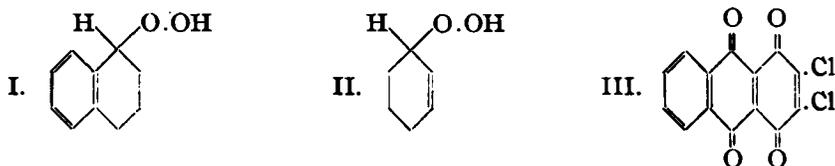


489. Rudolf Criegee: Zwischenprodukte bei Dehydrierungen mit Chinonen.

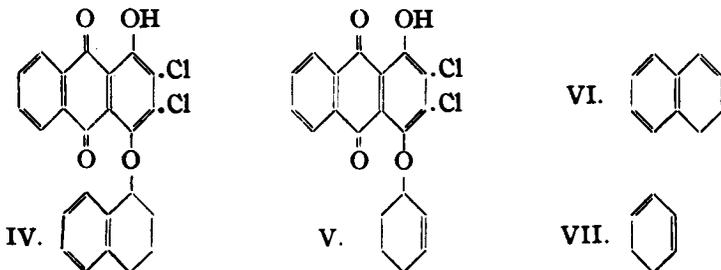
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 9. November 1936.)

Kohlenwasserstoffe, die in ihrem Molekül reaktionsfähige CH_2 -Gruppen enthalten, können sich bei der Autoxydation an das Sauerstoff-Molekül als R—H unter Bildung von monosubstituierten Hydroperoxyden anlagern. So bilden Tetralin und Cyclohexen, in denen die Nachbarstellung von Benzolkern bzw. Doppelbindung die Aktivierung der Methylengruppen hervorruft, Peroxyde der Konstitution I und II¹⁾:



Bei der bekannten Analogie zwischen Sauerstoff und Chinonen sollte eine gleichartige Anlagerung der genannten Kohlenwasserstoffe auch an diese Körper möglich sein. Zwar reicht die Reaktionsfähigkeit des gewöhnlichen Benzochinons für eine solche Anlagerung nicht aus, doch gelingt es leicht, durch Erwärmen der von Dimroth erforschten Dichinone²⁾ der Anthrachinon-Reihe — insbesondere des sehr beständigen Dichlor-chinizarinchinons (III) — in Tetralin oder Cyclohexen die gewünschten Addukte (IV u. V) zu erhalten.



Dabei findet also eine Addition des Kohlenwasserstoffs in 1.6-Stellung des Chinons unter Bildung von Hydrochinon-äthern des α -Tetralols bzw. des Δ_2 -Cyclohexenols statt³⁾. Daß die vorliegenden Körper weder Molekül-Verbindungen noch kern-substituierte Hydrochinone sind, beweist das Vor-

¹⁾ Hartmann u. Seiberth, *Helv. chim. Acta* **15**, 1390 [1932]; Hock u. Susemihl, *B.* **66**, 61 [1933]; Criegee, *A.* **522**, 75 [1936].

²⁾ *A.* **411**, 346 [1916]; *B.* **53**, 486 [1920].

³⁾ Ähnliche 1.6-Additionen an Chinone sind schon lange bekannt; vergl. z. B. H. Klinger, *A.* **249**, 137 [1888]; *B.* **24**, 1340 [1891]; **31**, 1214 [1898]; *A.* **382**, 211 [1911]; O. Dimroth u. Hilcken, *B.* **54**, 3051 [1921]; Angeletti, *Gazz. chim. Ital.* **64**, 346 [1934]; *C.* **1935** II, 2945; ferner die unter der Leitung von O. Dimroth ausgeführten Dissertationen von R. Schnabel u. Hellmuth, Würzburg 1930.

handensein einer freien Hydroxylgruppe, die durch Zerewitinoff-Bestimmung und durch die Herstellung der Monoacetate nachweisbar ist. Auch die orangegelbe Farbe der festen Verbindungen und die hellrote Farbe ihrer alkalischen Lösungen stimmt mit der Konstitution eines Monoxy-anthraquinons überein.

Beide Körper zersetzen sich bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, und zwar nicht in die Ausgangsstoffe, sondern — etwa wie die Mineralsäure-ester der entsprechenden Alkohole — ganz glatt in das Hydrochinon (Dichlor-chinizarin) und die Dehydrierungsprodukte der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, nämlich Δ^1 -Dihydro-naphthalin (VI) und Δ^{1-3} -Cyclohexadien (VII). Auch die Monoacetyl-Verbindungen erleiden die gleiche thermische Spaltung unter Bildung des Monoacetyl-dichlor-chinizarins. Das beweist, daß der Zerfall von IV und V nicht etwa so vor sich geht, daß sich zunächst die Ausgangsstoffe, Dichinon und Tetralin (Cyclohexen) wieder bilden, die dann sekundär irgendwie unter Entstehung der Endprodukte miteinander reagieren; denn bei den Acetylprodukten ist ja eine derartige Rückbildung von Dichinon unmöglich.

Nach unveröffentlichten Versuchen von Dimroth und Mitarbeitern kann man gewisse Kohlenwasserstoffe, vor allem die teilweise hydrierten Naphthaline, mit Hilfe von Dichinonen dehydrieren. Es kann nach den geschilderten Beobachtungen kein Zweifel bestehen, daß diese Dehydrierungen auf dem Wege über Additionsprodukte nach Art von IV verlaufen. Solche Zwischenprodukte wird man natürlich nur dann fassen können, wenn ihre Bildung schneller als ihr Zerfall erfolgt. Daher gelingt ihre Isolierung nicht bei der leicht erfolgenden Dehydrierung der beiden isomeren Dihydro-naphthaline. Hier ist durch die besondere Reaktionsfähigkeit auch des zweiten zu dehydrierenden H-Atoms, das (im Gegensatz zu dem des Tetralins und Cyclohexens) ebenfalls einem Benzolkern oder einer Doppelbindung benachbart ist, die Geschwindigkeit der zweiten Stufe gleich oder größer als die der primären Anlagerung.

Die Befunde sind insofern von allgemeinerer Bedeutung, als sie zeigen, daß Chinone bei Dehydrierungen nicht immer nur Acceptoren für den aus dem Substrat abgespaltenen Wasserstoff vorstellen, sondern an dem Vorgang der Wasserstoff-Abspaltung maßgebend beteiligt sein können und zwar nicht in der Art eines Magneten, der die H-Atome des Substrates zu sich herüberzieht, sondern über Hauptvalenz-Additionsprodukte mit dem Substrat hinweg. Es genügt daher nicht, bei einer Reaktion zu fragen, ob sie eine Dehydrierung ist, sondern man hat darüber hinaus zu untersuchen, nach welchem Mechanismus die etwaige Dehydrierung verläuft.

Auch die oxydative Spaltung der Glykole mit Überjodsäure⁴⁾ oder Bleitetracetat⁵⁾ ist nämlich ihrem Wesen nach eine Dehydrierung, denn sie führt unter Eliminierung der beiden OH-Wasserstoffatome zu einem 1.4-Di-radikal, das spontan in die Endprodukte zerfällt⁶⁾. Trotzdem ist diese Spaltung mit den „typischen“ Dehydrierungsmitteln, den Chinonen (auch den Dichinonen), in keinem Fall möglich⁵⁾: Diese Tatsache ist nicht zu begreifen, wenn man in den Chinonen lediglich „Wasserstoff-Magneten“ sieht, wird aber sofort selbstverständlich, wenn man die Forderung nach definierten

⁴⁾ Malaprade, Compt. rend. Acad. Sciences 186, 382 [1928].

⁵⁾ Criegee, B. 64, 260 [1931].

⁶⁾ Criegee, B. 68, 665 [1935].

Zwischenprodukten aufstellt. Denn es kann sich zwar C—H, nicht aber O—H in 1.6-Stellung eines Chinons anlagern. Damit fehlt aber die Voraussetzung dafür, daß ein Glykol — wenigstens nach Art des Tetralins — von einem Chinon dehydriert werden kann. Daß andere O—H-Verbindungen, z. B. Hydrochinone, doch durch Chinone dehydriert werden können, beweist nur, daß es noch andere Dehydrierungs-Mechanismen gibt. Vermutlich handelt es sich hier um Entladung von Hydrochinon-Ionen.

Beschreibung der Versuche.

Dichlor-chinizarinchinon⁷⁾ und Tetralin.

5 g feingepulvertes Dichinon wurden in 20 ccm frisch destilliertem Tetralin unter Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. auf 110° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der orangefarbene Krystallbrei (5.75 g = 80% d. Th.) abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Benzin (80—90°) umkrystallisiert. Das Addukt bildet einheitliche feine orangegelbe Krystallnadelchen, die in Benzol, Chloroform und Dioxan leicht, in Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther schwer löslich sind. Es färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen allmählich rot und schmilzt erst bei der Schmelztemperatur des Dichlor-chinizarins (242—244°). Beim Schmelzen einer Probe im Reagensglas tritt starker Geruch nach Dihydro-naphthalin auf.

4.610 mg Sbst.: 11.00 mg CO₂, 1.53 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₄Cl₂. Ber. C 65.60, H 3.75. Gef. C 65.08, H 3.71.

Acetyl-Verbindung.

0.44 g des Adduktes wurden in einem Gemisch von 10 ccm Chloroform und 10 ccm Pyridin tropfenweise mit Acetylchlorid versetzt. Die hellgelbe Lösung wurde nach 4 Stdn. in verd. Schwefelsäure gegossen. Nach dem Abtrennen der wäbr. Schicht wurde die Chloroformschicht getrocknet, mit etwas Petroläther versetzt, von einer flockigen Fällung durch schnelles Abfiltrieren befreit und mit mehr Petroläther stehen gelassen. Die Verbindung schied sich allmählich in kleinen gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen ab.

4.598 mg Sbst.: 10.84 mg CO₂, 1.51 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₅Cl₂. Ber. C 64.85, H 3.77. Gef. C 64.30, H 3.67.

Die Substanz schmilzt beim Eintauchen in ein auf 160° geheiztes Bad unter Zersetzung.

Thermische Zersetzung des Tetralin-Adduktes.

4.4 g des Adduktes wurden in einem Destillierkölbchen bei 12 mm im Phosphorsäurebade erhitzt. Bei 145° begann die Zersetzung, erkennbar am Abdestillieren einer farblosen Flüssigkeit. Der Rückstand färbte sich, ohne zu schmelzen, immer tiefer rot. Zum Schluß wurde noch kurze Zeit auf 170° erhitzt. Der Rückstand, 3.1 g, erwies sich als reines Dichlor-chinizarin. Das Destillat, 0.7 g, wurde in das Dibromid übergeführt, das bei 68.5—69.5° schmolz und mit dem Dibromid des Δ^1 -Dihydro-naphthalins keine, mit dem des Δ^2 -Isomeren aber starke Schmelzpunktsdepression ergab.

⁷⁾ Darstellung: Dissertat. H. Dimroth, Würzburg 1926.

Thermische Zersetzung des acetylierten Tetralin-Adduktes.

0.56 g wurden in einer kleinen Retorte wie oben im Vak. erhitzt. Die Zersetzung begann bei 150°. Das Destillat wurde wiederum als Δ^1 -Dihydro-naphthalin identifiziert. Der Rückstand erwies sich als Monoacetyl-dichlor-chinizarin und kristallisierte aus Benzin oder Benzol-Benzin-Gemisch, je nach den Bedingungen, entweder in feinen gelben Nadeln oder in derben orangefarbenen Prismen. Schmp. 209—211° (korr.).

5.221, 4.804 mg Sbst.: 10.496, 9.635 mg CO₂, 1.140, 0.940 mg H₂O.

C₁₈H₈O₃Cl₂. Ber. C 54.70, H 2.30.

Gef. „ 54.80, 54.70, „ 2.44, 2.19.

Dichlor-chinizarinchinon und Cyclohexen.

5 g Dichinon wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Cyclohexen in ein Bombenrohr eingeschmolzen und im Schüttelofen 15 Stdn. auf 125—135° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse mit Petroläther herausgespült, abgesaugt und mit Benzol auf der Maschine geschüttelt. Dabei blieb das unverbrauchte Dichinon ungelöst zurück. Die Benzol-Lösung enthielt außer dem Addukt etwas daraus durch Zersetzung entstandenes Dichlor-chinizarin, von dem es sich durch Umkrystallisieren nicht völlig trennen ließ. Die Trennung ließ sich aber leicht durch Adsorption an Aluminiumoxyd erzielen. Beim Entwickeln des Chromatogramms mit Benzol blieb das Dichlor-chinizarin als violette Schicht im obersten Teil des Rohres, während das Addukt zum Teil als untere rote Zone vorhanden war, zum Teil ins Filtrat ging. Die rote Zone des Chromatogramms wurde im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert und mit dem Filtrat vereinigt. Nach dem Eindampfen im Vak. wurde aus Äther krystallisiert, wobei schöne, rein gelbe Nadeln entstanden.

0.0280 g Sbst.: 0.0629 g CO₂, 0.0088 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄Cl₂. Ber. C 61.70, H 3.63. Gef. C 61.48, H 3.62.

Acetyl-Verbindung.

Aus dem Addukt mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin. Aus Alkohol braungelbe Spieße, Schmp. 130—132° (korr.), unt. allmähl. Zers.

4.727 mg Sbst.: 10.64 mg CO₂, 1.57 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₅Cl₂. Ber. C 61.24, H 3.74. Gef. C 61.39, H 3.72.

Leichtlöslich in den meisten Lösungsmitteln mit hellgelber Farbe. Bei der thermischen Zersetzung tritt der Geruch des Cyclohexadiens auf.

Thermische Zersetzung des Cyclohexen-Adduktes.

2.1 g wurden im Destillierkölbchen bei 20 mm im Ölbade auf 180—190° erhitzt. In der mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage sammelte sich ein Destillat, daß ohne weiteres mit 0.5 g Maleinsäure-anhydrid in 1.5 ccm Benzol versetzt wurde. Nach einigen Stdn. kristallisierte die $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien-maleinsäure-anhydrid-Verbindung aus. Aus Benzin schöne glänzende Nadeln, Schmp. 147—148° (korr.). Der Rückstand bestand aus Dichlor-chinizarin.