

GEORG MANECKE und GERHARD BOURWIEG

## Notiz über die Verseifung einiger im Kern methylierter Vinyl-hydrochinon-diacetate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 11. März 1965)

Mit dem Ziel Trimethyl-vinyl-hydrochinon auf anderem Wege als durch Decarboxylierung von 3.6-Dihydroxy-2.4.5-trimethyl-zimtsäure<sup>1)</sup> darzustellen, wurde das Diacetat des Trimethyl-vinyl-hydrochinons synthetisiert<sup>2)</sup>.

Bei der Verseifung dieser Verbindung in saurem Medium entstand unter Abspaltung der Vinylgruppe Trimethyl-hydrochinon. Diese Reaktion wurde näher untersucht; auch andere Diacetate des Vinyl-hydrochinons mit einer und zwei Methylgruppen im Kern<sup>2,3)</sup> wurden analog verseift. Hierbei stellte sich heraus, daß zunächst Wasser an die Vinylgruppe angelagert wird und der entstehende sekundäre Alkohol dann Acetaldehyd abspaltet.

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß Acetylen abgespalten wird und aus diesem eventuell unter der katalytischen Wirkung von Trimethyl-hydrochinon und Salzsäure Acetaldehyd entsteht, wurde Trimethyl-hydrochinon-diacetat in gleicher Weise verseift und dabei gereinigtes Acetylen langsam in die Lösung eingeleitet. Eine Bildung von Acetaldehyd wurde nicht beobachtet.

Bei der quantitativen Bestimmung als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon betrug die Acetaldehyd-Abspaltung aus Trimethyl-vinyl-hydrochinon-diacetat (3.6-Diacetoxy-2.4.5-trimethyl-1-vinyl-benzol) 85%; der Rest kondensierte in einer Konkurrenzreaktion zu einer Zweikernverbindung des  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthan-Typs. Das sich bildende 2.2-Äthylen-bis-[trimethyl-benzochinon-(1.4)] wurde isoliert.

Abspaltung von Acetaldehyd (in %) bei der sauren Hydrolyse

	Bestimmung	
	1	2
3.6-Diacetoxy-2.4.5-trimethyl-1-vinyl-benzol	85	86
3.6-Diacetoxy-2.4.5-trimethyl-1-[ $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-benzol	85	84
3.6-Dihydroxy-2.4.5-trimethyl-1-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-benzol	85	84
3.6-Diacetoxy-2.4-dimethyl-1-vinyl-benzol	45	40
3.6-Diacetoxy-2.4-dimethyl-1-[ $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-benzol	43	47
3.6-Dihydroxy-2.4-dimethyl-1-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-benzol	39	38
3.6-Diacetoxy-4.5-dimethyl-1-vinyl-benzol	Keine Abspaltung	
3.6-Diacetoxy-4.5-dimethyl-1-[ $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-benzol	Keine Abspaltung	
3.6-Diacetoxy-4-methyl-1-vinyl-benzol	Keine Abspaltung	
3.6-Diacetoxy-4-methyl-1-[ $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-benzol	Keine Abspaltung	

<sup>1)</sup> G. Manecke und G. Bourwieg, Chem. Ber. **92**, 2958 (1959).

<sup>2)</sup> G. Manecke und G. Bourwieg, Chem. Ber. **95**, 1413 (1962).

<sup>3)</sup> G. Manecke und G. Bourwieg, Chem. Ber. **96**, 2013 (1963).

Gemäß der Tab. spalten auch die entsprechenden Verbindungen, die statt der Vinylgruppe eine  $\alpha$ -Hydroxyäthyl- oder eine  $\alpha$ -Acetoxyäthyl-Gruppe besitzen, bei der sauren Verseifung in gleicher Menge Acetaldehyd ab.

Eine Abspaltung erfolgt nur dann, wenn die Vinylgruppe in beiden  $o$ -Stellungen von Substituenten umgeben ist. Das Trimethyl-Derivat ergibt nach der Abspaltung von Acetaldehyd eine Verbindung mit einer einzigen reaktionsfähigen Stelle am Benzolkern. Diese Verbindung kann daher mit der noch vorhandenen  $\alpha$ -Hydroxyäthyl-Verbindung nur zu einer Zweikernverbindung kondensieren. Die Vinyl-hydrochinon-diacetate mit einer oder zwei Methylgruppen im Kern reagieren zu einem öligen Gemisch höhermolekularer Verbindungen. Die IR-Spektren zeigten, daß diese keine Vinylbanden mehr aufwiesen.

Verseifungen in alkalischem Medium führten zu öligen oder harzartigen Produkten, die nicht identifiziert werden konnten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Verseifungsversuche in saurem Medium:* In einem mit Rückflußkühler versehenen Zweihalskolben wurden ca. 500 mg der jeweiligen Substanz in 20 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 ccm konz. *Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde ein schwacher Strom von Reinststickstoff durch die Apparatur geleitet, an deren Ende Waschflaschen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung vorgeschaltet waren. Der gebildete *Acetaldehyd* fiel sofort als 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus. Dieses wurde nach Waschen und Trocknen quantitativ bestimmt. Nach 2 Stdn. war die Acetaldehyd-Abspaltung beendet, was nach Wechseln der Vorlage erkannt werden konnte.

*2,2-Äthylen-bis-[trimethyl-benzochinon-(1,4)]:* Das Verseifungsprodukt des 3,6-Diacetoxy-2,4,5-trimethyl-1-vinyl-benzols wurde i. Vak. zur Trockene gebracht und nach Umkristallisation aus Wasser als *Trimethyl-hydrochinon* identifiziert. Nach dessen Abtrennung gelang es, aus dem Rückstand geringe Mengen einer orangefarbenen Verbindung zu isolieren, die aus Methanol bei 181° schmolz. Die Verbindung zeigte eine starke Chinonbande bei 1643/cm.

$C_{20}H_{22}O_4$  (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 74.18 H 7.10

[121/65]

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnnummer 3635 — Fernschreiber 465516 vchwh d — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheim/Bergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.