

### 236. Ernst Weitz, Hermann Schobbert und Heinrich Seibert: Über die Einwirkung von alkalischem Wasserstoff-superoxyd auf Chinone und auf mehrwertige Phenole.

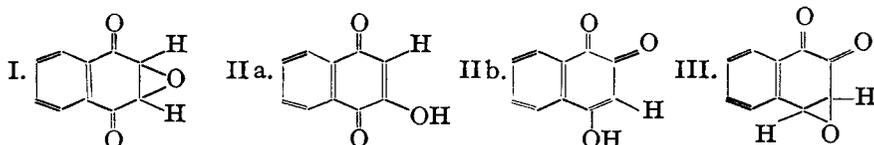
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

Vor einer Reihe von Jahren haben E. Weitz und A. Scheffer<sup>1)</sup> gezeigt, daß die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone durch alkalisches Wasserstoff-superoxyd glatt, unter Addition von 1 At. Sauerstoff an die C:C-Bindung,

in sog. Ketoxido-Verbindungen  $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---C---C---} \end{array} \text{C:O}$  übergeführt werden, und daß die 1.2-Diketone sich durch das gleiche Agens schnell unter Bildung von 2 Mol. Carbonsäure aufoxydieren lassen; die leichte Spaltung der  $\alpha$ -Keto-säuren durch  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  in  $\text{CO}_2$  und Carbonsäuren war schon früher bekannt.

Da die meisten Chinone auch entweder  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone oder 1.2-Diketone sind, war vorauszusehen, daß sie durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung ebenfalls angegriffen werden. Glatt und einfach verläuft die Reaktion beim  $\alpha$ -Naphthochinon: es entsteht die farblose Oxido-verbindung I, das sog. Diketo-tetrahydro-naphthylenoxyd, das von Zincke<sup>2)</sup> schon durch Behandlung von  $\alpha$ -Naphthochinon mit Chlorkalk-Lösung dargestellt worden ist; während aber die Oxydation mit Chlorkalk mindestens 24 Stdn. erfordert, ist sie mit Wasserstoffsuperoxyd (bei 15—20°) in  $\frac{1}{2}$  Stde. beendet.



Die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  auf das  $\beta$ -Naphthochinon führt, wie Teichner und H. Weil<sup>3)</sup> schon früher gefunden haben, zu dem in Alkali mit roter Farbe löslichen Oxy-naphthochinon (Naphthalinsäure) IIa bzw. IIb, das auch aus dem Oxyd des  $\alpha$ -Naphthochinons unter der Einwirkung von stärkerem Alkali entsteht (vergl. Zincke, l. c.). Von den beiden gegen  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  reaktionsfähigen Gruppen C:C:C:O und CO.CO reagiert beim  $\beta$ -Naphthochinon also die erstere leichter; die dabei zunächst entstehende Oxido-verbindung (III) wird dann offenbar durch das Alkali sogleich umgelagert.

Verwickelter ist die Umsetzung beim einfachsten Chinon, dem *p*-Benzochinon, das, wie wir schon früher festgestellt haben<sup>4)</sup>, mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  unter starker Erwärmung reagiert. Der Versuch, aus der entstandenen, tief braunroten Lösung die erwartete Mono- oder Di-oxido-verbindung oder irgendein anderes, zum Chinon noch in näherer Beziehung stehendes Produkt zu isolieren, hat bisher nicht zum Ziel geführt. Wendet man jedoch einen großen Überschuß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an, mindestens 7 Mol. auf 1 Mol. Chinon (und  $2\frac{1}{2}$ —3 Mol. Alkali), so tritt eine sehr stürmische Reaktion ein, und man erhält eine fast farblose, ungefähr neutral reagierende Lösung, die auf Zusatz von Barium-

<sup>1)</sup> B. 54, 2327 [1921].

<sup>2)</sup> B. 25, 3599 [1892].

<sup>3)</sup> B. 38, 3376 [1905].

<sup>4)</sup> B. 54, 2328 [1921].

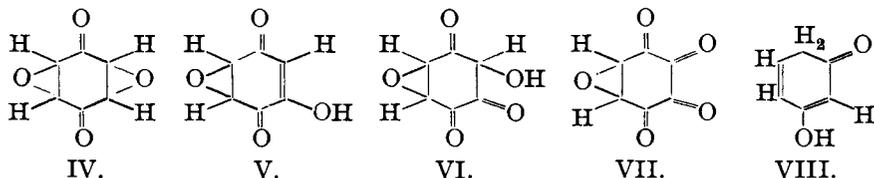
chlorid ein auffallend schwer lösliches, krystallisiertes Bariumsalz von der Zusammensetzung  $C_4H_6O_7Ba$  abscheidet. Wird das Salz in heißer verd. Salpetersäure<sup>5)</sup> gelöst und mit der berechneten Menge  $H_2SO_4$  versetzt, so erhält man Traubensäure,  $C_4H_6O_6$ ; nimmt man hingegen die Abscheidung des Bariums in salzsaurer Lösung vor, so entsteht eine chlor-haltige Säure  $C_4H_5O_6Cl$  (Schmp. 152—153<sup>0</sup>), die mit der „Chlor-äpfelsäure II“ von R. Kuhn und Ebel<sup>6)</sup> identisch ist.

Da, wie wir uns überzeugt haben, weder die Traubensäure noch die Weinsäure durch bloße Einwirkung von wäßriger Salzsäure in Chlor-äpfelsäure übergeht, kann es sich bei der durch Oxydation des Chinons zunächst entstandenen, als Bariumsalz abgeschiedenen Säure nicht um die Traubensäure handeln, sondern es muß eine andere Säure vorliegen, aus der sowohl die Traubensäure wie die Chlor-äpfelsäure leicht entstehen kann, nämlich eine Äthylenoxyd-dicarbonensäure  $C_4H_4O_5$ . Durch Zersetzung des Bariumsalzes in ätherischer Suspension mit konz. Schwefelsäure läßt sich eine Säure von dieser Zusammensetzung tatsächlich isolieren; sie ist in jeder Beziehung identisch mit der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure (Schmp. 149<sup>0</sup>), die von R. Kuhn und Ebel<sup>7)</sup>, neben der schon von Lossen<sup>8)</sup> aufgefundenen *trans*-Säure, bei der Einwirkung von Alkali auf Chlor-äpfelsäure (aus Fumarsäure + HOCl) erhalten und ebenfalls über das Bariumsalz isoliert worden ist<sup>9)</sup>.

Für die Darstellung der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure kann man statt vom fertigen Chinon auch vom Hydrochinon ausgehen; da die Ausbeute recht befriedigend ist (mehr als 0.5 Mole aus 1 Mol Hydrochinon), haben wir einen glatten Übergang aus der aromatischen in die aliphatische Reihe vor uns, außerdem eine bequeme Darstellungsweise für die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure und die daraus leicht zu erhaltende Traubensäure.

In untergeordneter Menge (höchstens  $\frac{1}{10}$  Mol aus 1 Mol Chinon bzw. Hydrochinon) findet sich die Traubensäure auch schon fertig gebildet in der Oxydationsflüssigkeit und kann vor der Abscheidung des Bariumsalzes der Oxido-dicarbonensäure als schwerlösliches Calciumsalz ausgefällt werden. Außerdem entsteht noch Ameisensäure und viel (1—2 Mol)  $CO_2$ ; Oxalsäure wurde nur gelegentlich gefaßt.

Den Verlauf der Reaktion kann man sich so vorstellen, daß aus dem Chinon zunächst die Dioxido-Verbindung IV entsteht, die dann über die Zwischenstufen V und VI in ein Tetraketon VII übergeht; ein solches



<sup>5)</sup> In schwächeren Säuren, z. B. Essigsäure, ist das Salz viel zu schwer löslich.

<sup>6)</sup> B. 58, 919 [1925].

<sup>7)</sup> B. 58, 919 [1925].

<sup>8)</sup> A. 348, 299 [1906].

<sup>9)</sup> Diese Säure ist vorher schon von R. Kempf, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 329 [1911], durch anodische Oxydation von Chinon in untergeordneter Menge erhalten und mit Vorbehalt als *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure angesprochen worden.

Tetraketon kann schließlich entweder rein oxydativ abgebaut werden, wobei die beiden mittelständigen CO-Gruppen als  $\text{CO}_2$  (oder Oxalsäure) anfallen, oder es wird durch das Alkali zunächst aufgespalten unter Abtrennung einer CO-Gruppe als Formaldehyd<sup>10)</sup>, der dann weiter zu Ameisensäure oxydiert wird<sup>11)</sup>. Bei der ringförmigen Struktur der Verbindungen IV—VII ist es verständlich, daß die schließlich entstehende Äthylenoxyd-dicarbonsäure die beiden Carboxylgruppen in *cis*-Stellung hat.

Wie das Benzochinon wird auch das Toluchinon durch  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  schnell oxydiert; die Reaktionsprodukte sind jedoch noch nicht aufgeklärt. Das Chloranil schließlich wird durch alkalisches  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht oxydiert bzw. aufgespalten, sondern wie durch Alkali allein unter Hydrolyse zweier Cl-Atome in Chloranilsäure verwandelt.

Beim Ortho-benzo-chinon ist die Reaktion noch nicht untersucht worden; das zugehörige Hydrochinon, nämlich das Brenzcatechin, verhält sich gegen  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  ganz ähnlich wie das *p*-Hydrochinon. Die Umsetzung verläuft recht lebhaft, als Oxydationsprodukt wurde — neben Ameisensäure und Kohlensäure — hauptsächlich Traubensäure (etwa  $\frac{1}{5}$  Mol aus 1 Mol Brenzcatechin) und in untergeordneter Menge *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure gefaßt. Außerdem enthält die Reaktionsflüssigkeit noch eine zucker-ähnliche Substanz. Als Zwischenprodukt wird man auch hier zunächst das *o*-Chinon und seine Dioxido-Verbindung annehmen dürfen, welche letztere dann in ähnlicher Weise wie das Dioxyd des *p*-Chinons weiter abgewandelt wird.

Auch das Resorcin wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  stürmisch oxydiert; ein Benzo-chinon kann hier als Zwischenprodukt nicht in Frage kommen, sondern vermutlich ist es die Enolform VIII<sup>12)</sup>, die als  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton die Voraussetzung für den Angriff des Wasserstoffsperoxyds gibt. In ähnlicher Weise reagiert das Pyrogallol; hier, ebenso beim Resorcin, sind die Reaktionsprodukte jedoch noch nicht aufgeklärt; auf jeden Fall aber tritt bei beiden Phenolen der Abbau zu  $\text{CO}_2$  stark in den Vordergrund. Das einfache Phenol scheint mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  nicht zu reagieren.

Phenanthrenchinon, als ein Chinon von reiner 1.2-Diketon-Natur, wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  glatt zur Diphensäure aufgespalten; Anthrachinon, das ja gar kein richtiges Chinon ist, wird überhaupt nicht angegriffen.

### Beschreibung der Versuche.

Oxido-Verbindung des  $\alpha$ -Naphthochinons ( $\alpha$ -Naphthochinon-oxyd).

3.2 g  $\alpha$ -Naphthochinon, in Methanol gelöst, werden mit 15 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd und 20 ccm 2-n. NaOH versetzt und mit Wasser gekühlt<sup>13)</sup>. Die zunächst braunrote Lösung ist nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ent-

<sup>10)</sup> vergl. das analoge Verhalten von 1.2.3-Triketonen, Sachs u. Wolff, B. **36**, 3221 [1903].

<sup>11)</sup> Über quantitativ untersuchte Fälle einer solchen Spaltung wird später berichtet.

<sup>12)</sup> daß 1.3-Diketone bzw. deren Enolformen mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Alkali}$  schnell reagieren, ist zusammen mit Hrn. Dr. Breyer festgestellt worden.

<sup>13)</sup> Unterläßt man das Kühlen, so wird die Lösung nicht entfärbt; offenbar wird die Oxido-Verbindung dann z. T. weiter verändert.

färbt. Nun versetzt man mit einer der Lauge äquiv. Menge verd. Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und entzieht der Lösung durch mehrfaches Ausäthern die Oxido-Verbindung. Aus Eisessig oder Alkohol krystallisiert sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 136°.

0.1723 g Sbst.: 0.4343 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.0, H 3.5. Gef. C 68.7, H 3.6.

Die Eigenschaften und das Verhalten der Oxido-Verbindung entsprechen der von Zincke (l. c.) gegebenen Beschreibung.

### Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd + Alkali auf Benzochinon oder Hydrochinon: *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure und Traubensäure.

Wie im allgemeinen Teil erwähnt, verläuft die Oxydation des Hydrochinons durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Alkali — offenbar über das Chinon — genau so, wie die des Chinons selbst; für präparative Zwecke ist es daher einfacher, vom Hydrochinon auszugehen. Die Reaktion geht unter starker Wärme-Entwicklung vor sich und wird schließlich äußerst stürmisch; bei passender Wahl der Reaktions-Bedingungen und -Gefäße ist jedoch eine Kühlung unnötig. Gut bewährt haben sich die beiden folgenden Arbeitsvorschriften:

1) 11 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Hydrochinon werden in einer 5 l(!)-Schale mit 90 ccm ( $\frac{8}{10}$  Mol) 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und danach mit 150 ccm 2-n. NaOH versetzt. Die Mischung färbt sich dunkel braunrot und erwärmt sich; nach 1—2 Min. tritt plötzlich eine äußerst stürmische Gas- und Dampf-Entwicklung ein, die nach einiger Zeit abklingt. Die nunmehr fast farblose und ungefähr neutrale Lösung erhitzt man noch kurz bis zum Aufhören der Gasentwicklung, säuert dann mit Essigsäure schwach an und setzt unter Umschütteln Bariumchlorid zu bis zur bleibenden schwachen Trübung. Das im Laufe von 5—10 Stdn. in harten, stark licht-brechenden Krystallen ausfallende Bariumsalz der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure wird mit Wasser gut ausgewaschen und mit Aceton getrocknet. Ausbeute 16—17 g, d. i. 53—56% der theoretisch möglichen Menge.

0.6202, 0.8012 g Sbst. (luft-tr.): 0.4774, 0.6034 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 45.4. Gef. Ba 45.3, 45.0.

2) In einer 1 l-Schale erwärmt man 11 g Hydrochinon zusammen mit 90 ccm 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 70—80° (wobei so gut wie keine Gasentwicklung eintritt) und läßt dann aus einem Tropftrichter 140—155 ccm 2-n. NaOH so schnell bzw. so langsam zufließen, daß die stürmisch verlaufende Reaktion nicht allzu heftig wird. Nach 5 Min. ist die Umsetzung beendet und die Lösung entfärbt. Die Fällung des Bariumsalzes geschieht wie oben angegeben. Nach dieser Vorschrift lassen sich auch größere Mengen Hydrochinon auf einmal verarbeiten.

Zur Gewinnung der bei der Oxydation entstandenen Traubensäure versetzt man die mit Essigsäure angesäuerte Lösung vor der Zugabe des Bariumchlorids zunächst mit Calciumchlorid; das traubensaure Calcium, das viel schwerer löslich<sup>14)</sup> ist als das Calciumsalz der Oxido-dicarbonsäure, scheidet sich als feinkrystalliner Niederschlag allmählich ab; Ausbeute 2 g.

<sup>14)</sup> Umgekehrt ist das Bariumsalz der Oxido-dicarbonsäure viel schwerer löslich als das der Traubensäure.

0.1840, 0.2090 g Sbst.: 0.1236, 0.1386 g CO<sub>2</sub>, 0.0720, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1192, 0.1142 g Sbst. (luft-tr.): 0.0628, 0.0608 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ca.4H<sub>2</sub>O. Ber. C 18.4, H 4.6, Ca 15.4.  
Gef. „ 18.3, 18.1, „ 4.4, 4.2, „ 15.5, 15.7.

Beim Versuch, das Oxydations-Gemisch auf dem Wasserbade zu konzentrieren, trat häufig, noch bevor zur Trockne gedampft war, Verpuffung ein, wobei die Lösung vollständig in eine voluminöse, kohlige Masse überging; offenbar enthält die Lösung noch irgendwelche hoch sauerstoff-haltigen, peroxydischen Stoffe.

Die freie *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure wird aus dem Bariumsalz gewonnen nach der schon von R. Kuhn und Ebel (l. c.) angewandten Methode, durch Schütteln in ätherischer Suspension mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure; wie dort erwähnt, muß das entstandene BaSO<sub>4</sub> zur restlosen Gewinnung der Oxido-säure nachträglich im Soxhlet-Apparat mit Äther ausgezogen werden. Der Rückstand der vereinigten ätherischen Lösungen wird auf Ton abgepreßt; aus 30 g Ba-Salz ( $\frac{1}{10}$  Mol) erhält man so 11 g (Theorie 13.2 g) Roh-säure. Zur Reinigung kocht man diese Menge mit 20 ccm Äther auf, wodurch die leicht löslichen Verunreinigungen entfernt werden. Die Ausbeute an reiner Säure vom Schmp. 149° beträgt 9—9.5 g.

Zur Umwandlung in die Traubensäure ist es nicht nötig, den Umweg über die freie Oxido-säure zu machen, sondern man kann unmittelbar vom Bariumsalz ausgehen<sup>15)</sup>; man löst letzteres in heißer verd. HNO<sub>3</sub>, versetzt mit der berechneten Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dampft die vom BaSO<sub>4</sub> abfiltrierte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein. Zur Reinigung wird die Roh-säure in wenig Methanol gelöst und mit dem 3-fachen Volumen Chloroform versetzt; nach einiger Zeit scheidet sich die reine wasser-freie Säure in wohl-ausgebildeten Krystallen ab. Ausbeute aus 30 g Ba-Salz 9—10 (ber. 15) g. Die Identität mit Traubensäure wurde durch den Misch-Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen Kupfer- bzw. Eisenhydroxyd, sowie durch die Überführung in den Dimethylester erwiesen.

0.2665, 0.3021 g Sbst.: 0.3148, 0.3550 g CO<sub>2</sub>, 0.1024, 0.1152 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 32.0, H 4.0. Gef. C 32.0, 32.0, H 4.3, 4.3.

„Chloräpfelsäure II“ aus äthylenoxyd-dicarbon-saurem Barium.

Das Bariumsalz wird in etwa 20-proz. Salzsäure heiß gelöst, die berechnete Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt und die abfiltrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Zum Umkrystallisieren nimmt man den Rückstand in Äther auf und versetzt mit Petroläther; nach mehrfacher Wiederholung dieser Reinigung schmilzt die chlor-haltige Säure bei 152—153°. (R. Kuhn und Ebel: 153.5°.) Ausbeute 10 g Roh-säure aus 20 g Bariumsalz.

0.0553, 0.0414 g Sbst.: 0.0572, 0.0436 g CO<sub>2</sub>, 0.0122, 0.0120 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. C 28.5, H 3.0. Gef. C 28.3, 28.7, H 2.5, 3.2.

Bei 1-stdg. Einwirkung von verd. NaOH hatte die Säure nur ganz wenig Chlor abgespalten, entsprechend der von R. Kuhn und Ebel (l. c.) gemachten Feststellung für die Chlor-äpfelsäure II.

<sup>15)</sup> Die Ausbeute an Traubensäure ist allerdings, wenn zunächst die freie Oxido-säure isoliert wird, mindestens ebensogut, da diese beim Erhitzen mit ganz verd. Mineralsäure fast quantitativ in Traubensäure übergeht.

Versetzt man die Methanol-Lösung der Chlor-äpfelsäure mit Pyridin, so scheidet sich ein krystallisiertes Produkt aus, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 146° schmilzt und die Zusammensetzung 1 Mol Säure + 1 Mol Pyridin zeigt.

0.5440 g Sbst.: 27.8 ccm N (17°, 749.5 mm).

$C_4H_5O_6Cl$ ,  $C_5H_5N$  (247.6). Ber. N 5.6. Gef. N 5.9.

Die Verbindung gibt mit  $AgNO_3$  erst nach dem Kochen eine Fällung, also liegt ein einfaches saures Pyridin-Salz vor.

#### Traubensäure aus dem traubensauren Calcium.

Die Säure wird aus dem Calciumsalz am besten, genau so wie die Oxidensäure aus dem Bariumsalz, durch Schütteln mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure in ätherischer Suspension freigemacht; da sie in Äther schwer löslich ist, muß sie dem entstandenen  $CaSO_4$  durch Ausziehen mit Methanol (im Soxhlet-Apparat) entzogen werden. Der Schmp. 204° und die übrigen Eigenschaften zeigen, daß Traubensäure vorliegt.

#### Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Alkali auf Brenzcatechin.

Man verfährt am besten nach der beim Hydrochinon gegebenen Vorschrift, indem man 11 g Brenzcatechin, 90 ccm 30-proz.  $H_2O_2$  und 150 ccm 2-n. NaOH in einer 5-l-Schale zusammengibt. Die Umsetzung geht ebenso lebhaft wie bei der *p*-Verbindung, jedoch läßt sich deutlich bemerken, daß sie in zwei Abschnitten verläuft: nach der anfänglichen lebhaften Gasentwicklung wird die Reaktion etwas milder und setzt dann sehr bald mit noch größerer Heftigkeit wieder ein. Zum Schluß wird noch kurz erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört und die Lösung sich ganz aufgehellt hat. Aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt auf Zusatz von  $CaCl_2$  das Calciumsalz der Traubensäure (Ausbeute 5–6 g) allmählich aus. Die Identität wurde durch die Analyse des Salzes und die Überführung in die freie Traubensäure erwiesen. Wird die vom traubensauren Calcium abfiltrierte Lösung nun mit  $BaCl_2$  versetzt, so scheidet sich das Bariumsalz der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure (etwa 2 g) als nur z. T. krystallisierter Niederschlag ab. Aus dem Bariumsalz ließ sich nach der oben angegebenen Methode die freie Oxido-dicarbonensäure in reinem Zustand gewinnen.

Zum Schluß danken wir Hrn. Dr. K. Köhler für seine wertvolle Hilfe bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung.

---