

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen und Chinonimidechlorid, 5. Mitt.:

Über induktive Effekte der Äthylgruppen

Von

Helga Wittmann*

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

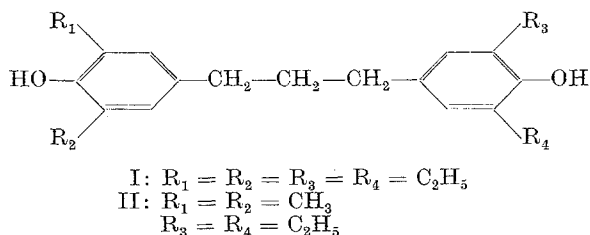
(Eingegangen am 14. Januar 1964)

Es wird über die Reaktion äthylsubstituierter Bis-(4-hydroxyphenyl)-propankörper sowohl mit Chinonimidechlorid als auch mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid berichtet. Die quantitative Bestimmung des bei der Reaktion mit Chinonimidechlorid entstandenen 2,6-Diäthylphenol-indophenols zeigt, daß der +I-Effekt der Äthylgruppe kleiner als jener der Methylgruppe ist.

In einer vorgehenden Mitteilung¹ wurde ein Überblick über die Bedingungen für eine elektrophile Substitution durch Eliminierung der Seitenkette von p-substituierten Phenolderivaten sowohl bei der Azokupplung mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid als auch bei der Reaktion mit Chinonimidechlorid gegeben. Aus den Untersuchungen dieser Reihe ist deutlich zu ersehen, daß Effekte mit einer Änderung der Elektronendichte auch über längere Kohlenstoffbrücken zwischen zwei Phenolkernen wirksam sind, wenn in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl Methylgruppen stehen. Es war nun naheliegend zu untersuchen, ob auch Äthylgruppen an Stelle der Methylsubstituenten durch induktive Effekte die Polarisierbarkeit im aromatischen Ring beeinflussen können. Daher sind Versuche zur Spaltung von 2,4,6-Triäthylphenol und äthylsubstituierten Bis-(4-hydroxyphenyl)-propankörpern mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Chinonimidechlorid Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Zechner* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *H. Wittmann*, Mh. Chem. **94**, 686 (1963).



Bis-(4-hydroxy-3,5-diäthylphenyl)-propan (I) reagiert mit Chinonimidchlorid unter teilweiser Spaltung, ebenso wie der entsprechend methylsubstituierte Propankörper^{2, 3}, wobei das entstandene 2,6-Diäthylphenol-indophenol mit Hilfe der Papierchromatographie nachgewiesen werden kann. Aus diesem Versuch geht hervor, daß auch Äthylgruppen einen + I-Effekt im aromatischen Ring besitzen, welcher jedoch deutlich schwächer als der der Methylgruppen ist. Die quantitative Bestimmung der vom Papierchromatogramm eluierten Flecken ergab beim 4fachen Überschuß an Chinonimidchlorid 13,5% 2,6-Diäthylphenol-indophenol vom R_F -Wert 0,79 in Butanol, gesätt. mit 25proz. NH_3 ⁴. Vergleicht man die Ausbeute an Indophenol mit der, welche man bei der Spaltung sowohl des tetramethylsubstituierten als auch des trimethylsubstituierten Propankörpers³ unter denselben Bedingungen erhält, nämlich 34% und 17% 2,6-Dimethylphenol-indophenol, so sieht man, daß drei Methylgruppen noch einen größeren + I-Effekt aufweisen als vier Äthylgruppen am selben Grundkörper.

Da bei den vorhergegangenen Untersuchungen³ der verschieden methylsubstituierten Bis-(4-hydroxyphenyl)-propankörper das Mesityl einbezogen wurde, prüfte ich auch die Reaktion des 2,4,6-Triäthylphenols mit Chinonimidchlorid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Wie das Mesityl, läßt sich auch sein Äthylhomologes mit beiden Reagentien in geringer Menge spalten. Die entstandenen Farbstoffe wurden papierchromatographisch nachgewiesen. Ein Vergleich mit der Indophenol ausbeute beim Mesityl (1:1 = 6%, 1:2 = 8%, 1:4 = 7%)³ zeigt jedoch, daß hier etwas weniger 2,6-Diäthylphenol-indophenol entsteht und daß der Umsatz durch steigende Mengen Chinonimidchlorid nicht mehr erhöht werden kann.

Um eine weitere Vergleichsmöglichkeit für den Unterschied der + I-Effekte zwischen Methyl- und Äthylsubstituenten am phenolischen System zu haben, untersuchte ich auch die Spaltprodukte bei der Reaktion mit Chinonimidchlorid an dem gemischt substituierten 4,4'-Di-

² H. Wittmann, Mh. Chem. **93**, 1128 (1962).

³ H. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 263 (1963).

⁴ J. Güerer, Chem. Ber. **89**, 257 (1956).

hydroxy-3,5-dimethyl-3',5'-diäthylphenyl-propan (II). Da bei diesen Versuchen die prozentuellen Ausbeuten an Indophenol ebenfalls nur auf *einen* Phenylrest bezogen wurden, darf man die Werte nicht direkt mit den beim Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan erhaltenen³ ver-

Tabelle 1. Quantitative Bestimmung von 2,6-Diäthylphenol-indophenol aus 2,4,6-Triäthylphenol sowie I mit Chinonimidechlorid

Phenol	Molverhältnis mit Chinonimidechlorid	% 2,6-Diäthylphenol- indophenol pro Phenylrest
2,4,6-Triäthylphenol	1 : 1	6,3
	1 : 2	6
	1 : 4	5,2
I	1 : 1	4,7
	1 : 2	7
	1 : 4	13,5

gleichen. Doch lassen sich aus den experimentellen Befunden zwei Tatsachen deutlich ersehen. Einmal sind die Ausbeuten an 2,6-Dimethylphenol-indophenol bei der Reaktion mit steigenden Mengen Chinonimidechlorid stets größer als die an 2,6-Diäthylphenol-indophenol, was den Schluß zuläßt, daß die Methylgruppe den größeren + I-Effekt aufweist. Zum Zweiten wird durch diese Ergebnisse eindeutig bewiesen, daß bei dieser Reaktion beide aromatischen Ringe abgespalten werden, denn die beiden Indophenole sind papierchromatographisch sehr gut trennbar.

Tabelle 2. Quantitative Bestimmung von 2,6-Dimethylphenol-indophenol und 2,6-Diäthylphenol-indophenol aus II und Chinonimidechlorid

Molverhältnis zum Chinonimidechlorid	% 2,6-Dimethylphenol- indophenol, ber. für <i>einen</i> Phenylrest	% 2,6-Diäthylphenol- indophenol, ber. für <i>einen</i> Phenylrest
1 : 1	2,6	2,2
1 : 2	6,1	4,5
1 : 4	10	8,5

Die induktiven Effekte sind also über eine gesättigte Kohlenstoffkette hinweg wirksam.

Beide Körper I und II werden beim Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zum Teil gespalten. Die entstandenen Azofarbstoffe lassen sich am Papierchromatogramm mittels der entsprechenden Vergleichssubstanzen nachweisen, wobei ebenfalls eine gute Trennung zwischen 4-Hydroxy-3,5-diäthyl-4'-nitroazobenzol ($R_F = 0,56$) und seinem Methylhomologen ($R_F = 0,54$) möglich war.

Die für die Kupplungs- und Indophenolreaktion benötigten Verbindungen I und II wurden nach den in vorhergehenden Mitteilungen^{2, 3} beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Gewinnung des Bis-(4-hydroxy-3,5-diäthyl)-chalkons (für I) und des 4,4'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-3',5'-diäthyl-chalkons (für II) erfolgte durch saure Kondensation von 4-Hydroxy-3,5-diäthylbenzaldehyd mit 4-Hydroxy-3,5-diäthylacetophenon⁵ bzw. von 4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd mit 4-Hydroxy-3,5-diäthylacetophenon. Bei der Hydrierung dieser Chalkone mit PdCl₂ als Katalysator fielen Rohprodukte an, die erst nach Reinigung über Al₂O₃ (Woelm, neutral) kristallisierten. Die Ausbeuten an gesättigten äthylsubstituierten Verbindungen waren wesentlich schlechter als jene der früher hergestellten Methylhomologen^{2, 3}. Das für alle Ausgangsstoffe notwendige 2,6-Diäthylphenol wurde aus 2,6-Diäthylanilin durch Diazotieren und Verkothen dargestellt; es stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem von K. v. Auwers⁶ auf anderem Wege erhaltenen überein. Für die Synthese des 4-Hydroxy-3,5-diäthylbenzaldehyds benutzte ich die im DRP Nr. 952 629 beschriebenen Verfahren.

Experimenteller Teil

Die Papierchromatographie und Ausführung der quantitativen Bestimmung der Indophenole erfolgte analog dem in der 3. Mitt.³ dieser Reihe beschriebenen Verfahren, wobei 2,6-Dimethylphenol-indophenol (*R_F*-Wert 0,76) und sein Äthylhomologes (*R_F*-Wert 0,79) als Vergleichssubstanzen dienten. Ebenso wurde das Verhalten gegenüber p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid papierchromatographisch durch Vergleich mit 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol (*R_F*-Wert 0,54) und 4-Hydroxy-3,5-diäthyl-4'-nitroazobenzol (*R_F*-Wert 0,56) nach schon beschriebenen Methoden³ geprüft.

1. 4-Hydroxy-3,5-diäthylbenzaldehyd

Zu einer Schmelze von 8 g 2,6-Diäthylphenol, 4,8 g Hexamethylen-tetramin und 9,6 g Paraformaldehyd läßt man bei 100° 20 ml Eisessig unter Rühren innerhalb einer Stde. zutropfen, fügt während einer weiteren Stde. 24 ml konz. HCl zu und hält die Temp. noch 30 Min. auf 100°. Nach Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser fällt ein Rohprodukt kristallin an, welches aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 93° kristallisiert. Ausb. 3 g (32% d. Th.).

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74,13, H 7,91. Gef. C 74,24, H 7,84.

2. Bis-(4-hydroxy-3,5-diäthyl)-chalkon

Eine Lösung von 1 g 4-Hydroxy-3,5-diäthylbenzaldehyd und 1,1 g 4-Hydroxy-3,5-diäthylacetophenon⁵ in 25 ml absol. Alkohol wird bei 0° mit HCl-Gas gesättigt. Nach einiger Zeit gießt man in Eiswasser und läßt zur Kristallisation stehen. Das Rohprodukt kristallisiert, nach Anreiben mit Benzol, aus Essigsäure in gelben Balken vom Schmp. 121°. Ausb. 1,1 g (57% d. Th.).

C₂₃H₂₈O₃. Ber. C 78,37, H 8,00. Gef. C 78,26, H 7,89.

⁵ K. v. Auwers und W. Mauss, Ann. Chem. **460**, 277 (1928).

⁶ K. v. Auwers und G. Wittig, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1275 (1924).

3. *Bis-(4-hydroxy-3,5-diäthylphenyl)-propan (I)*

2,5 g Chalkon nehmen bei der Hydrierung (in 50 ml Aceton [p. a.] mit 3 ml 1,5proz. PdCl_2 -Lösung als Katalysator) 500 ml H_2 (740 mm Hg, 25°C) auf. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wird der braune Rückstand in Benzol gelöst, auf einer Säule von Al_2O_3 (Woelm, neutral) chromatographiert und schließlich aus Eisessig—Wasser kristallisiert. Es resultieren farblose Nadeln vom Schmp. 50° ; Ausb. 0,8 g (33% d. Th.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Ber. C 81,13, H 9,47. Gef. C 81,11, H 9,46.

4. *4,4'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-3',5'-diäthyl-chalkon*

0,8 g 4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd und 1 g 4-Hydroxy-3,5-diäthylacetophenon⁵ werden wie unter 1. zur Reaktion gebracht. Aus Alkohol—Wasser oder Essigsäure kristallisiert das Monohydrat in gelben Balken vom Schmp. 90° u. Zers.; Ausb. 1,5 g (60% d. Th.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 73,66, H 7,65. Gef. C 73,52, H 7,90.

5. *4,4'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-3',5'-diäthylphenyl-propan (II)*

1 g Chalkon nimmt bei der Hydrierung wie unter 3. 150 ml H_2 (740 mm Hg, 25°C) auf. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie unter 3. beschrieben. Aus Eisessig—Wasser kristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 79° ; Ausb. 0,3 g (33% d. Th.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. C 80,73, H 9,03. Gef. C 80,81, H 9,21.

6. *2,6-Diäthylphenol-indophenol*

Zu einer Aufschlammung von 0,5 g 2,6-Diäthylphenol und 0,47 g Chinonimidchlorid in einer gesätt. NaCl-Lösung fügt man unter kräftigem Rühren 5 ml 10proz. NaOH zu. Aus der dunkelblauen Lösung fällt das Na-Salz des Indophenols aus. Nach dem Absaugen wird in wenig Wasser gelöst und CO_2 eingeleitet. Es resultieren bei der Reinigung aus CHCl_3 —Ligroin rote Blättchen vom Schmp. 135° u. Zers.; Ausb. 0,7 g (93% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. N 5,48. Gef. N 5,51.

7. *4-Hydroxy-3,5-diäthyl-4'-nitroazobenzol*

1 g 2,6-Diäthylphenol in 30 ml 5proz. NaOH gelöst wird mit der ber. Menge p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid bei 0° gekuppelt, wobei nach dem Versetzen mit verd. HCl orange Nadeln ausfallen. Nach der Reinigung aus Alkohol kristallisieren orange Blättchen vom Schmp. 140° ; Ausb. 0,6 g (30% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. N 14,04. Gef. N 14,06.