

LEOPOLD HORNER und WALTER DÜRCKHEIMER¹⁾Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XI²⁾**Die Struktur des dimeren *o*-Benzochinons**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 3. August 1958)

o-Benzochinon dimerisiert sich im Sinne einer Diensynthese. Die Struktur des Dimeren (I bzw. II) konnte abschließend durch die Überführung in 1,2-Dihydroxy-naphthalin bewiesen werden.

Im Aprilheft des Journal of the Chemical Society [London] stellen J. HARLEY-MASON und A. H. LAIRD in einer Kurzmitteilung fest, daß die Infrarot-Spektren des bereits von R. WILLSTÄTTER und H. E. MÜLLER³⁾ beobachteten dimeren *o*-Benzochinons für die Struktur I sprechen⁴⁾. Wegweisend für diese Strukturzuordnung war das von uns am Beispiel des 4,5-Dimethyl-*o*-chinon gefundene Dimerisierungsprinzip, wonach 2 Molekeln *o*-Chinon im Sinne einer Diensynthese zusammentreten⁵⁾. Bereits wenige Monate vorher und sich in der Veröffentlichung ganz knapp überschneidend hatten A. A. PATCHETT und B. WITKOP⁶⁾ die gleichen Ergebnisse bekanntgegeben. (Bildung des Dimeren I, die Umlagerung in das zweiwertige Phenol II und dessen Charakterisierung als Chinoxalinderivat.)

Die gleichen Beobachtungen lagen bei uns schon geraume Zeit vorher vor und sollten erst später in einem größeren Zusammenhang veröffentlicht werden⁷⁾. Als abschließenden *chemischen* Beweis für die Struktur des dimeren *o*-Benzochinons können wir die Pyrolyse von II zu 1,2-Dihydroxy-naphthalin (III) und Kohlenoxyd beisteuern. Auch die Nachweisreaktion für Endiole nach F. WEYGAND⁸⁾ und nach J. TILLMANS⁹⁾ verlaufen positiv. Damit ist die Struktur der Verbindungen I und II endgültig gesichert und bewiesen, daß auch die Dimerisierung des *o*-Benzochinons im Ablauf einer Diensynthese besteht, die ebenfalls in polaren Solvenzien besonders begünstigt ist⁵⁾.

Ergänzend soll jetzt schon mitgeteilt werden, daß II zum *o*-Chinon IV dehydriert werden kann. Diese Verbindung eröffnet wahrscheinlich neue Einblicke in den Vorgang der Umwandlung des *o*-Benzochinons in schwerlösliche, höhermolekulare

¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat. W. DÜRCKHEIMER, Univ. Mainz.

²⁾ X. Mittel.: Liebigs Ann. Chem. **608**, 128 [1957].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2187 [1911]; vgl. auch S. GOLDSCHMIDT und F. GRAEF, ebenda **61**, 1868 [1928].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1958**, 1718.

⁵⁾ L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. **597**, 1 [1955].

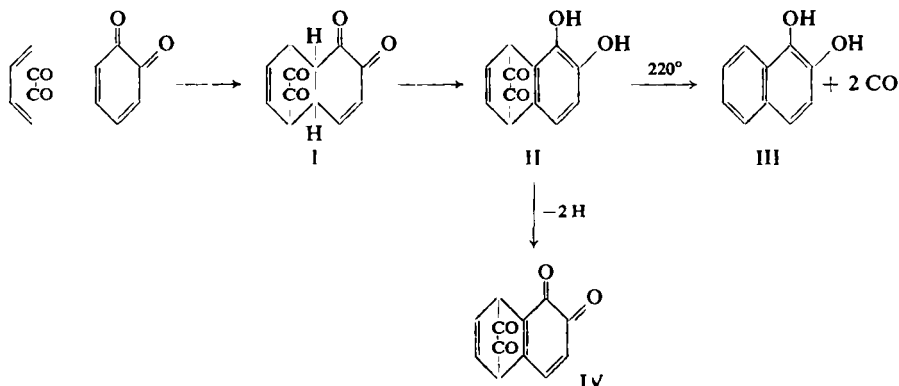
⁶⁾ J. org. Chemistry **22**, 1477 [1957].

⁷⁾ Diese Resultate wurden bereits in zwei Vorträgen bekanntgegeben: Leipzig 29. 4. 1958 und Köln 9. 5. 1958.

⁸⁾ Chem. Ber. **85**, 45 [1952].

⁹⁾ Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, H. v. EULER und B. EISTERT, Enke-Verlag, Stuttgart 1957.

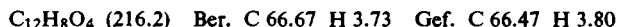
Produkte. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Positionen 3 und 4 des aromatischen Ringes von II unbesetzt sind¹⁰⁾.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE und den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

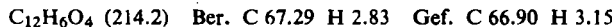
Dimeres o-Benzochinon I: 6 g *o-Benzochinon* werden rasch in 100 ccm wasserfreiem Nitromethan gelöst und von geringen unlöslichen Anteilen abfiltriert. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit das Dimere in gelben Kristallen ab. Nach 5 stdg. Aufbewahren im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das auf 40 ccm eingeengte Filtrat scheidet nach Zugabe von 40 ccm Äther nochmals eine geringe Menge an unreinem Dimeren ab. Nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan/Äther schmelzen die leuchtend-gelben Kristalle bei 194–195°. Ausb. 4–4.8 g. Bei 125° lagert sich das Dimere I unter vorübergehendem Schmelzen in das Isomere II um.



Umlagerung von I zu II: 5 g *dimeres o-Benzochinon* werden in 200 ccm Wasser solange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die orangerote Lösung wird mit etwas Tierkohle geklärt und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und geringe Verunreinigungen durch Adsorption an einer kurzen Säule von neutralem Aluminiumoxyd abgetrennt. Die hellgelbe Lösung wird eingeeengt und das *Isomere II* durch Zusatz von Methylenchlorid abgeschieden. Schmp. 194–195°. Dunkelgrüne Enolreaktion und positive Reaktion auf Endiole nach WEYGAND⁸⁾ und TILLMANS⁹⁾.

*Oxydation zum o-Chinon IV*¹¹⁾: Wenn man eine Lösung von 1 g II in 100 ccm Äther mit einer Lösung von 1.2 g *Tetrachlor-o-chinon* in 15 ccm Äther versetzt, so scheidet sich beim Abkühlen das *o-Chinon IV* als dunkelrotes Kristallpulver ab. Ausb. 0.6–0.75 g. Beim Erhitzen hellt sich die Farbe des *o-Chinons* auf, und bei etwa 220° beginnt die Zersetzung unter Gasentwicklung.

Das *o-Chinon* macht sofort Jod frei und lagert rasch Benzolsulfinsäure und Chlorwasserstoff an.



¹⁰⁾ Hierüber soll später in einem größeren Zusammenhang berichtet werden.

¹¹⁾ Über unsere Erfahrungen mit Tetrachlor-*o*-chinon als Dehydrierungsmittel werden wir später berichten.

Umwandlung von II in 1.2-Dihydroxy-naphthalin: 4 g II werden in einer kleinen Destillationsapparatur 30 Min. auf 200–220° erhitzt. Es wird CO entbunden, welches mit PdCl₂-Lösung nachgewiesen wurde. Aus dem Zersetzungsrückstand lassen sich etwas Brenzcatechin und das stark hautaktive 1.2-Dihydroxy-naphthalin als farbloses Öl abdestillieren. Das Destillat wird in Wasser aufgenommen und vorsichtig soviel Eisen(III)-chlorid-Lösung zugesetzt, bis die Lösung dunkelgrün gefärbt ist und sich das gelbe β-Naphthochinon abscheidet. Dieses läßt sich mit *o*-Phenylendiamin leicht in das Chinoxalin vom Schmp. 140–141° überführen.

FRIEDRICH WEYGAND, HEINZ ZIEMANN
und HANS JÜRGEN BESTMANN

Eine neue Methode zur Darstellung von Acetobromzuckern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 7. August 1958)

Acetylierte Zuckermercaptale ergeben mit 1 Mol. Brom in wasserfreiem Medium Halbmercaptalbromide, aus denen weitere Derivate von Mercaptalen und Acetalen gewonnen werden können. Die Umsetzung acetylierter Thioglykoside mit 1 Mol. Brom unter Ausschluß von Wasser führt unter Waldenscher Umkehrung zu Acetobromzuckern. Es wird die erstmalig gelungene Synthese der β-Acetobromglucose beschrieben.

Bei der Beschäftigung mit der Bromspaltung von Mercaptalen¹⁾ haben wir auch die Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Thioacetale in *wasserfreiem* Medium untersucht. Dabei entstehen die entsprechenden Bromhalbmercaptale (α-Bromthioäther) und Sulfenylbromide²⁾. So erhält man z. B. aus Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal das auf andere Weise bereits dargestellte 1-Brom-1-äthylmercapto-*al*-D-galaktose-pentaacetat³⁾ in 90-proz. Ausbeute, das mit Methanol und Silbercarbonat das 1-Methoxy-1-äthylmercapto-*al*-D-galaktose-pentaacetat liefert. Dieses gibt mit 1 Mol. Brom in wasserfreiem Lösungsmittel das 1-Brom-1-methoxy-*al*-D-galaktose-pentaacetat, das mit Methanol in Gegenwart von Silbercarbonat in das bekannte Pentaacetyl-*al*-D-galaktose-dimethylacetal⁵⁾ übergeführt werden kann.

Die Übertragung dieses Austausches der Äthylmercaptogruppe gegen ein Bromatom auf die nach mehreren Methoden zugänglichen Äthylthioglykoside⁶⁾ führt zu

1) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **90**, 1230 [1957]; F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und H. ZIEMANN, ebenda **91**, 1040 [1958]; F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN und E. KLIENER, ebenda **91**, 1043 [1958].

2) Über den Mechanismus dieser Reaktion sowie den Nachweis des entstehenden Sulfenylbromides werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

3) M. L. WOLFROM, D. I. WEISBLAT und A. R. HANZE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3246 [1940].

4) M. L. WOLFROM und D. I. WEISBLAT, J. Amer. chem. Soc. **62**, 878 [1940].

5) M. L. WOLFROM, L. J. TANGHE, R. W. GEORGE und S. W. WAISBROT, J. Amer. chem. Soc. **60**, 132 [1938].