

FRIEDRICH WESSELY, ERICH ZBIRAL und EDMUND LAHRMANN

Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole, IX¹⁾

Umsetzung von Chinolen und Chinolacetaten mit Natriumacetylid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. Mai 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Von Benzochinolen und Benzochinolacetaten ausgehend, wurden durch Umsetzung mit Natriumacetylid sowohl aromatische Verbindungen (Äthinylphenole) wie auch hydroaromatische (Cyclohexadienole) erhalten. Die letzteren waren u. a. der oxydativen Kupplung und Umlagerungsreaktionen zugänglich. Diese führten, je nach den eingehaltenen Bedingungen, sehr selektiv zu entsprechenden (stabilen) aromatischen Endprodukten, welche sich auf einem anderen Weg schwer darstellen lassen dürften.

Bei den bisher von uns studierten Umsetzungen von *p*-Benzochinolen bzw. *p*-Benzochinolacetaten mit metallorganischen Verbindungen konnten bisweilen hydroaromatische, ungesättigte Verbindungen vom Typus der Cyclohexadien-(2.5)-diole-(1.4) erhalten werden^{2,3)}; diese zeichneten sich durch große Unbeständigkeit aus. Mit *o*-Chinolacetaten wurden hingegen überhaupt keine Cyclohexadien-(3.5)-diole-(1.2) erhalten, bis auf die Umsetzung von 2-Methyl-*o*-benzochinolacetat mit Mg-Verbindungen monosubstituierter Acetylenverbindungen. Dabei erhielten wir stabile Cyclohexadien-(3.5)-diole-(1.2)¹⁾. Die Stabilität dieser Verbindungen dürfte offenbar in engem Zusammenhang mit der vorhandenen Acetylenbindung stehen. Auffällig war, daß es uns bisher nicht gelungen war, mit Acetylen selbst derartig stabile 1.2-Diole zu erhalten. Inzwischen haben auch W. RIED und Mitarbb. ähnliche stabile Diole aus *p*-Chinonen erhalten^{4,5)}. Im Hinblick auf die interessanten Eigenschaften, die uns schon früher¹⁾ aufgefallen waren, setzten wir unsere Untersuchungen an Benzochinolen und Benzochinolacetaten der *o*- und *p*-Reihe mit dem unsubstituierten Acetylen fort. Dabei erhielten wir nachfolgende Ergebnisse:

A. UMSETZUNG VON NaC:CH MIT 4-METHYL-*p*-BENZOCHINOL

Als Reaktionsprodukt erhielten wir in 60–70-proz. Ausb. eine in Wasser leicht lösliche Verbindung C₉H₁₀O₂, der die Konstitution I des 1-Methyl-4-äthynyl-cyclohexadien-(2.5)-diols-(1.4) zukommt. Es handelt sich also um ein Reaktionsprodukt, welches durch die von uns bei *p*-Benzochinolen schon früher beobachtete und daher

¹⁾ VIII. Mitteil.: F. WESSELY und E. ZBIRAL, Liebigs Ann. Chem. 605, 98 [1957].

²⁾ E. SCHINZEL und F. WESSELY, Mh. Chem. 86, 912 [1955].

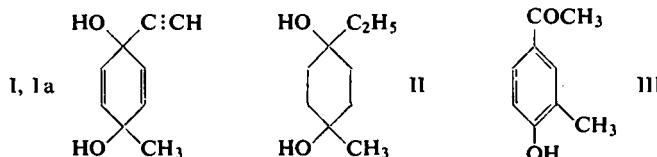
³⁾ F. WESSELY, L. HOLZER und H. VILCEK, Mh. Chem. 84, 655 [1953].

⁴⁾ W. RIED und H. J. SCHMIDT, Chem. Ber. 90, 2553 [1957].

⁵⁾ W. RIED und G. DANKERT, Angew. Chem. 69, 614 [1957].

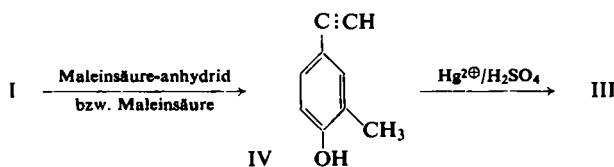
erwartete 1.2-Addition entstanden ist. Für die Konstitution I sind folgende Reaktionen beweisend.

1. Bei der *Hydrierung mit PtO₂* werden 4 Moll. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung einer farblosen, kristallinen Verbindung C₉H₁₈O₂, welche offenbar das 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexandiol-(1.4) (II) darstellt. Eine sterische Zuordnung der Verbindung II haben wir nicht vorgenommen.

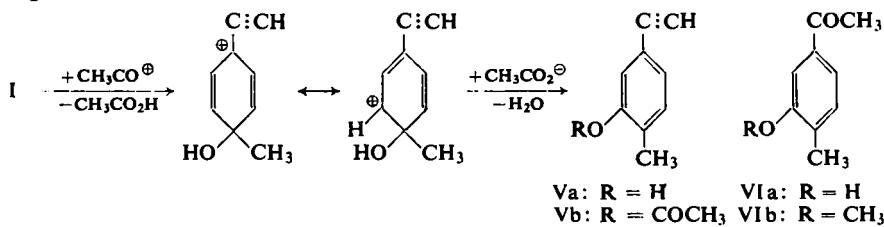


Der Unterschied im Hydrierungsverhalten gegenüber anderen 1.4-disubstituierten Cyclohexadien-(2.5)-diolen-(1.4), die dabei unter Eliminierung der zwei Hydroxylgruppen in die entsprechenden *p*-disubstituierten Benzolderivate übergingen, ist auffällig. Wir können dafür gegenwärtig keine befriedigende Deutung geben.

2. Als α -Äthinylicarbinol spaltet das Diol mit warmer 1 n NaOH Acetylen ab^{6,7)}.
3. Bei der Einwirkung verdünnter alkoholischer Schwefelsäure erfolgt eine Umlagerung, verbunden mit einer Hydratisierung der Dreifachbindung zum *p*-Hydroxyacetophenon III, dessen Konstitution durch Mischprobe mit einem authentischen Präparat⁸⁾ bewiesen wird.
4. Bei der Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid oder Maleinsäure tritt Umlagerung ohne Hydratisierung der Dreifachbindung ein. Das empfindliche Äthinylphenol IV konnte mit alkoholischer Schwefelsäure/Hg²⁺ in III übergeführt werden.



5. Acetyliert man I mit Acetanhydrid und Pyridin, so tritt ebenfalls eine Umlagerung ein. Es entsteht das acetylierte 2-Methyl-5-äthynyl-phenol Vb. Diese Reaktion muß analog der erstmalig von F. WESSELY und E. ZBIRAL¹⁾ beim 1-Methyl-2-[β -phenyl-äthynyl]-cyclohexadien-(3.5)-diol-(1.2) (VII) beschriebenen Umlagerung folgendermaßen verlaufen:



6) A. T. BABAJAN, J. Chim. gén. 9, 396 [1939]; C. 1939 II, 4464.

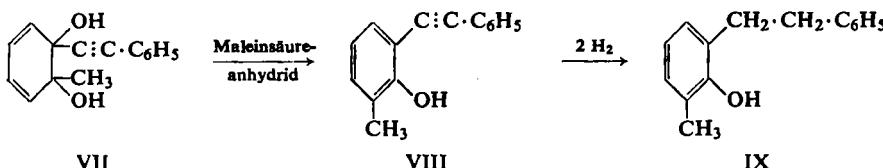
7) A. J. ZAKHAROVA, J. Chim. gén. 11, 939 [1941]; C. A. 37, 355 [1943].

8) J. KLINGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2699 [1885].

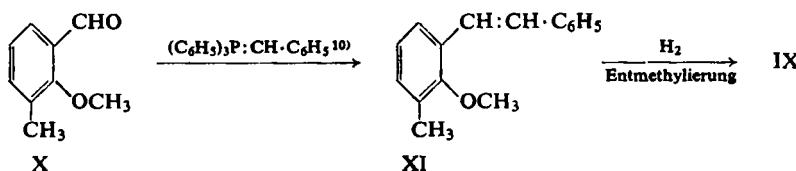
Zum Konstitutionsbeweis wurde das Phenolacetat Vb verseift und die Dreifachbindung hydratisiert. Anschließend wurde methyliert und das Methoxy-acetophenon VIb mit NaOCl oxydativ abgebaut zur bekannten 3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure⁹.

Sowohl bei der unter 3. als auch unter 4. angeführten Umlagerung handelt es sich um solche des Pinakolintyps.

Um noch in einem zweiten Fall den Verlauf, den die Umlagerung mit Maleinsäure-anhydrid im Gegensatz zur Umlagerung mit Pyridin/Acetanhydrid nimmt, zu demonstrieren, setzen wir die bereits bekannte Verbindung VII¹⁾ mit Maleinsäure-anhydrid um. Neben einer durch eine konkurrierende Dien-Reaktion erhaltenen,



nicht näher untersuchten Verbindung entstand ein Phenol, dessen unseren Erwartungen entsprechende Konstitution VIII auf folgendem eindeutigen Syntheseweg bewiesen wurde:



Die synthetische Verbindung erwies sich als identisch mit IX.

B. UMSETZUNG VON NaC₆H₅CH₂Cl MIT 4-METHYL-*p*-BENZOCHINOLACETAT

Als Hauptreaktionsprodukt konnte eine Verbindung Ia mit der Summenformel C₉H₁₀O₂ und dem Schmp. 114–115° gewonnen werden. Im Gemisch mit dem aus dem 4-Methyl-*p*-benzochinol erhaltenen Diol I trat eine erhebliche Schmp.-Depression auf.

Trotz dieser Depression kommt *Ia* dieselbe Konstitution wie *I* zu, denn sowohl die Umlagerung mit Pyridin/Acetanhydrid wie auch die Umlagerung mit Maleinsäure-anhydrid führt zu den gleichen phenolischen Endprodukten wie bei *I*. Daraus folgt, daß *Ia* ein Stereoisomeres von *I* ist. Eine sterische Zuordnung für *I* und *Ia* vermögen wir noch nicht zu treffen.

C. UMSETZUNG VON NaC₂CH₂ MIT 2-METHYL-*o*-BENZOCHINOLACETAT

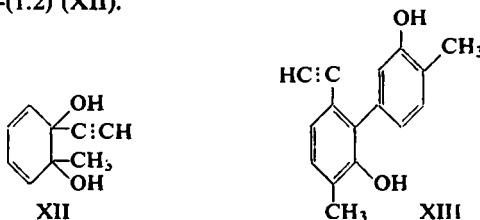
Wir erhielten folgende Reaktionsprodukte:

1. Das 2-Methyl-5-äthynyl-phenol¹⁾ (Va) in 25% d. Th., identifiziert über das Phenylurethan des hydrierten Produktes.

⁹⁾ W. BORSCHE und E. BÖCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4357 [1903].

¹⁰⁾ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1319 [1954].

2. In äußerst geringer Menge eine leicht sublimierbare, wasserlösliche Substanz C₉H₁₀O₂. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um das 2-Methyl-1-äthinal-cyclohexadien-(3,5)-diol-(1,2) (XII).



3. Eine phenolische Verbindung der Formel $C_{16}H_{14}O_2$ (Ausb. 20–25% d. Th.), deren Methyläther mit Neffscher Lösung¹¹⁾ eine schwerlösliche Quecksilberverbindung gibt. Dies deutet auf freien Acetylenwasserstoff hin.

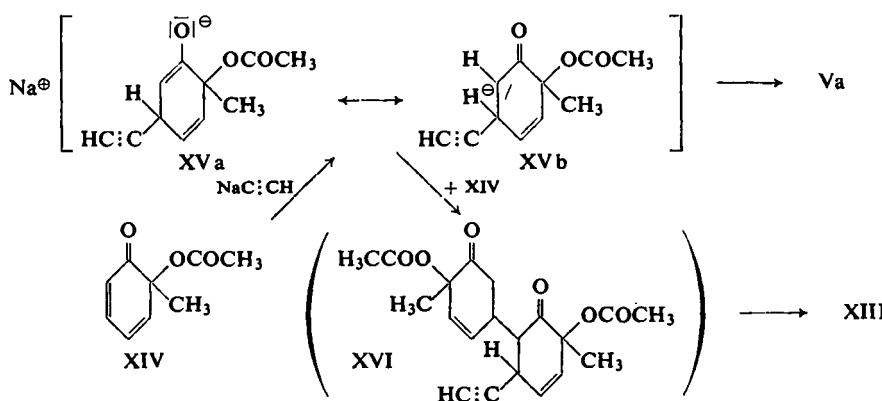
Die Hydrierung des Phenols verlief unter Aufnahme von 2 Moll. H₂ und zeigte damit das Vorliegen einer Dreifachbindung im Molekül an. Die Bromtitration¹²⁾ des Hydrierungsproduktes wies auf 3 freie *o*- bzw. *p*-Stellen hin.

Die Methoxylbestimmung des methylierten Phenols wies auf das Vorliegen von 2 phenolischen OH-Gruppen.

Aus dem IR-Spektrum des Phenols geht hervor, daß ein 1.2.3.4-tetrasubstituierter Benzolkern und ein 1.2.4-trisubstituierter Benzolkern vorliegen.

Auf Grund dieses Verhaltens der Verbindung und einer weiter unten zu erörtern-
den, plausiblen Entstehungsweise wurde von uns die Konstitution XIII als sehr
wahrscheinlich angesehen.

Nimmt man nämlich zunächst eine einfache Äthyinylierungsreaktion von 2-Methyl-*o*-benzochinolacetat (XIV) an, so bildet sich zuerst durch 1,4-Addition die hydroaromatische Zwischenstufe XVa \leftrightarrow XVb aus.



XVa ↔ **XVb** kann nun entweder unter Abspaltung von CH_3CO_2^- ¹³⁾ und Aromatisierung in das stabile Endprodukt **Va** übergehen oder sich in einer Sekundärreaktion an noch unverändertes **XIV** addieren zum Zwischenprodukt **XVI**, das nicht isolierbar

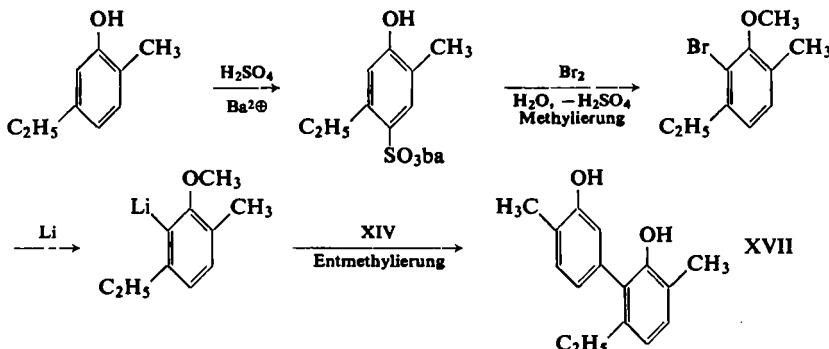
¹¹) J. R. JOHNSON und W. L. McEVEN, J. Amer. chem. Soc. **48**, 471 [1926].

12) B. SMITH, Acta chem. scand. **11**, 839 [1957].

13) O. POLANSKY, E. SCHINZEL und F. WESSELY, Mh. Chem. **87**, 33 [1956].

ist und entweder schon im Verlauf der Reaktion oder bei der Aufarbeitung unter Abspaltung von Essigsäure in XIII übergeht. Eine derartige Reaktionsfolge, die zu Biphenylderivaten führt, konnte bisher an den *o*-Benzochinolacetaten nicht beobachtet werden.

Die für das phenolische Reaktionsprodukt $C_{16}H_{14}O_2$ oben angenommene Konstitution konnte durch die folgende Synthese eindeutig gesichert und der angenommene Reaktionsverlauf damit sehr wahrscheinlich gemacht werden.



Das synthetische Präparat war nach Schmp. und Misch.-Schmp. identisch mit dem Hydrierungsprodukt von XIII.

D. UMSETZUNG VON NaC_2C MIT 2,4-DIMETHYL-*o*-BENZOCHINOLACETAT

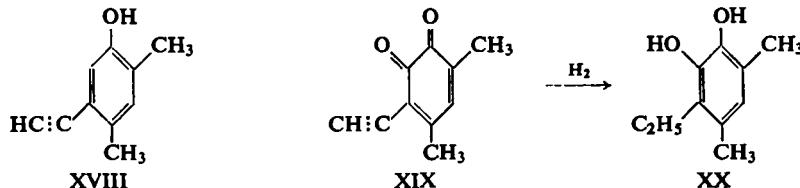
Die Aufarbeitung ergab in 52-proz. Ausbeute eine kristallisierte Substanz $C_{10}H_{10}O$, der die Konstitution XVIII zuzuordnen ist.

Die Umsetzung des Methyläthers mit NEFSCHER¹¹⁾ Lösung gibt eine schwerlösliche Quecksilberverbindung, die bei 165–167° schmilzt und auf freien Acetylenwasserstoff hindeutet.

Die *katalytische Hydrierung* von XVIII verläuft unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff und Bildung einer Verbindung mit dem Schmp. 36–39°¹⁴⁾, was wiederum eine Dreifachbindung anzeigt.

Die *Oxydation* von XVIII mit Kaliumnitrosodisulfat¹⁵⁾ ergibt eine rote, kristalline Substanz, die bei der katalytischen Hydrierung 3 Moll. Wasserstoff aufnimmt und eine Verbindung mit Schmp. 76–79° liefert.

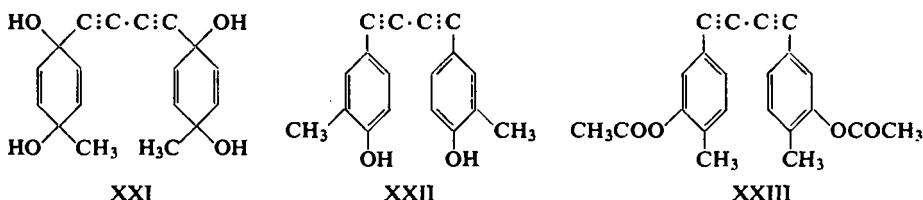
Aus diesem Hydrierbefund geht hervor, daß dem Oxydationsprodukt die Konstitution XIX, dem Hydrierungsprodukt XX zukommen muß.



¹⁴⁾ K. v. AUWERS und W. MAUSS, Liebigs Ann. Chem. 460, 294 [1928].

¹⁵⁾ H. J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. 85, 95 [1952].

Im Hinblick auf andere geplante Arbeiten, wollten wir das Verhalten von I bei einer *oxydatischen Verknüpfung der Äthinylgruppe* untersuchen. Wir hielten uns dabei an die Bedingungen, wie sie von E. H. R. JONES und Mitarbb.¹⁶⁾ angegeben werden. Wir erhielten ein Reaktionsprodukt $C_{18}H_{18}O_4$, das bei der katalytischen Hydrierung 8–9 Moll. H_2 aufnimmt. Dieser Befund weist darauf hin, daß beide Ringe von I bei der Verknüpfung ihren hydroaromatischen, ungesättigten Charakter beibehalten haben. Demnach muß man für das obige Reaktionsprodukt die Konstitution XXI annehmen:



Zur weiteren Sicherung dieser Konstitution führten wir mit Maleinsäure-anhydrid eine Umlagerung durch und isolierten eine phenolische Substanz $C_{18}H_{14}O_2$, die sich unter Aufnahme von 4 Moll. H_2 zu einer Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$ katalytisch hydrierten ließ, demnach also die Konstitution XXII besitzt.

Bewiesen wurde diese Formel durch folgende eindeutige Synthese: Wir verknüpften zwei Moleküle des Methyläthers von IV, dessen Konstitution durch Abbau bewiesen war, durch Oxydation mit Cu_2Cl_2 und O_2 zum entsprechenden Diinderivat, identisch mit dem Dimethyläther von XXII.

Bei der Umlagerung von XXI mit Pyridin/Acetanhydrid erhielten wir die unseren Erwartungen entsprechende Verbindung XXIII, deren Konstitution durch oxydative Verknüpfung zweier Molekeln Vb bestätigt wurde.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁷⁾

Umsetzung von NaC:CH mit 4-Methyl-p-benzochinol

I-Methyl-4-äthinyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) (I): Die Lösung von 4.1 g (1/30 Mol) 4-Methyl-p-benzochinol in ca. 50 ccm absol. Äther ließ man innerhalb von 5 Min. einer Lösung von $NaC:CH^{18)}$ (aus 2.3 g Na) in ca. 250 ccm getrocknetem flüssigem Ammoniak unter raschem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zutropfen. Nach 1 stdg. Rühren gab man 6 g feingepulvertes NH_4Cl zu, rührte noch einmal, ließ das NH_3 verdampfen und kochte den braun gefärbten Rückstand 6 mal mit 40 ccm Äther aus. I kristallisierte nach starkem Einengen der vereinigten Ätherfraktionen beim Anreiben in farbl. Kristallen aus. Nach dem Abkühlen in einer CO_2 /Alkohol-Mischung wurden die Kristalle abgesaugt und die Mutterlauge noch weiter verarbeitet. Nach dem Umlösen aus Äther zeigte I den Schmp. 118–120° (Zers.). Ausb. 65% d. Th. Die Substanz ist i. Hochvak. bei 65°/0.005 Torr sublimierbar.

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.24 H 6.71

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 1998; 1947, 1579.

¹⁷⁾ Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im Kofler-Apparat (Therm.-Ablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden im Kugelrohr durchgeführt. Alle Destillations- bzw. Sublimationstemperaturen wurden als Badtemp. angegeben.

¹⁸⁾ Org. Reactions V, 48 [1949] (R. ADAMS).

Konstitutionsbeweis für I

Katalyt. Hydrierung: 0.1 g PtO₂ hydrierte man in 20 ccm reinem Äthanol aus und setzte anschließend 60 mg I zu. In 1½ Stdn. wurden 37.4 ccm H₂ aufgenommen (für 4 Doppelbindungen ber. 39.2 ccm). Das ölige Hydrierungsprodukt ergab bei der Vakuum-Destillation 2 Fraktionen:

1. 50–60°/5 Torr: farbloses Öl, nicht näher untersucht;
2. 110°/1 Torr: farblose Nadeln, Schmp. 148–150°, Ausb. 35% d. Th.

C₉H₁₈O₂ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.56 H 11.34

Alkalieinwirkung: Eine kleine Menge von I wurde in einer Mikro-Zeisel-Apparatur mit etwas 1*n* NaOH versetzt^{6,7)}. Bei gelindem Erwärmen trat Abspaltung von Acetylen ein, welches im N₂-Strom in eine Cu₂Cl₂/NH₃-Vorlage gespült wurde und rotes CuC:CH bildete. Ein Blindversuch mit einem Äthinylphenol verlief negativ. Die alkalilöslichen Reaktionsprodukte wurden nicht näher untersucht.

Zusammensetzung der Vorlage: 0.75 g CuCl₂, in 3 ccm konz. NH₃ gelöst, wurden mit einer Lösung von 2.5 g H₂NOH·HCl und 1.5 g NH₄Cl in 50 ccm Wasser versetzt.

Einwirkung von alkohol. Schwefelsäure. Darstellung von III: 150 mg I wurden in 25 ccm reinem Äthanol gelöst, 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure hinzugefügt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand schwach alkalisch gemacht. Das mit CO₂ ausgefällte III wurde isoliert und destilliert. Bei 110–120°/0.1 Torr ging III als farbl. Öl über, das beim Anreiben kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Äther/Petroläther sublimierte III bei 80–90°/0.05 Torr. Schmp. 107–108°. Ausb. 75% d. Th. Der Misch-Schmp. mit authent. 4-Hydroxy-3-methyl-acetophenon⁸⁾ war ohne Depression.

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid bzw. Maleinsäure auf I. Darstellung von IV: Ein Gemisch von 0.6 g I, 6 g Maleinsäure-anhydrid und 15 ccm Benzol wurde unter Umschwenken erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, 1–2 Min. bei 60 bis 70° belassen und wieder abgekühlt. Nach dem Verdünnen mit Äther wurde mehrere Male mit 2*n* Na₂CO₃ und einmal mit Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert. Bei 60–65°/0.05 Torr ging IV als farbl., nicht kristallisierendes Öl über. Ausb. 55–60% d. Th. Da sich IV bereits innerhalb von 2 Stdn. unter Braunfärbung zersetzte, wurden sogleich 150 mg in einer Mischung von 25 ccm reinem Äthanol und 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure mit einer Spur HgSO₄ 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung, wie für III beschrieben, ergab eine Verbindung, die in Schmp. und Misch-Schmp. mit III übereinstimmte.

Bei der Anwendung von Maleinsäure statt Maleinsäure-anhydrid wurden 2 g Maleinsäure auf 0.4 g I in 20 ccm Benzol eingesetzt. Es wurde wie oben verfahren, obwohl ein Teil der Maleinsäure ungelöst blieb und nach der Reaktion abfiltriert wurde. Ausbeute an IV 63% d.Th.

Einwirkung von Acetanhydrid und Pyridin. Darstellung von Va bzw. Vb: 150 mg I wurden mit 15 ccm Acetanhydrid und 5 ccm absol. Pyridin über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des überschüss. Acetanhydrids und Pyridins i. Hochvak. (Kühlfalle) destillierte bei 80–90°/0.05 Torr ein farbl. Öl über (Vb). Ausb. 75% d. Th. Vb wurde mit etwas überschüss. 1*n* NaOH 1 Stde. unter N₂ im siedenden Wasserbad erhitzt. Das entstandene Phenol Va wurde mit CO₂ ausgefällt und nach der Isolierung bei 70–80°/0.05 Torr destilliert. Da sich Va in einigen Stdn. sehr stark braun färbte, wurde es sogleich mit alkohol. Schwefelsäure + HgSO₄ analog I hydratisiert. Der Schmp. des entstandenen Hydroxy-acetophenons¹⁹⁾ VIa lag bei 120–121°. Der hieraus mit Dimethylsulfat hergestellte Methyläther VIb wurde mit überschüss. ca. 20-proz. NaOCl-Lösung versetzt und 20 Min. auf 70° er-

¹⁹⁾ G. T. MORGAN und A. E. J. PETTET, J. chem. Soc. [London] 1934, 419.

wärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt i. Vak. sublimiert und schmolz bei 155–158°. Der Misch-Schmp. mit 3-Methoxy-4-methyl-benzoësäure⁹⁾ war ohne Depression.

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf VII: 180 mg VII wurden mit 3 g Maleinsäure-anhydrid in 20 ccm Benzol 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog wie bei der Umsetzung von I mit Maleinsäure-anhydrid. Das gebildete Phenol VIII wurde zur Reinigung in verd. Lauge gelöst und mit CO₂ wieder ausgefällt. Nach der erneuten Isolierung destillierte VIII als farbl. Öl bei 117–127°/0.02 Torr. Ausb. 70% d. Th. VIII wurde mit 10-proz. Pd/C hydriert und ging dabei in die farbl. kristallisierende Verbindung IX über, die bei 110–118°/0.05 Torr destillierte und bei 45–47° schmolz. Der Misch-Schmp. mit dem auf nachstehendem Weg synthetisierten IX war ohne Depression.

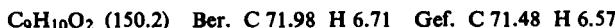
1-Phenyl-2-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthan (IX): Die Lösung von 0.6 g 2-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd²⁰⁾ (X) in 20 ccm absol. Äther ließ man im Verlauf von 10 Min. unter Rühren einer Lösung von 3.5 g Triphenylphosphin-benzylen¹⁰⁾ in 50 ccm absol. Äther zu tropfen. Man erwärmte das Reaktionsgemisch 1½ Stde. unter Rückfluß und zersetzte anschließend überschüss. Benzylid mit eiskalter NH₄Cl-Lösung. Das gebildete 1-Phenyl-2-[2-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen (XI)²¹⁾ wurde isoliert und bei 130–140°/0.05 Torr destilliert. Ausb. 56% d. Th. farbl. Öl. Das mit Pt-Mohr hydrierte und mit HBr in Eisessig entmethylierte Produkt zeigte den Schmp. 43–46° und erwies sich als mit dem oben gewonnenen IX identisch.

Das verwendete Triphenylphosphin-benzylen wurde durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge C₆H₅Li-Lösung in Äther zu einer äther. Lösung von Triphenylphosphoniumchlorid hergestellt.

Umsetzung von NaC:CH mit 4-Methyl-p-benzochinolacetat

Darstellung von Ia: 5 g (3/100 Mol) 4-Methyl-p-benzochinolacetat wurden mit 9/100 Mol NaC:CH in trockenem flüssigen Ammoniak, wie bei I beschrieben, umgesetzt. Das mit Kristallen durchsetzte ölige Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert:

1. Fraktion bis 60°/0.01 Torr: farbl. Öl, das nicht kristallisierte und nicht weiter untersucht wurde. Die 2. Fraktion destillierte von 60–90°/0.01 Torr und kristallisierte beim Anreiben. Nach dem Abpressen auf Ton und Sublimation bei 60–65°/0.01 Torr zeigten die farbl. Kristalle Ia den Schmp. 114–115°. Ausb. 53% d. Th.



Im Gemisch mit I trat eine Schmp.-Depression von 25° auf.

Die Umlagerung von Ia mit verd. alkohol. Schwefelsäure erfolgte, wie bei I beschrieben. Das bei 106–108.5° schmelzende Reaktionsprodukt wies im Gemisch mit III keine Schmp.-Depression auf.

Die Einwirkung von Acetanhydrid/Pyridin auf Ia erfolgte ebenfalls nach der für I, S. 2147, gegebenen Vorschrift. Die nach der Verseifung und Hydratisierung erhaltene Verbindung schmolz bei 119–121° und stimmte im Schmp. und Misch-Schmp. mit VIa überein.

Umsetzung von NaC:CH mit 2-Methyl-o-benzochinolacetat (XIV)

Wie bei I beschrieben, löste man 5 g (3/100 Mol) XIV in 50 ccm absol. Äther und setzte mit 9/10 Mol NaC:CH in 300 ccm trockenem flüssigem Ammoniak um. Bei der Aufarbeitung wurden die vereinigten Ätherextrakte 3 mal mit je 10 ccm dest. Wasser ausgeschüttelt. Die

20) J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] 113, 777 [1918].

21) Eine Auftrennung des erhaltenen Gemisches XI in die *cis-trans*-Isomeren wurde nicht versucht.

vereinigten währ. Extrakte dampfte man i. Vak. ein und destillierte das zurückbleibende Öl i. Vak. Bei 50–55°/0.05 Torr ging ein etwas ölig verunreinigtes Sublimat über. Nach Be- freiung von den öligen Anteilen durch Abpressen auf Ton und zweimaliger Vakuumsub- limation wurden 2 mg *XII* in farbl. Kristallen erhalten. Schmp. 135–136°.

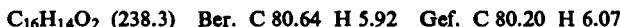


Der so von den wasserlöslichen Anteilen befreite Ätherextrakt wurde nach dem Verdampfen des Äthers in 1*n* NaOH gelöst und von geringen laugeunlöslichen, öligen Anteilen abfiltriert. Die mit CO₂ ausgefällten phenolischen Hauptbestandteile wurden wie üblich isoliert und i. Vak. destilliert:

1. Frakt.: 90–100°/0.05 Torr: farbl. Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Nach mehrmaliger Destillation zeigte *Va* den Schmp. 41–43°. Ausb. 20–25% d. Th.

Das Phenylurethan einer hydrierten Probe erwies sich nach Schmp. und Misch-Schmp. als identisch mit dem Phenylurethan der Tetrahydroverbindung des 2-Methyl-5-äthynil-phenols¹⁾ (*Va*).

Die 2. Frakt. destillierte bei 135–145°/0.005 Torr. Das farbl., sehr viskose Öl löste sich in heißem Petroläther und kristallisierte in der Kälte sehr langsam in farbl. Prismen wieder aus. Nach erneuter Vakuumdestillation (0.005 Torr) und abermaligem Umlösen aus Petroläther zeigte die Verbindung *XIII* den Schmp. 94.5–96°. Ausb. 20–25% d. Th.



Der mit Dimethylsulfat dargestellte Methyläther gab mit NEFScher Lösung¹¹⁾ eine Quecksilberverbindung, die sich vor dem Schmelzen zersetzte. Bei der Hydrierung mit Pd/C in reinem Äthanol entstanden unter Aufnahme von 2 Moll. H₂ farbl. Kristalle (XVII) vom Schmp. 106–107° (aus Petroläther). Die Bromtitration¹²⁾ zeigte 2.9 freie *o*- bzw. *p*-Stellen an.

Bei der Methoxybestimmung des mit Dimethylsulfat dargestellten Methyläthers von XIII wurden 1.97 Moll. OCH₃/Mol. gefunden. Die Misch-Schmelzprobe von XVII mit einem auf nachfolgend beschriebenem Wege dargestellten Produkt zeigte keine Depression.

2.3'-Dihydroxy-3.4'-dimethyl-6-äthyl-biphenyl (XVII): 4 g 2-Methyl-5-äthyl-phenol erwärmt man mit 5 ccm 95-proz. Schwefelsäure 20 Min. auf dem Wasserbad und versetze mit 100 ccm Wasser sowie BaCO₃ im Überschuß²²⁾. Nach dem Absaugen des BaSO₄ wurde das Filtrat unter Rühren bei 0° tropfenweise mit 4.5 g Br₂ in 8 ccm Eisessig versetzt, mit NaCl gesättigt und das ausgeschiedene Ba-Salz der 5-Brom-4-hydroxy-3-methyl-6-äthyl-benzolsulfonsäure abgesaugt. Aus dem Ba-Salz wurde das freie 6-Brom-2-methyl-5-äthyl-phenol durch Kochen mit 150 ccm 50-proz. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Nach der Reinigung durch Vakuumdestillation lagen 4.8 g (74% d. Th.) als farbl. stark lichtbrechendes Öl vor.

Obiges Bromphenol wurde mit Dimethylsulfat methyliert und 1 g des entstandenen Äthers mit einem Überschuß Li (50 mg) in absol. Äther umgesetzt. Nach dem Eintropfen von 0.24 g 2-Methyl-*o*-chinolacetat²³⁾ (XIV) wurde 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Destillation bei 0.08 Torr ergab neben einem bei 70–80° übergehenden Vorlauf, der verworfen wurde, 20% d. Th. des bei 140–150° destillierenden 3'-Hydroxy-2-methoxy-3.4'-dimethyl-6-äthyl-biphenyls als farbl. glasig erstarrendes Öl.

Bei der Entmethylierung mit einem Überschuß HBr in Eisessig (2½ Stdn. unter Rückfluß) entstand XVII in sehr geringer Ausbeute. Der Schmp. lag nach zweimaliger Hochvakuum-Destillation und abermaligem Umlösen aus Petroläther bei 105–107°.

22) M. M. BRUBAKER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 49, 2290 [1927].

23) F. WESSELY, L. HOLZER und H. VILCSEK, Mh. Chem. 83, 1254 [1952].

Umsetzung von NaC:CH mit 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat

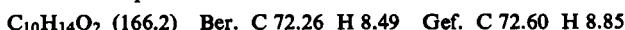
Nach der für die Darstellung von I angegebenen Vorschrift wurden 3.6 g ($2/100$ Mol) 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat mit $6/100$ Mol NaC:CH (aus 1.38 g Na) in 200 ccm trockenem flüssigem Ammoniak umgesetzt. Bei der Hochvakuum-Destillation des Reaktionsproduktes sublimierte XVIII bei $50-70^\circ/0.005$ Torr in farbl. Kristallen, die nach abermaliger Sublimation bei $99-99.5^\circ$ schmolzen. Ausb. 52% d. Th.



82 mg XVIII nahmen bei der *katalyt. Hydrierung* mit Pt-Mohr in 25 ccm reinem Äthanol 28 ccm Wasserstoff auf (für eine Dreifachbindung ber. 27.6 ccm). Das farbl. kristallisierende 2,4-Dimethyl-5-äthyl-phenol schmolz nach dreimaliger Destillation bei $36-39^\circ$ (Lit.¹⁴: Schmp. 39-40°).

3,5-Dimethyl-6-äthinylo-benzochinon (XIX): Nach der Vorschrift von H. J. TEUBER und G. JELLINEK¹⁵) wurden 0.44 g (3 mMol) XVIII in 15 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1.8 g Kaliumnitrosodisulfonat + 2 g Kaliumdihydrogenphosphat in 120 ccm Wasser 30 Min. geschüttelt. Die intensiv rote Lösung wurde 6 mal mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge stark eingeengt. Beim Abkühlen in einer CO₂/Alkohol-Mischung fiel XIX in roten Kristallen aus. Ausb. 15% d. Th. Die Verbindung zersetze sich vor dem Schmelzen und färbte sich beim Aufbewahren im Eisschrank in 2 Tagen braun.

Bei der unter Aufnahme von 2.9 Moll. Wasserstoff mit Pd/C in reinem Äthanol verlaufenden *katalyt. Hydrierung* wurde XX in farbl. Nadeln erhalten und zeigte nach der Sublimation bei $50^\circ/0.05$ Torr den Schmp. 76-78.5°.



Oxydative Verknüpfung von 2 Moll. I: Nach einer Vorschrift von E. R. H. JONES und Mitarbb.¹⁶⁾ wurde eine gesättigte, währ. Lösung von 1 g I (ca. 3 ccm Wasser) zu einer Mischung von 5 g frisch hergestelltem Cu₂Cl₂ mit 20 ccm gesättigter NH₄Cl-Lösung (8 g NH₄Cl) und genau 2.6 ccm konz. Ammoniak gegeben und das ganze Gemisch in einer Schüttelente mit Sauerstoff geschüttelt. Nachdem in 50 Min. 330 ccm O₂ aufgenommen worden waren, wurde das Reaktionsgemisch scharf abgesaugt und der Niederschlag 6- bis 8 mal mit je 50 ccm Äther ausgekocht. Beim Einengen der vereinigten Ätherextrakte kristallisierte XXI aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung wurde die stark eingeengte Lösung über Nacht in den Eisschrank gestellt. Die abgesaugten Kristalle wurden in viel Äther gelöst und XXI durch Einengen erneut zur Abscheidung gebracht. Schmp. 220-221° (Zers.) nach mehrmaligem Umlösen. Ausb. 30% d. Th.



30 mg XXI nahmen bei der *katalyt. Hydrierung* mit PtO₂ in reinem Äthanol 22.0 ccm H₂ auf; das entspricht 9.0 Moll. H₂/Mol. XXI.

Umlagerung von XXI mit Maleinsäure-anhydrid: Ein Gemisch von 140 mg XXI, 2 g Maleinsäure-anhydrid und 5 ccm Toluol wurden auf dem Wasserbad einige Min. erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Verdampfen des Toluols i. Vak. wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und zur Entfernung überschüss. Maleinsäure-anhydrids 3 mal mit 2 n Na₂CO₃ ausgeschüttelt. Anschließend trocknete man die Ätherlösung mit Na₂SO₄, verdampfte den Äther und sublimierte den Rückstand i. Vak. Bei $140^\circ/0.005$ Torr sublimierten farbl. Kristalle, die nach dem Umlösen aus Benzol und abermaliger Sublimation den Schmp. 184-186° aufwiesen. Ausb. 62% d. Th. XXII.



Bei der *katalyt. Hydrierung* (10-proz. Pd/C) in reinem Äthanol nahm XXII 3.9 Moll. H₂ auf. Die Destillation des Hydrierungsproduktes bei $145-155^\circ/0.005$ Torr ergab eine

farblose kristallisierende Fraktion, die nach dem Umlösen aus Benzol/Petroläther bei 113–116° schmolz.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 79.63 H 8.32

Der mit Dimethylsulfat dargestellte *Dimethyläther von XXII* schmolz bei 161–164° und zeigte keine Depression des Schmp. mit dem nachstehend auf anderem Wege bereiteten Produkt.

1,4-Bis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-butadiin-(1,3): 230 mg des mit Dimethylsulfat hergestellten *Methyläthers von IV* wurden, in 5 ccm Methanol gelöst, zu einer Lösung von 2.5 g Cu_2Cl_2 , 4 g NH_4Cl und 1.25 ccm konz. Ammoniak in 10 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Nach dem Absaugen des Niederschlages wurde der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgekocht und die Auszüge vereinigt. Der Verdampfrückstand der Ätherlösung schmolz, aus Methanol 2mal umgelöst, bei 162–164.5°. Ausb. 30% d. Th.

Umlagerung von XXI mit Acetanhydrid/Pyridin: 0.1 g *XXI* wurden in einer Mischung von 2.5 ccm Acetanhydrid und 0.8 ccm Pyridin gelöst, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 30 mg gelbliche Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umlösen aus Äther als farbl. Blättchen bei 181–184.2° schmolzen und im Gemisch mit dem auf nachfolgend beschriebenen Wege hergestellten *Diacetat XXIII* keine Schmp.-Depression zeigten.

1,4-Bis-[3-acetoxy-4-methyl-phenyl]-butadiin-(1,3) (XXIII): 450 mg *Vb* wurden in 5 ccm Methanol gelöst, mit einer Lösung von 2.5 g Cu_2Cl_2 , 4 g NH_4Cl und 1.3 ccm konz. Ammoniak in 10 ccm Wasser vermischt und 40 Min. mit Sauerstoff geschüttelt. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgekocht und die Auszüge vereinigt. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgepreßt. Die Kristalle zeigten nach dem Umlösen aus Äther den Schmp. 180–184°.