4,67% Gef. C 63,61 H 4,87%

8. *Trimethoxybenzole*. – 8.1. *Phloroglucin-addukt IV-19*: Aus 2,5 g Ib, 1,83 g II-19 in 20 ml Benzol und 0,5 ml Trifluoressigsäure (75 Min.) wurden 3 rote Produkte erhalten. Nur das in der Chromatographie am schnellsten laufende Produkt wurde untersucht; 1,34 g (37%) IV-19 in rostroten Prismen (Methylenchlorid/Hexan), Smp. 125–127°.

$C_{17}H_{18}O_7$  (332,30) Ber. C 61,44 H 4,85% Gef. C 61,77 H 4,78%

8.2. *Pyrogallol-addukt IV-20*: Kondensation wie für IV-19. Ausbeute 39%. Hellrote Plättchen (Methylenchlorid/Diisopropyläther), Smp. 119–120,5°. Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum sublimiert (100–120°/0,0001 Torr).

$C_{17}H_{16}O_7$  (332,30) Ber. C 61,44 H 4,85% Gef. C 61,39 H 4,87%

9. *Kohlenwasserstoff-Addukte*. – 9.1. *Chinon IV-21*: Aus 3,5 g Ib und 1,83 g II-21 in 35 ml Benzol und 9 ml Trifluoressigsäure (75 Min.) wurden nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie 2,2 g (52%) goldgelbe Kristalle (aus Methylenchlorid-Methanol), Smp. 122,5–123°, erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe bei 80–105°/0,0001 Torr sublimiert.

$C_{17}H_{16}O_4$  (284,30) Ber. C 71,82 H 5,67% Gef. C 71,46 H 5,63%

9.2. *Hydrochinon III-21*: Aus dem Chinon IV-21 durch Reduktion (Chloroformlösung, Dithionit), farblose Nadeln, Smp. 113–114° (nach Sublimation bei 100–110°/0,05 Torr).

9.3. *Chinon IV-22*: Aus 200 mg Ib und 90 mg Toluol durch Zugabe von 3 ml Trifluoressigsäure (60 Min.). Nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie wurde aus der gelben Hauptzone ein gelbes Öl erhalten, das nach der Destillation (80–105°/0,0001 Torr) kristallisierte. Ausbeute 80 mg. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diisopropyläther zitronengelbe Plättchen vom Smp. 92–94,5°. Wurde Toluol in der Kondensation im Überschuss verwendet, so war die Ausbeute an IV-22 viel geringer.

$C_{15}H_{12}O_4$  (256,25) Ber. C 70,30 H 4,72% Gef. C 70,30 H 4,72%

9.4. *Hydrochinon III-22*: Wie bei III-21 erhalten; farbloses Öl, Sdp. 80–85° (Kugelrohr, 0,002 Torr).

9.5. *Chinon IV-30*: Aus 750 mg Ib und 712 mg II-30 in 25 ml Benzol + 3 ml Trifluoressigsäure (120 Min.) wurden nach oxydativer Aufarbeitung aus der schnell wandernden gelben Zone ( $SiO_2$  + Celite 4:1, *Mallinckrodt*, Toluol-Äther 9:1) nach Umkristallisation aus Hexan und Methanol nebeneinander orangefarbene und orangefarbene bis hellrote Kristalle erhalten, die nach Sublimation bei 120–130°/0,0001 Torr einheitlich goldgelb waren. Ausbeute 52%, Smp. 145–148°.

$C_{19}H_{20}O_4$  (312,35) Ber. C 73,06 H 6,45% Gef. C 73,79 H 6,68%

10. *Alkoxybenzoesäureester*. – 10.1. *Lacton XI*: Aus 3 g II-23 und 3,2 g Ib in 7 ml Trifluoressigsäure erhielt man nach Eindampfen und Chromatographie an  $SiO_2$  (Benzol/Äther 3:2) 2 g XI, das aus Chloroform/Methanol fast farblose Kristalle vom Smp. 158–159° ergab.

$C_{18}H_{16}O_8$  (360,31) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 59,84 H 4,51%

10.2. *Chinon IV-24*: Aus 2 g II-24 und 3 g Ib in 4 ml Trifluoressigsäure (15 Std.) nach oxydativer Aufarbeitung und Chromatographie 13% sattgelbe Kristalle (Chloroform/Diisopropyläther), Smp. 139–140°.

$C_{17}H_{14}O_7$  (330,28) Ber. C 61,82 H 4,27% Gef. C 61,75 H 4,41%

10.3. *Chinon IV-25*: Aus 3,2 g II-25 und 4,0 g Ib in 20 ml Benzol + 5 ml Trifluoressigsäure wurden nach 12 Std. und üblicher Aufarbeitung aus der orangefarbenen Zone im Chromatogramm 2,7 g leuchtend gelbe Nadeln (Methanol), Smp. 164–165°, erhalten.

$C_{18}H_{16}O_8$  (360,31) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 59,94 H 4,69%

10.4. *Chinon IV-26*: 3,2 g II-26 und 4,0 g Ib in 5 ml Trifluoressigsäure (10 Std.) gaben nach üblicher Aufarbeitung aus der dunkelgelben Zone des Chromatogrammes 3,8 g leuchtend-rote Kristalle (Chloroform/Diisopropyläther), Smp. 128,5–130°.

$C_{18}H_{16}O_8$  (360,31) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 59,94 H 4,69%

10.5. *Chinon IV-27*: 1,96 g II-27 und 2,5 g Ib wurden durch Schmelzen vermischt. Zur noch warmen Schmelze gab man tropfenweise und unter Schütteln 4 ml Trifluoressigsäure. Nach Stehen über Nacht wurde eingedampft und der Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzten Esters im Vakuum erwärmt. Anschliessend Chromatographie an  $SiO_2$  mit Äther-Diisopropyläther 3:2; aus der roten Zone dunkelrote Kristalle, Smp. 172–173°, Ausbeute < 1%.

$C_{18}H_{16}O_8$  (360,31) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 60,26 H 4,41%

10.6. *Chinone IV-28 und IV-29*: 1,96 g II-28 und 2,5 g Ib wurden wie vorstehend beschrieben in der Schmelze kondensiert. Nach gleichartiger Aufarbeitung wurde aus der orangeroten, rasch wandernden Zone das Isomerenmisch erhalten. Trennung erfolgte auf präparativen Dünnschichtplatten mit Äther-Diisopropyläther 3:2. Aus der schneller wandernden Zone wurden 23 mg orangefarbene Kristalle (IV-29), aus der langsamer wandernden Zone 24 mg dunkelgelbe Platten (IV-28) erhalten.

*IV-28*: Smp. 117–118° (aus Chloroform); Ausbeute 7%.

$C_{18}H_{16}O_8$  (360,31) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 60,25 H 4,44%

*IV-29*: Smp. 114–115° (aus Äther/Diisopropyläther); Ausbeute 6%.

$C_{18}H_{16}O_8$  (360,31) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 59,42 H 4,55%

$KMnO_4$ -Abbau von *IV-28* zu *X*: 100 mg IV-28 wurden wie bei IV-17 oxydiert. Die erhaltenen gelblichen Kristalle erwiesen sich als Monomethylester. Nach Verseifen wurde die Säure aus Wasser umkristallisiert. 9 mg (14%) Hemipinsäure (X), Smp. 165–166°. Identifizierung durch IR.- und NMR.-Spektren (Signale bei 3,82 und 4,02 ppm,  $2s = 2OCH_3$ ; *AB*-System bei 7,18 und 7,82 ppm mit  $J_{AB} = 9$  Hz).

11. *Chinon XIII*: 1 g Ib, 1 ml Anisol und 10 ml Benzol wurden unter Rühren mit 5 ml Eisessig versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde eingedampft, der Rückstand oxydativ aufgearbeitet und an  $SiO_2$  chromatographisch aufgetrennt. Aus der langsam wandernden roten Hauptzone 0,4 g XIII in tiefrotten Kristallen (Aceton/Hexan), Smp. 174–174,5°. IR. (KBr): 1768, 1749, 1695, 1670, 1655– . . . 919, 849, 801  $cm^{-1}$ .  $\lambda_{max}$  (Äther) ca. 400 (sehr breit), ca. 320 (breit); NMR. ( $CDCl_3$ ): 2,30 (s, 3H, Acetyl), 3,74 (s, 3H, Estermethyl), 4,12 (s, 3H, Estermethyl), 6,90 (s, 2H, Chinon-H), 7,10 (s, 1H, ar. H), 9,8/10,0 (2s, 2H = 2OH).

$C_{18}H_{14}O_{10}$  (390,29) Ber. C 55,39 H 3,62% Gef. C 55,84 H 3,92%

12. *Chinon IV-31*: 1,5 g Gentsinsäure-methylester (II-31) und 1,5 g Ib in 20 ml Äther wurden bei 0° mit 2 ml Trifluoressigsäure versetzt. Rascher Farbumschlag! Nach 5 bis 10 Min. schied sich ein dunkler Kristallbrei aus. Das Gemisch wurde eingedampft. Nach oxydativer Aufarbeitung (Benzol,  $MnO_2$  auf Kohle,  $Na_2SO_4$ ) und Chromatographie an  $SiO_2$  (Benzol-Äther 4:1) wurde aus der am raschesten wandernden hellroten Zone das Chinon IV-31 aus Äther in gelben Kristallen erhalten; Smp. 144°; Ausbeute 0,5 g. IR. ( $CH_2Cl_2$ ): 1741 (Ester), ~1687, 1680, 1659 (Chinon)  $cm^{-1}$ ; NMR. ( $CDCl_3$ ): 3,70 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 4,00 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 6,87 (s, 2H, Chinon-H), 7,25 (d, 1H,  $J = 3$  Hz), 7,58 (d, 1H,  $J = 3$  Hz, arom. H mit *meta*-Kopplung), 10,5 (s, 1H, OH gebunden).

$C_{16}H_{12}O_8$  (332,26) Ber. C 57,83 H 3,64% Gef. C 57,94 H 3,95%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie, Vol. 6, 882 (1923) und Ergänzungsbände.
- [2] *T. Petržilka, W. Haefliger & C. Sikemeier*, *Helv.* 52, 1102 (1969).
- [3] *E. Schlausener & C. H. Eugster*, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [4] *L. M. Jackman*, «Applications of NMR.-Spectroscopy in Organic Chemistry», p. 125–129. Pergamon Press, London 1959; *K. Mislaw, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon & G. H. Wahl, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1717 (1964).
- [5] *P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli & A. Wettstein*, *Helv.* 13, 1084 (1929).
- [6] *S. Blumenfeld & P. Friedlaender*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1464, 2563 (1897).

- [7] *R. Pummerer & E. Prell*, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 3105 (1922); *R. Pummerer & G. Huppmann*, *ibid.* 60, 1442 (1927); *R. Pummerer, M. Dally & S. Reissinger*, *ibid.* 66, 792 (1933).
- [8] *E. Browning & R. Adams*, J. Amer. chem. Soc. 52, 4098 (1930); *P. R. Schildneck & R. Adams*, *ibid.* 53, 343 (1931).
- [9] *B. W. Birrell, R. Buchan & O. C. Musgrave*, Chem. Commun. 1969, 1341.
- [10] *H. Musso, U. v. Gizycki, U. I. Záhorszky & D. Bormann*, Liebigs Ann. Chem. 676, 10 (1964).
- [11] *H. Musso & S. v. Grunelius*, Chem. Ber. 92, 3101 (1959).
- [12] *W. F. Baitinger, P. v. R. Schleyer & K. Mislow*, J. Amer. chem. Soc. 87, 3168 (1965).
- [13] *M. C. Kloetzel, R. P. Dayton & B. Y. Abadir*, J. org. Chemistry 20, 38 (1955).
- [14] *K. Brunner*, Mh. Chem. 34, 913 (1913).

## 100. Vibrations de valence C-H dans les hydrocarbures et les halogénures de butyle

par **M. Avanessoff** et **T. Gäumann**

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(8 III 71)

*Summary.* The valence vibrations C-H and C-D of a number of alkanes and of  $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$  are studied using compounds deuterated in specific positions. For the methyl and the methylene groups an experimental model of group frequencies is proposed, which allows some general conclusions to be drawn concerning the assignation of the frequencies. The methyl group always shows a *Fermi* resonance between  $\nu_s$  and  $2\delta_{\text{as}}$  in the region of 2930-2870  $\text{cm}^{-1}$ . In consequence the unperturbed  $\nu_s\text{CH}_3$  frequency may be situated at  $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$  and the absence of a coupling with other groups can be checked. The vibrations of the methylene group adjacent to a methyl group have higher frequencies than those of  $\text{CH}_2$  groups further removed. The coupling of the methylene group with other groups is always strong and may amount to 10  $\text{cm}^{-1}$ . For a chain of methylene groups, the coupling is the larger the longer the chain; being relatively small for symmetrical modes ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ), its value can be as large as 15  $\text{cm}^{-1}$  for the antisymmetric mode. A correlation is found between protonated and deuterated groups which leads to isotope effects comparing well with recorded values.

**1. Introduction.** - Si l'étude des spectres infrarouges des hydrocarbures est déjà ancienne [1], une solution globale pour leur interprétation n'a été donnée qu'assez récemment par *Snyder* et coll. [2]. Dans les faits, on constate deux approches différentes au problème de la vibration: les fréquences normales et les fréquences de groupes.

Ceci correspond à deux conceptions différentes de l'analyse des vibrations, qui se complètent et qui sont basées l'une sur le mode normal de vibration, et l'autre, sur le mode local (lié au groupe). Si seule la première approche permet une étude complète des vibrations d'une molécule, elle est toutefois d'un intérêt pratique limité en raison de la particularité de chaque problème, de la complexité de sa solution malgré l'utilisation de techniques de calcul modernes, et du fait de l'impossibilité de tenir compte de la présence de bandes harmoniques et combinaisons et des perturbations que ces bandes entraînent. De plus l'utilisation de cette première approche est basée sur une connaissance a priori d'un champ de force et consiste le plus souvent à ajuster aux fréquences expérimentales les valeurs des fréquences calculées à l'aide de ce champ de