

12. Die Benzoin-Phenol-Synthese

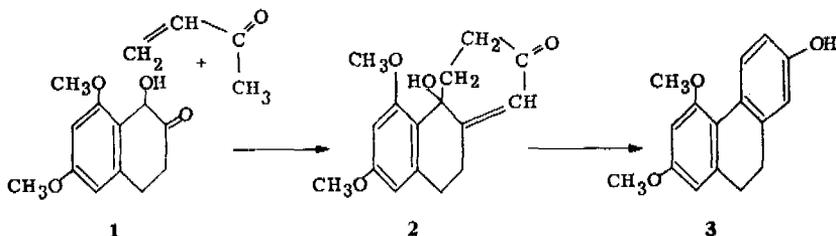
von Christian Egli, Salah Eldin Helali und Emil Hardegger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(28. X. 74)

Zusammenfassung. α -Ketole vom Benzointyp und Methylvinylketon bzw. Benzylidenaceton geben unter Michael-Addition, Aldolkondensation und Wasserabspaltung in hoher Ausbeute 3,4-disubstituierte Phenole, bzw. 3,4-disubstituierte 5-Phenyl-phenole, die auf anderen Wegen nur schwierig zugänglich sein dürften. Mit Propionoin und Methylvinylketon nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf und führt einheitlich zu 2,3-6-Äthylidimethylphenol.

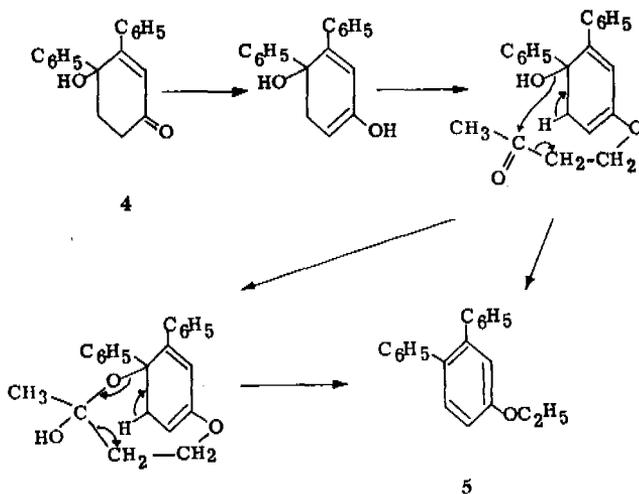
Die Umsetzung von 1-Hydroxy-6,8-dimethoxy-tetral-2-on (**1**) mit Methylvinylketon über das als Zwischenprodukt formulierte tricyclische α,β -ungesättigte γ -Hydroxyketon **2** zum Orchinol **3** [1] gab Anlass, leicht zugängliche α -Hydroxyketone vom Benzointyp auf ihre Reaktion mit Methylvinylketon und Benzylidenaceton zu studieren. Die Untersuchungen sollen noch auf weitere α -Hydroxyketone, -aldehyde, -ester, -nitrile und andere α,β -ungesättigte Ketone ausgedehnt werden.



Benzoin und Methylvinylketon gaben mit Kalilauge in Dioxan/Wasser, entsprechend der Synthese des Orchinols (**3**), 93% α,β -ungesättigtes γ -Hydroxyketon **4**, aus dem durch Wasserabspaltung mit 85proz. Phosphorsäure in 70proz. Ausbeute, das in 2N NaOH unlösliche, als Acetyl- und 3',5'-Dinitrobenzoyl-Derivat charakterisierte 3,4-Diphenylphenol (**6**) erhalten wurde¹⁾. Bemerkenswerterweise konnte als Nebenprodukt von **6** in geringer Menge eine Verbindung $C_{20}H_{18}O$ von Smp. 95° isoliert werden, die im IR. keine Hydroxylbande aufwies und anhand der NMR.-Signale und der Synthese aus dem Phenol **6** und Äthyljodid als 1-Äthoxy-3,4-diphenylbenzol (**5**) identifiziert wurde. Eine Erklärung für das unerwartete Nebenprodukt **5** sehen wir in der unten formulierten Reaktionsfolge des 4-Hydroxy-3,4-diphenyl-cyclohex-2-enons (**4**) mit Methylvinylketon, welche sich an räumlich korrekten Modellen auch über das bicyclische Halbacetal zwanglos darstellen lässt.

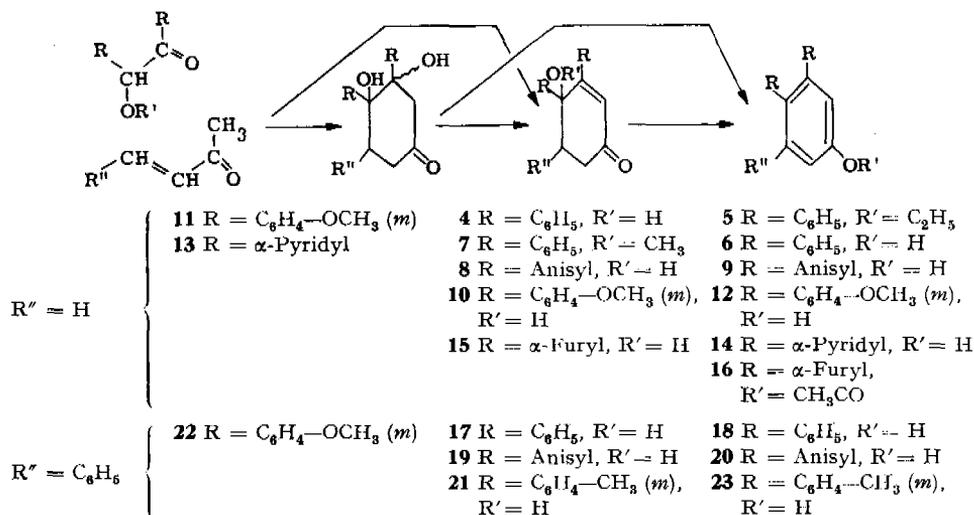
Die neue Herstellungsweise von 3,4-Diphenylphenol ist in bezug auf Arbeitsaufwand und Ausbeuten den bekannten Herstellungsverfahren [2] weit überlegen.

¹⁾ **6** ist auch aus Benzoinmethyläther und Methylvinylketon über das in 37proz. Ausbeute isolierte 4-Methoxy-3,4-diphenylcyclohex-2-enon (**7**) erhältlich.



Die Umsetzung von Anisoin mit Methylvinylketon führte analog über **8** zum Phenol **9**. Nebenprodukt war wenig Anisil. Beim 3,3'-Dimethoxy-benzoin konnten neben dem α,β -ungesättigten γ -Hydroxyketon **10** und beim α -Pyridoin als einziges Reaktionsprodukt²⁾ das Aldol **11** bzw. **13** gefasst werden. Die Wasserabspaltung aus den Aldolen **11** und **13** zu den Phenolen **12** und **14** erfolgte mit 85proz. Phosphorsäure schwieriger als aus den α,β -ungesättigten γ -Hydroxyketonen **4** und **8** und,

Tabelle. Umsetzung von Benzoin, Benzoinmethyläther ($R' = \text{CH}_3$), Anisoin, 3,3'-Dimethoxybenzoin, α -Pyridoin, α -Furoin mit Methylvinylketon ($R'' = \text{H}$) und von Benzoin, Anisoin, 3,3'-Dimethoxybenzoin mit Benzylidenacetone ($R'' = \text{C}_6\text{H}_5$)



²⁾ Möglicherweise infolge Stabilisierung der Hydroxylgruppen durch Wasserstoffbrücken zum Pyridinstickstoffatom.

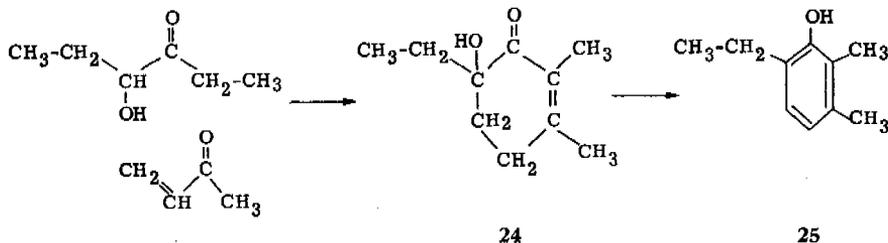
wohl infolge einer Pinakolinumlagerung als Konkurrenzreaktion, mit etwas schlechteren Ausbeuten. 2,2'-Dimethoxy-benzoin reagierte mit Methylvinylketon und Alkali nicht, oder nur teilweise zu 2,2'-Dimethoxybenzil.

α -Furoid gab mit Methylvinylketon in ausgezeichneter Ausbeute das ungesättigte Hydroxyketon **15**, welches beim Erhitzen mit oder ohne Säure verharzte. Die Umwandlung in das wenig stabile 3,4-Di-(α -furyl)-phenylacetat (**16**) gelang durch Umsetzung von **15** mit Acetanhydrid/Pyridin und anschliessender Einwirkung von Kalium-tert.-amylat.

Weitere Versuche bestätigen und ergänzen die einzige systematische, uns auf diesem Gebiet bekannte Untersuchung von *Garner* [3], der u. a. zeigte, dass bei der alkalischen Kondensation von Benzoin mit Benzylidenaceton³⁾ primär *Michael*-Addition zum 2-Hydroxy-1,5-dioxo-1,2,3-triphenyl-hexan und anschliessend Aldolkondensation und Wasserabspaltung zum 4-Hydroxy-3,4,5-triphenyl-cyclohex-2-enon (**17**) eintritt, welches mit Acetanhydrid 3,4,5-Triphenyl-phenylacetat und nach Verseifung 3,4,5-Triphenylphenol (**18**) gab. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, dass das 3,4,5-Triphenylphenol (**18**) schon früher von *Smith* [4] aus Benzoin und Aceton in Gegenwart von Kaliumcyanid über das α,β -ungesättigte γ -Hydroxyketon **17** erhalten worden war.

Analog den Umsetzungen mit Methylvinylketon führte die Reaktion von Anisoin mit Benzylidenaceton über das Enon **19** zum 3,4-Dianisyl-5-phenylphenol (**20**), während beim *m*-Anisoin, neben dem Enon **21**, etwas Aldol **22** isoliert werden konnte. Die beiden Ketone **21** und **22** wurden mittels Phosphorsäure zum Phenol **23** dehydratisiert, das Aldol **22** – aus bereits erwähnten Gründen – nur in geringer Ausbeute. *o*-Anisoin reagierte nicht mit Benzalacetone.

Einen prinzipiell anderen Verlauf als die Umsetzung der α -Hydroxyketone vom Benzointyp nimmt die Reaktion der Acyloine 2-Hydroxy-butan-3-on und 2-Hydroxypentan-3-on mit Benzylidenaceton bzw. 2-Methylbuten-3-on (vgl. [5]). Sie führt offenbar einheitlich unter Erhaltung der α -Hydroxyketon-Gruppe zu α,β -ungesättigten 2-Ketocyclohex-3-enolen [5]. Am unten formulierten Beispiel mit Propionoin und Methylvinylketon konnten wir dieses überraschende Ergebnis bestätigen. Dehydratisierung des ungesättigten Acyloins **24** gab das bereits bekannte, auf anderem Weg hergestellte [6] 6-Äthyl-2,3-dimethylphenol (**25**).



Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 3.598.71 und frühere) und der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

³⁾ Anstelle von Benzyliden-aceton kann mit Vorteil auch Benzaldehyd und Aceton eingesetzt werden [3].

Experimenteller Teil

4-Hydroxy-3,4-diphenyl-cyclohex-2-enon (**4**). Die Lösung von 2,0 g (9,4 mmol) Benzoin und 0,66 g (9,4 mmol) Methylvinylketon in 30 ml Dioxan wurde bei 0° unter N₂ tropfenweise mit ebenfalls auf 0° gekühlten Lösung von 0,62 g (11 mmol) KOH in 10 ml Wasser versetzt, 30 Min. unter Eiskühlung gerührt und 2 Tage bei 20° stehengelassen. Der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft, mit 2N HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 2N Na₂CO₃ und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Sikkon getrocknet und eingedampft. Das dunkelgelbe Öl (2,32 g, 93%) wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet. IR.-Banden in CCl₄ bei 3590 (OH), 1680 (CO), 1600 (Ar), 1570 (Ar) cm⁻¹.

1-Äthoxy-3,4-diphenylbenzol (**5**) und *3,4-Diphenylphenol* (**6**). 2,23 g **4** wurden mit 30 ml 85proz. H₃PO₄ unter N₂ 4 Std. auf 150° erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Die wässrige Suspension wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wie oben gewaschen, getrocknet und eingedampft. Vom Rohprodukt (1,82 g) wurden 1,428 g an Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Benzol eluierte 184 mg (8%) **5**, aus Petroläther und Äthanol/Wasser, Smp. 95°. Keine Smp.-Erniedrigung mit **5** aus **6**. IR.-Banden in CCl₄ bei 1610 (Ar), 1570 (Ar), 1205 (Ar—O—C), 1060 (Ar—O—C) cm⁻¹. – NMR.-Signale in CDCl₃ bei 1,43 t, 3 II; 4,12 q, 2 H; 6,8–7,5, 13 H. Identisches NMR. mit **5** aus **6**.

C₂₀H₁₈O (274) Ber. C 87,55 II 6,62% Gef. C 86,94 H 6,73%

Benzol/Äther 4:1 eluierten 1,135 g (70%) reines farbloses **6**: Kp. 240°/0,05 Torr im Kugelrohr. – IR.-Banden in CCl₄ bei 3600 (OH), 1610 (Ar), 1580 (Ar), 1570 (Ar) cm⁻¹. – NMR.-Signale in CCl₄ bei 4,62 s, 1 H; 6,8–7,4, 13 H.

C₁₈H₁₄O₄ (294) Ber. C 87,77 H 5,73% Gef. C 87,70 H 5,86%

Äther **5** aus **6**. 65 mg Phenol **6**, 10 ml Aceton, 81 mg Äthyljodid und 300 mg K₂CO₃ wurden 72 Std. unter N₂ unter Rückfluss gekocht, nach Zugabe von Äther filtriert und eingedampft. Aus Hexan 70 mg **5** (97%), Smp. 95°.

C₂₀H₁₈O (274) Ber. C 87,55 II 6,62% Gef. C 87,38 H 6,78%

O-Acetyl-Derivat aus **6**. Mit Acetanhydrid/Pyridin 16 Std. 20°. Aus CH₂Cl₂/Hexan Smp. 131°. – NMR.-Signale in CDCl₃ bei 2,30 s, 3 H; 6,9–7,6, 13 H.

C₂₀H₁₆O₂ (288) Ber. C 83,31 II 5,59% Gef. C 83,20 II 5,58%

O-3,5-Dinitrobenzoyl-Derivat aus **6**. Aus 520 mg Phenol **6** und 1 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 3 ml abs. Pyridin über Nacht bei 20°. Aus Äther 730 mg (79%) gelbliche Krist. Smp. 146°. – IR.-Banden in CHCl₃ bei 1759 (CO), 1630 (Ar), 1600 (Ar) cm⁻¹. – NMR.-Signale in CDCl₃ bei 7,0–7,5 13 H; 9,03, 3 H.

C₂₅H₁₈N₂O₆ (440) Ber. C 68,18 II 3,66% Gef. C 68,07 H 3,41%

4-Methoxy-3,4-diphenyl-cyclohex-2-enon (**7**). Aus 3,23 g (14,3 mmol) Benzoinmethyläther, 1,0 g (14,3 mmol) Methylvinylketon in 40 ml Methanol und 1,12 g (20 mmol) KOH in 10 ml Wasser wie bei **4**. Das Reaktionsprodukt (3,69 g) wurde an Kieselgel chromatographiert. CCl₄/CHCl₃ 15:1 eluierten 1,468 g (37%) **7**. Aus Methanol/Wasser, Smp. 76°. – IR.-Bande in CCl₄ bei 1680 (CO) cm⁻¹. – NMR.-Signale in CDCl₃ bei 1,7–3,2, 4 II; 3,10 s, 3 H; 6,71 s, 1 H; 7,2–7,7, 10H.

C₁₉H₁₈O₂ (278) Ber. C 81,98 H 6,52% Gef. C 81,89 H 6,54%

Phenol 6 aus **7**. 1,04 g **7** gab mit 40 ml 85proz. H₃PO₄ wie bei **6** 927 mg Rohprodukt. Aus Aluminiumoxid (Akt. II) mit Äther 768 mg (87%) reines **6**. *O-Acetyl-Derivat*, Smp. 128–130°, identisch mit obigem.

4-Hydroxy-3,4-di-(p-methoxyphenyl)-cyclohex-2-enon (**8**). Aus 3,0 g (11,0 mmol) Anisoin, 770 mg (11,0 mmol) Methylvinylketon und 750 mg (13,5 mmol) KOH in 10 ml Wasser, wie bei **4**. Das Produkt (**8**, 2,624 g, 72%) wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet. – IR.-Banden in CCl₄ bei 3600 (OH), 1670 (CO), 1620 (Ar), 1580 (Ar) cm⁻¹.

3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-phenol (**9**). Aus 1,805 g **8** mit 30 ml 85proz. H₃PO₄ unter N₂ 5 Std. 150° wie bei **6**. Chromatographie des Rohprodukts (1,28 g) an Aluminiumoxid (Akt. II) gab mit Benzol/Äther 4:1 853 mg (50%) **9**. Aus Äthanol/Wasser, Smp. 159°. – IR.-Banden in CCl₄ bei

3580 (OH), 1610 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} . - NMR.-Signale in CDCl_3 bei 3,78 s, 6 H; 5,32 s, 1 H; 6,6-7,3, 11 H. Nebenprodukt aus dem Chromatogramm: 193 mg (14%) Anisil.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (306) Ber. C 78,41 H 5,92% Gef. C 78,20 H 6,16%

O-3,5-Dinitrobenzoyl-Derivat. Aus Benzol/Cyclohexan, Smp. 166°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ (500) Ber. C 64,79 H 4,03% Gef. C 64,75 H 4,13%

4-Hydroxy-3,4-di-(*m*-methoxyphenyl)-cyclohex-2-enon (**10**) und 3,4-Dihydroxy-3,4-di-(*m*-methoxyphenyl)-cyclohexanon (**11**). Aus 961 mg (3,52 mmol) 3,3'-Dimethoxybenzoin, 248 mg (3,52 mmol) Methylvinylketon in 50 ml Methanol und 250 mg (4,47 mmol) KOH in 10 ml Wasser wie bei **2**. Bei der Chromatographie an Silicagel eluierte Benzol 71 mg (8%) 3,3'-Dimethoxybenzil. Mit Benzol/Chloroform 1:1 wurden aus 1,08 g Rohprodukt 580 mg (51%) öliges **10** erhalten (IR.-Banden in CHCl_3 bei 3580 (OH), 1660 (CO), 1590 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1}) und 93 mg (10%) 3,3'-Dimethoxybenzoin. Chloroform eluierte 215 mg (18%) **11**. Aus Aceton/Hexan, Smp. 141°. - IR.-Banden in CHCl_3 bei 3350 (OH), 1700 (CO), 1590 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (342) Ber. C 70,15 H 6,48% Gef. C 70,16 H 6,44%

3,4-Di-(*m*-methoxyphenyl)-phenol (**12**). a) Aus 580 mg **10** wie bei **6**. Chromatographie des Reaktionsproduktes (540 mg) an Kieselgel gab mit Benzol/Essigester 10:1 340 mg **12**. Aus Aceton/Hexan, Smp. 133°. - IR.-Banden in CHCl_3 bei 3590 (OH), 1590 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} . - NMR.-Signale in Deuterioaceton bei 2,78 s, 1 H; (OH); 3,60 s, 3 H; 3,62 s, 3 H; 6,6-7,4, 11 H.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (306) Ber. C 78,41 H 5,92% Gef. C 78,39 H 5,86%

b) Aus 48 mg **11** wie oben, aber 5 Std. bei 170°. Chromatographie des Rohproduktes (41 mg) an Kieselgel gab 14 mg (33%) **12**, Smp. 131°. Mit obigem Präparat keine Smp.-Erniedrigung; IR. identisch.

3,4-Dihydroxy-3,4-di-(α -pyridyl)-cyclohexanon (**13**). 5,0 g (23,3 mmol) α -Pyridoin, 1,63 g (23,3 mmol) Methylvinylketon in 70 ml Dioxan und 1,4 g (25 mmol) KOH in 20 ml Wasser gaben wie bei **4** 5,60 g eines teilweise krist. Reaktionsproduktes. Chromatographie von 1,05 g an Kieselgel gab mit Chloroform 841 mg (68%) Eluat. Aus Benzol/Cyclohexan und Äthanol/Wasser, Smp. 147°. - IR.-Banden in CHCl_3 bei 3230 (OH), 1720 (CO), 1600 (Ar), 1575 (Ar) cm^{-1} . - NMR.-Signale in CDCl_3 bei 1,9-3,7, 6 H; 7,0-7,3, 2 H; 7,5-8,1, 2 H.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (284) Ber. C 67,59 H 5,62% Gef. C 67,49 H 5,62%

3,4-Di-(α -pyridyl)-phenol (**14**). 388 mg **13** wie bei **4** gaben 158 mg Öl, das an Kieselgel chromatographiert wurde. Essigester eluierte 146 mg (43%) **14**. Aus Benzol/Cyclohexan und Äthanol/Wasser, Smp. 153°. - IR.-Banden in CHCl_3 bei 3700 (OH), 3150 (OH), 1600 (Ar), 1590 (Ar) cm^{-1} . - NMR.-Signale in CDCl_3 bei 6,7-7,7, 9 H; 8,45-8,7, 2 H.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (248) Ber. C 77,40 H 4,87% Gef. C 77,34 H 5,02%

3,4-Di-(α -furyl)-4-hydroxy-cyclohex-2-enon (**15**). 5,0 g (26 mmol) α -Furoin in 70 ml Dioxan, 1,82 g (26 mmol) Methylvinylketon und 1,68 g (30 mmol) KOH in 20 ml Wasser gaben analog **2** 5,902 g (93%) **15**. Aus Benzol/Cyclohexan und Äthanol/Wasser, Smp. 139°. - IR.-Banden in CHCl_3 bei 3570 (OH), 1650 (CO), 1590 (Ar) cm^{-1} . - NMR.-Signale in CDCl_3 bei 2,3-2,8, 4 H; 3,34 s, 1 H; 6,27-6,8, 4 H; 7,0-7,1, 1 H; 7,5-7,7, 2 H.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244) Ber. C 68,84 H 4,96% Gef. C 68,74 H 5,20%

3,4-Di-(α -furyl)-phenylacetat (**16**). 1,0 g (4,2 mmol) **15** in 10 ml Pyridin und 10,8 g (106 mmol) Acetanhydrid wurden unter N_2 48 Std. gerührt. Kalium-*t*-amylalkoholat aus 800 mg K und 20 ml tert.-Amylalkohol wurden bei 20° dazu getropft. Der Ansatz wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht, eingengt, mit Eis versetzt und mit 2N HCl auf pH 6 gebracht. Die Lösung wurde rasch mit Essigester ausgeschüttelt, der Essigester mit eiskalter 2N KHCO_3 und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Sikkon getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel gab mit Benzol/Essigester 10:1 380 mg Öl; nochmalige Chromatographie gab 180 mg reines **16** und 182 mg gelbliches Harz. Das reine **16** verfärbte sich beim Stehen über Nacht. - IR.-Banden in CHCl_3 bei 1760 (CO), 1620 (Ar) cm^{-1} . - NMR.-Signale in CDCl_3 bei 2,33 s, 3 H; 6,0-6,25, 2 H; 6,42-6,6, 2 H; 7,0-7,8, 5 H.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268) Ber. C 71,63 H 4,51% Gef. C 71,60 H 4,51%

4-Hydroxy-3,4,5-triphenyl-cyclohex-2-enon (**17**). 2,0 g (9,4 mmol) Benzoin und 1,38 g (9,4 mmol) Benzalacetone in 100 ml Dioxan gaben mit 0,60 g (10,7 mmol) KOH in 20 ml Wasser wie bei **4** 2,689 g (89%) **17**. Aus Benzol und Essigester, Smp. 252°. – IR.-Banden in Nujol bei 3390 (OH), 1650, 1640, 1630, 1590 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (340) Ber. C 84,68 H 5,92% Gef. C 84,53 H 5,91%

3,4,5-Triphenylphenol (**18**). 1 g **17** mit 50 ml 85proz. H_3PO_4 wie bei **6** gab 0,95 g (100%) **18**, Smp. 224°. Aus Benzol/Cyclohexan und im HV. sublimiert, Smp. 228°, keine Smp.-Erniedrigung mit **17**. – IR.-Banden in CCl_4 bei 3600 (OH), 1600 (Ar), 1580 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} . – NMR.-Signale in Deuteriodimethylsulfoxid bei 6,7–7,5, 17 H; 9,42 s, 1 H (OH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$ (322) Ber. C 89,41 H 5,63% Gef. C 89,42 H 5,62%

4-Hydroxy-3,4-di-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-cyclohex-2-enon (**19**). Kalium-tert.-butylat aus 500 mg K in 10 ml *t*-Butylalkohol wurde unter Rühren zur Aufschlammung von 2,0 g Anisoin und 1,10 g Benzalacetone in 100 ml *t*-Butylalkohol getropft, wobei ein dicker Brei entstand. Der Ansatz wurde nach 16 Std. eingeeengt, mit 2N HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Weitere Aufarbeitung wie bei **4** gab 2,98 g (100%) **19**; aus Benzol, Smp. 209°. – IR.-Banden in CHCl_3 bei 3530 (OH), 1650 (CO), 1600 (Ar), 1560 (Ar) cm^{-1} . – NMR.-Signale in CDCl_3 bei 1,58, 1 H; 2,42 s, 1 H; 2,68–3,0, 2 H; 3,72 s, 3 H; 3,78 s, 3 H; 6,6–7,5, 14 H.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (400) Ber. C 77,98 H 6,04% Gef. C 77,76 H 5,90%

3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-5-phenylphenol (**20**). Aus 281 mg **23** und 20 ml 85proz. H_3PO_4 wie bei **6**. Das Präparat (251 mg) gab bei der Chromatographie an Kieselgel/Celit 3:1 mit Benzol 214 mg (80%) **20**. Sublimation bei 220° 0,05 Torr; Smp. 119°. – IR.-Banden bei 3600 (OH), 1605 (Ar), 1590 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} . – NMR.-Signale in CDCl_3 bei 3,68 s, 3 H; 3,75 s, 3 H; 5,25 s, 1 H; 6,6–7,3, 15 H.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (382) Ber. C 81,65 H 5,80% Gef. C 81,64 H 5,55%

4-Hydroxy-3,4-di-(m-methoxyphenyl)-5-phenyl-cyclohex-2-enon (**2**) und *3,4-Dihydroxy-3,4-di-(m-methoxyphenyl)-5-phenyl-cyclohexanon* (**22**). Aus 2,15 g 3,3'-Dimethoxybenzoin und 1,15 g Benzalacetone in 50 ml Methanol und 500 mg KOH in 10 ml Wasser krist. in 2 Tagen 2,74 g (87%) **21**. Aus Aceton/Hexan, Smp. 172°. – IR.-Banden in CHCl_3 bei 3500 (OH), 1650 (CO), 1590 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} . – NMR.-Signale in CDCl_3 bei 2,79 s, 1 H; 2,8–3,9, 3 H; 3,69 s, 3 H; 3,75 s, 3 H; 6,68 s, 1 H; 6,7–7,5, 13 H.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (384) Ber. C 77,98 H 5,83% Gef. C 77,75 H 5,83%

Die überstehende Lösung wurde mit 2N HCl angesäuert, mit CHCl_3 ausgeschüttelt, das Chloroform mit 2N KHCO_3 und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Sikkon getrocknet und eingedampft. Benzol/Essigester 1:1 eluierten aus Kieselgel 316 mg (10%) **22**. Aus Benzol/Cyclohexan Smp. 199°. – IR.-Banden in CHCl_3 bei 3620 (OH), 1720 (CO), 1600 (Ar), 1590 (Ar) cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (418) Ber. C 74,62 H 6,26% Gef. C 74,84 H 6,14%

3,4-Di-(m-methoxyphenyl)-5-phenylphenol (**23**). Aus **21** wie bei **6**. Benzol/Essigester 10:1 eluierten aus Kieselgel 1,12 g (80%) **23**. Aus Methylchlorid/Hexan, Äthanol/Wasser und Äther/Hexan Smp. 147°. – IR.-Banden in CHCl_3 bei 3610 (OH), 1580 (Ar), 1570 (Ar) cm^{-1} . – NMR.-Signale in CDCl_3 bei 3,43 s, 3 H; 3,55 s, 3 H; 3,58 s, 1 H; 6,3–7,2, 15 H. Gleiches Produkt in 14proz. Ausbeute aus **22**.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (382) Ber. C 81,65 H 5,80% Gef. C 81,72 H 5,80%

6-Äthyl-6-hydroxy-2,3-dimethyl-cyclohex-2-enon (**24**). Aus 3,0 g Propionoin, 1,82 g Methylvinylketon und 1,7 g KOH in 10 ml Wasser wie bei **4**. Benzol/Essigester 10:1 eluierten aus Kieselgel 2,51 g (57%) öliges **24**. Destillation im Kugelrohr bei 90°/0,05 Torr. – IR.-Banden (liquid) bei 3530 (OH), 1675 (CO), 1640 (C=C) cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (168) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,50 H 9,53%

6-Äthyl-2,3-dimethylphenol (**25**). Aus **24** wie bei **6**. Benzol eluierte **25** aus Kieselgel. Ausbeute 23%. Smp. 52°. – IR.-Banden (liquid) bei 3620 (OH), 1620 (Ar), 1580 (Ar) cm^{-1} . – NMR.-Signale in CCl_4 bei 1,20 t, 3 H; 2,10 s, 3 H; 2,20 s, 3 H; 2,52, 2 H; 4,38 s, 1 H; 6,55 d, 1 H; 6,77 d, 1 H.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,79 H 9,33%

Acetyl-Derivat. Aus 25 mit Pyridin/Acetanhydrid 16 Std. 20°. Das ölige Produkt wurde im Kugelrohr bei 120°/0,05 Torr destilliert. – IR.-Bande (liquid) bei 1770 (CO) cm^{-1} . – NMR.-Signale in CCl_4 bei 1,10 t, 3 H; 1,96 s, 3 H; 2,22 s, 6 H; 2,30, 2 H; 6,87 s, 2 H.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. Manser) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Steiner, Ch. Egli, N. Rigassi, S. E. Helali & E. Hardegger, *Helv.* 57, 1137 (1974).
- [2] H. E. Zimmermann & D. J. Schuster, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4527 (1962); W. Polaczkowa & N. Porowska, *Roczniki chem.* 34, 1659 (1960).
- [3] J. B. Garner, *Amer. chem. J.* 37, 143 (1904).
- [4] A. Smith, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 65 (1893).
- [5] J. Colonge & P. Brison, *Bull. Soc. chim. France* (1962) 96.
- [6] L. I. Smith & J. W. Opie, *J. org. Chemistry* 6, 427 (1941).

13. Farbstoffe aus der Bibenzyl-Reihe

von Badrig K. Manukian, Walter Huber und Ernst Glanzmann

Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG, 5605 Dottikon

(4. X. 74)

Zusammenfassung. 4,4'- und 2,2'-Diaminobibenzyl wurden tetrazotiert und mit Acetessigsäure-anilid bzw. Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid gekuppelt. Die erhaltenen Disazofarbstoffe, darunter X, färben Polyvinylchlorid grünlich-gelb; X (Kopplungsprodukt aus tetrazotiertem 2,2'-Diamino-bibenzyl und 2 mol Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid) weist ähnliche Eigenschaften wie Pigment Yellow 83 auf. Vier Diaminobibenzyle, mit je 2 Mol.-Äquiv. 1-Chlor-4-nitro-acridon umgesetzt, ergaben lineare Diacridone, die sich aber nicht zur Färbung von Weich-PVC eignen.

Benzidin (I) wird heute wegen seiner cancerogenen Eigenschaft [1] nicht mehr für die Synthese von Farbstoffen eingesetzt. Man ist deshalb bestrebt, die entstandene Lücke durch strukturell ähnlich gebaute Verbindungen auszufüllen, deren Gesteungskosten im Vergleich zu I nicht zu hoch sind [2]. Auf der Suche nach solchen Ersatzaminen sind wir auf 4,4'-Diamino-diphenylmethan (II) und 4,4'-Diamino-bibenzyl (III) gestossen. II und III unterscheiden sich vom Benzidin dadurch, dass hier eine Methylen- bzw. eine Äthylengruppe zwischen die beiden Phenylkerne eingeschoben ist. Dadurch wird zwar die gesamte Konjugation der Benzidinmolekel unterbrochen, dafür aber sinkt beim Diamin II die Cancerogenität beträchtlich ab [3]; über die Toxikologie des Diamino-bibenzyls ist unseres Wissens noch nichts publiziert worden. Die Diamino-bibenzyle sind in der Farbstoffchemie wenig bekannt [4] und sind kaum als Edukte zur Herstellung von Pigmentfarbstoffen eingesetzt worden. In der Annahme, dass sie als eine Art «Bi-toluidine» weniger gefährlich sein werden als II¹⁾, haben wir ausgehend von den Diaminobibenzylen 4,4'-Diamino-(III)²⁾, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor- (IV), 4,4'-Diamino-2,2'-dimethyl- (V) und 2,2'-

¹⁾ Über die Toxizität von 4,4'-Diamino-diphenylmethan, *o*- und *p*-Toluidin vgl. [1] [3] [5].

²⁾ Weitere Bezeichnungen für III: *p,p'*-Diamino-1,2-diphenyläthan bzw. α,α' -Bi-*p*-toluidin, *Chem. Abstr. R.N. Index* 71 (1969) [621-95-4]; für VI: *o,o'*-Diamino-1,2-diphenyläthan bzw. α,α' -Bi-*o*-toluidin, *Chem. Abstr. R.N. Index* 74-75 (1971) [34124-14-6].