

**158. Fritz Kögl und Alexander Lang:
Über den Mechanismus der Fichterschen Synthese von
Dialkyl-dioxy-chinonen.**

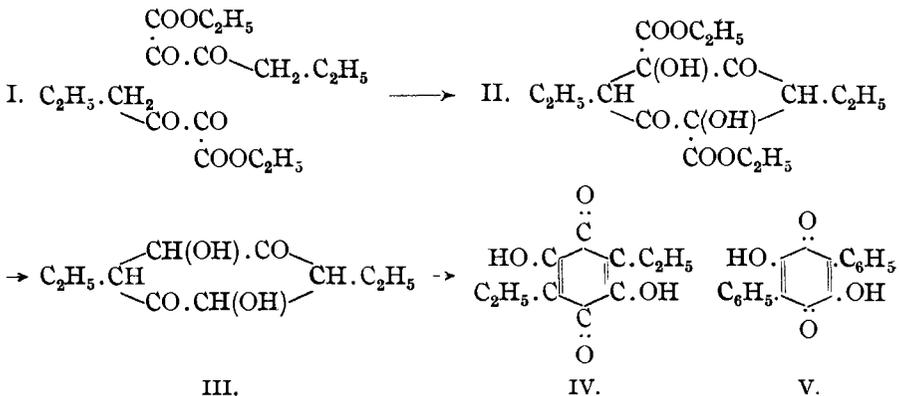
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. März 1926.)

Fr. Fichter¹⁾ verdankt man die Kenntnis einer interessanten Synthese von Dialkyl-dioxy-chinonen. Diese Verbindungen werden „als Nebenprodukte“ bei der Einwirkung von Oxalester auf einbasische Fettsäure-ester erhalten, wenn man metallisches Natrium als Kondensationsmittel verwendet. So entsteht aus Propionsäure-ester und Oxalester das *p*-Dimethyl-dioxy-chinon, dessen Konstitution sich durch eine unabhängige Synthese beweisen ließ. Die Homologen wurden bis zum Octylderivat dargestellt, desgleichen konnte auch das Diphenyl- und das Dibenzyl-dioxy-chinon erhalten werden. Die Ausbeute ist durchwegs gering; im günstigsten Fall (beim Isovaleriansäure-methylester) beträgt sie 9% der Theorie an Rohprodukt.

Der Reaktionsmechanismus der Fichterschen Synthese ist noch nicht aufgeklärt. „Der zunächst sich bietenden Annahme, daß die Dialkyl-dioxy-chinone aus primär entstehenden Alkyloxal-essigestern durch Kondensation entstanden, widersprechen eine ganze Reihe experimenteller Erfahrungen“²⁾.

Nach Fichter soll sich zunächst unter dem Einfluß des metallischen Natriums ein α,β -Diketonsäure-ester (I) bilden, der sich dann — „vielleicht unter dem Einfluß des entstandenen Natriumäthylats — weiter kondensiert und einen Ringschluß erleidet zu einem Körper (II), der schließlich unter Verlust von Kohlendioxyd und Alkohol ein Tetrahydroderivat (III) des *p*-Dialkyl-dioxy-chinons liefert“.



Das hypothetische Tetrahydroderivat soll dann, vielleicht durch den Luft-Sauerstoff, in das Dialkyl-dioxy-chinon (IV) übergehen. Eine experimentelle Entscheidung hat sich nicht treffen lassen.

J. Houben³⁾ weist gelegentlich der Besprechung der Fichterschen Synthese darauf hin, daß die Verbindung (II), da sie zweimal den Komplex

¹⁾ B. 37, 2384 [1904]; A. 361, 363 [1908]. 395, 1 [1913].

²⁾ a. a. O.

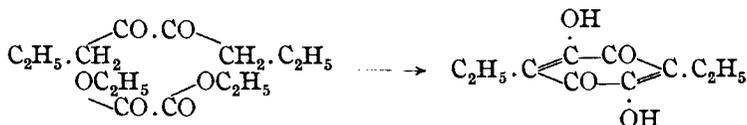
³⁾ Houben-Weyl, 3. Bd., S. 529, Fußnote 4 [1923].

eines α -Oxy- β -keton-carbonsäure-esters enthält, nach der Verseifung direkt, ohne Oxydation unter Abspaltung von 2 Mol. Ameisensäure in Dialkyl-dioxy-chinon übergehen könnte.

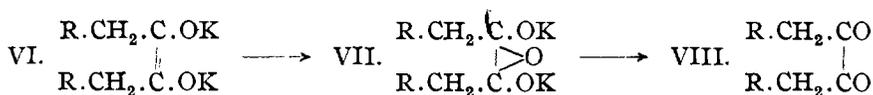
Die Fichtersche Synthese wurde für uns von Interesse, da der eine von uns⁴⁾ vor kurzem einen Pilzfarbstoff, nämlich die von Stahlschmidt⁵⁾ entdeckte Polyporsäure mit Diphenyl-dioxy-chinon (V) identifizieren konnte.

Wir hofften, mit der Erkenntnis des Reaktionsverlaufs die Darstellung der Dioxy-chinone in präparativer Hinsicht verbessern zu können. Nun ist es ja im allgemeinen ein schwieriges Unterfangen, über den Mechanismus einer Reaktion, die mit so geringfügiger Ausbeute verläuft, Klarheit zu bekommen. Doch ist es gelungen, den Weg der Dioxy-chinon-Synthese aufzudecken; sie verläuft anders, als das bisher diskutiert wurde.

Wir gingen von der Annahme aus, daß aus den betreffenden Fettsäure-estern als Primärprodukt die entsprechenden symmetrischen 1.2-Diketone entstehen, die dann erst sekundär sich mit Oxalester kondensieren und dabei ohne weiteres die Dialkyl-dioxy-chinone geben müßten:



Die Bildung von 1.2-Diketonen neben 1.2-Keton-alkoholen bei der Einwirkung von Natrium auf in Äther oder Benzol gelöste Fettsäure-ester ist schon von Bouveault und Locquin⁶⁾ beobachtet worden. Scheibler⁷⁾ hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung dieser beiden Reaktionsprodukte über dasselbe Zwischenprodukt erfolgt, nämlich über das Endiolat (VI). Arbeitet man unter Luft-Ausschluß, so entstehen hieraus bei der Zersetzung mit Wasser die 1.2-Keton-alkohole, die sogenannten „Acyloine“. Bei Luft-Zutritt — besonders die Kalium-Endiolate sind sehr autoxydabel — entstehen 1.2-Diketone:



Wir haben, im wesentlichen nach den Angaben von Scheibler, aus *n*-Buttersäure-ester und aus Isovaleriansäure-ester die entsprechenden Diketone, das Di-*n*-butyryl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, und das Diisovaleryl, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, dargestellt. Die 1.2-Diketone wurden mit alkoholfreiem Natriumäthylat und 1 Mol. Oxalester kondensiert. Dabei entstanden, wie erwartet, die entsprechenden Dialkyl-dioxy-chinone, und zwar in einer Ausbeute von rund 30%. Wenn man berücksichtigt, daß die Diketone in dem alkalischen Medium verschiedene andere Umwandlungen eingehen können, z. B. Selbstkondensation⁸⁾ oder Benzilsäure-Umlagerungen⁹⁾, wird man die

⁴⁾ F. Kögl: Untersuchungen über Pilz-Farbstoffe (V.), A. 447, 78 [1926].

⁵⁾ A. 187, 177 [1877], 195, 365 [1879]. ⁶⁾ Bl. [3] 35, 638 [1906].

⁷⁾ A. 434, 265 [1923]. ⁸⁾ vergl. Diels, A. 434, 5 [1923].

⁹⁾ Claisen, A. 297, 96 [1897].

Ausbeuten als sehr befriedigend bezeichnen können. Ähnliche Ringschlüsse durch Kondensation mit Oxalester sind in der Literatur wiederholt beschrieben; es sei vor allem an die Synthese des Oxalyl-dibenzylketons von Claisen¹⁰⁾ erinnert.

Aus der Leichtigkeit, mit welcher 1.2-Diketone und Oxalester Dioxychinone geben, folgt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, daß auch die Fichtersche Synthese über solche 1.2-Diketone bzw. deren Vorprodukte verläuft. Die Einwirkung des Oxalesters erfolgt demnach erst in der zweiten Reaktionsstufe. Die 1.2-Diketone selbst entstehen allerdings erst bei der Zersetzung mit Wasser. Es war daher zu entscheiden, ob sich bei der Fichterschen Synthese das Endiolat oder dessen Autoxydationsprodukt mit Oxalester kondensiert. Ferner war es nicht vorauszusehen, ob die Gegenwart des Oxalesters während der ersten Stufe der Reaktion von Vorteil ist oder nicht. Man konnte daran denken, daß der Oxalester als „Abfangreagens“ für das Diketon-Vorprodukt wirkt. Andererseits war es aber auch möglich, daß er durch Kondensation mit unverändertem Fettsäureester diesen der Dioxychinon-Synthese in beträchtlichem Umfange entzieht.

Unsere Versuche bestätigen das Überwiegen dieser letztgenannten Wirkung. Eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute wurde erst erzielt, als der Oxalester in der zweiten Reaktionsstufe zugesetzt und außerdem nach dem Vorgange von Scheibler (a. a. O.) das Endiolat mit Sauerstoff oxydiert wurde. Es kondensiert sich demnach nicht das Endiolat, sondern erst dessen Autoxydationsprodukt unter dem Einfluß des in der Lösung enthaltenen Natriumäthylats. Bei Verwendung von Buttersäure-ester wurden 24,5 % Rohprodukt (19,9 % umkrystallisiertes) Diäthyl-dioxy-chinon erhalten. Nach Fichter bekommt man in diesem Falle nur etwa 6% der Theorie.

Merkwürdigerweise hat sich die Verwendung von Kalium für die Fichtersche Synthese bisher nicht bewährt, obgleich die Diketon-Darstellung nach den Befunden Scheiblers mit Kalium erheblich besser verläuft. Beim Diphenyl-dioxy-chinon, an welchem wir vor allem interessiert sind, ist die Ausbeute noch nicht befriedigend. Vielleicht wird sie sich auch in den übrigen Fällen noch etwas heben lassen. Die Arbeit soll in dieser Richtung ergänzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Diäthyl-dioxy-chinon aus Di-*n*-butyryl und Oxalester.

Di-*n*-butyryl wurde im wesentlichen nach den Angaben von Scheibler¹¹⁾ dargestellt. Es wurde als gelbliches Öl vom Sdp. 70–72° (11 mm) erhalten. Zur Identifizierung wurde eine Stickstoff-Bestimmung des Dioxims ausgeführt, dessen Schmelzpunkt zu 180° gefunden wurde (Literatur: 182°).

3.196 mg Sbst.: 0.516 ccm N (18°, 721 mm).

$C_8H_{16}O_2N_2$ (172). Ber. N 16.27. Gef. N 15.96.

3 Mol. alkoholfreies Natriumäthylat (aus 0.97 g Natrium) werden in 150 ccm trockenem Äther suspendiert. Man gibt dann 2 g Oxalester (1 Mol.) zu und hierauf 2 g Di-*n*-butyryl (1 Mol.), das in ätherischer Lösung langsam zugefügt wird. Die Reaktion beginnt sofort unter Abscheidung eines dunklen Niederschlages; nach 3-stdg. Stehen wurde mit Wasser versetzt und aus

¹⁰⁾ Claisen, A. 284, 245 [1895]. ¹¹⁾ a. a. O.

der tief violett gefärbten Lösung das Diäthyl-dioxy-chinon mit Salzsäure ausgefällt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig wurde es rein erhalten. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen $221-221.5^{\circ}$ (Fichter: $217-218^{\circ}$). Ausbeute 0.8 g umkrystallisiertes Produkt, d. i. 29% d. Th. (auf das Diketon bezogen).

0.2108 g Sbst.: 0.4721 g CO_2 , 0.1210 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196). Ber. C 61.20, H 6.17. Gef. C 61.08, H 6.42.

Diisopropyl-dioxy-chinon wurde ganz analog aus Diisovaleryl dargestellt. Die Ausbeute war hier schlechter, da das angewandte Diketon nicht ganz rein zu erhalten war. Diisopropyl-dioxy-chinon schmilzt bei 154° .

3.770 mg Sbst.: 8.860 mg CO_2 , 2.550 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224). Ber. C 64.26, H 7.19. Gef. C 64.10, H 7.56.

Synthese der Dialkyl-dioxy-chinone ohne Isolierung der Diketone.

1. Dimethyl-dioxy-chinon.

20 g Propionsäure-äthylester läßt man langsam zu 8.7 g Natriumpulver, in Äther suspendiert, zutropfen. Nach 5 Stdn. war das Metall größtenteils¹²⁾ aufgebraucht; es wurde dann ein trockner Sauerstoff-Strom etwa 30 Min. durch die Lösung geleitet. Fügt man nun 14.6 g Oxalester tropfenweise zu (1 Mol. auf 2 Mol. Fettsäure-ester), so findet eine lebhaftere Reaktion statt. Nach 2 Stdn. wurde mit Wasser zersetzt. Aus der tief violett gefärbten Lösung wird durch Ansäuern das Dimethyl-dioxy-chinon ausgefällt. Aus Eisessig umkrystallisiert, orangerote Blättchen vom Schmp. 245° . Ausbeute 2.7 g umkrystallisiertes Produkt (d. i. 16.2% der Theorie).

2. Diäthyl-dioxy-chinon.

20.4 g Buttersäure-methylester wurden mit 9.2 g Natriumpulver umgesetzt. Nachdem dieses annähernd aufgebraucht war, wurden 14.6 g Oxalester (innerhalb 3 Stdn.) tropfenweise zugesetzt und gleichzeitig Sauerstoff durch die Reaktionsflüssigkeit geleitet. Die Aufarbeitung ergab 4.8 g rohes Diäthyl-dioxy-chinon, d. i. 24.5% d. Th. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig 3.9 g, d. i. 19.9% der Theorie.

Derselbe Versuch ergab ohne Durchleiten von Sauerstoff nur eine Ausbeute von 4.4% der Theorie.

¹²⁾ vielleicht wird sich die Ausbeute durch längeres Stehen und durch einen Überschuß an Oxalester noch steigern lassen.