

KURT ALDER †, FRANZ HEINZ FLOCK und HERBERT BEUMLING

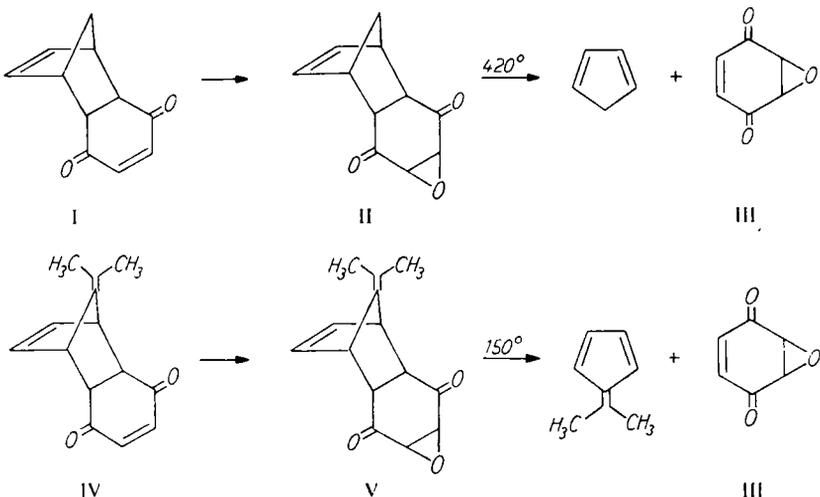
Darstellung von *p*-Chinon-epoxyden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 8. April 1960)

Die 1:1-Addukte von *p*-Benzochinon, Toluchinon, *o*-, *m*- und *p*-Xylo-*p*-chinon an Cyclopentadien (entspr. I) lassen sich glatt mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium in die Epoxyde (entspr. II) überführen, die bei 400° in ihre Komponenten, Dien und Chinon-epoxyd (entspr. III) zerfallen.

Die Darstellung von α,β -Epoxy-ketonen durch Oxydation von Enonen mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium nach E. WEITZ und A. SCHEFFER¹⁾ läßt sich nicht auf das *p*-Benzochinon und seine Alkylderivate übertragen. Während das 1,4-Naphthochinon und seine Abkömmlinge glatt und in guter Ausbeute in die Oxidoverbindungen²⁾ überzuführen sind, verläuft nach denselben Autoren die Oxydation beim *p*-Benzochinon und beim *p*-Toluchinon unübersichtlich und führt schließlich im ersten Falle bei Zugabe eines großen Überschusses Wasserstoffperoxyd zur *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure. Auch bei den drei Xylochinonen gelang es uns nicht, mit Hilfe der erwähnten Arbeitstechnik Chinon-epoxyde zu erhalten. Im folgenden zeigen wir einen Weg auf, um diese interessante Verbindungsgruppe über eine Retro-Dien-Synthese bequem zugänglich zu machen.



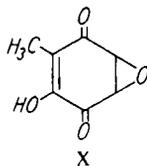
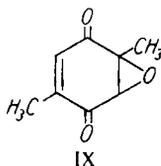
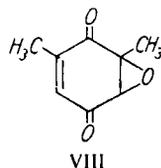
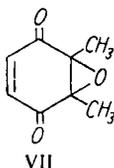
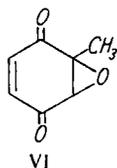
Unsere Untersuchungen nahmen ihren Ausgang von der Beobachtung, daß sich die 1:1-Addukte von *p*-Chinonen an Diene (entspr. I oder IV) mit Wasser-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 [1921].

²⁾ E. WEITZ, H. SCHOBBER und H. SEIBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1163 [1935].

stoffperoxyd in alkalischem Medium glatt zu den Epoxyden (entspr. II oder V) oxydieren lassen. Da sich die Addukte selbst als Derivate des Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Systems thermisch wieder in die Komponenten spalten lassen — das Dimethylfulven-chinon z.B. schon bei Temperaturen um 50° —, lag der Gedanke nahe, die Epoxyde ebenfalls durch Hitze in Dien und Chinon-epoxyd (entspr. III) zu zerlegen. Das Experiment bestätigte unsere Vermutung, und es gelang, sowohl aus dem Cyclopentadien- wie auch aus dem Dimethyl-fulven-Addukt des Chinons auf diesem Wege das *p*-Chinon-epoxyd (III) zu gewinnen.

Das Fulvenderivat V zerfiel schon bei dem Versuch einer Vakuumdestillation bei etwa 130–140° vollständig im gewünschten Sinne. Bei der Gewinnung von Fulven-Addukten mit substituierten Chinonen stellten sich allerdings technische Schwierigkeiten ein. Diese waren bedingt einmal durch den im Vergleich zum Cyclopentadien nur sehr schwach ausgeprägten Dien-Charakter des Fulvens — ein Addukt mit *m*- bzw. *p*-Xylochinon konnte nicht erhalten werden —, zum anderen durch die geringe Kristallisationstendenz der Fulven-Addukte. Daher haben wir in der Folge die Cyclopentadien-Addukte, die in jedem Falle in guter Ausbeute isoliert werden konnten, als Ausgangsmaterial benutzt, obwohl der Zerfall der Epoxydstufe erst bei etwa 400° vollständig ist. Da aber die thermische Stabilität der Chinon-epoxyde überraschend groß ist, erzielten wir in jedem Falle gute bis ausgezeichnete Ausbeuten.



Die Festlegung der Konstitution unserer Chinon-epoxyde gestaltete sich sehr einfach; wir konnten nämlich durch die Addition von Cyclopentadien bzw. Dimethylfulven an III bei Raumtemperatur die Ausgangsverbindungen (II bzw. V) fast quantitativ zurückgewinnen.

Die physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch die IR-Spektren³⁾, der Verbindungen III, VI, VII, VIII und IX entsprechen sich völlig und ähneln denen der Chinone. Die hellgelben Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln meist leicht löslich und sublimierbar. Sie färben die Haut dunkelbraun, und ihre Dämpfe üben eine starke Reizwirkung auf die Schleimhäute aus. Schon erwähnt wurde die Thermostabilität, die kurzzeitiges Erhitzen auf über 500° zuläßt.

³⁾ Die IR-Spektren der Chinon-epoxyde werden in Kürze in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht.

Die beschriebene Verbindungsklasse ist von besonderem Interesse, weil vor kurzem J. C. SHEEHAN, W. B. LAUSON und R. J. GAUL⁴⁾ beweisen konnten, daß die Terreinsäure (X), ein antibiotisches Stoffwechselprodukt von *aspergillus terreus*, sich vom Chinon-epoxyd ableitet.

Herr Dr. HEIMBACH unterstützte in dankenswerter Weise die vorstehenden Untersuchungen durch Aufnahme und Auswertungen der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Darstellung der Cyclopentadien-chinone* (z. B. I) erfolgte entsprechend der Vorschrift von W. ALBRECHT⁵⁾ durch Auflösen nahezu äquivalenter Mengen von *Chinon* und *Cyclopentadien* in Methanol unter Rühren und Kühlung (20–30° Innentemperatur). In den meisten Fällen scheidet sich das Addukt (entspr. I) nach einiger Zeit ab (evtl. erst beim Einengen unter reduziertem Druck) und kann durch Umkristallisieren, z. B. aus Benzol/Petroläther rein erhalten werden. Ausbeuten 80–90% d. Th.

*Cyclopentadien-chinon*⁵⁾: Schmp. 78°.

Cyclopentadien-toluchinon: Schmp. 62°.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.41, 76.19 H 6.61, 6.43

Cyclopentadien-o-xylo-p-chinon: Schmp. 46°.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.63, 77.47 H 7.16, 7.17

Cyclopentadien-m-xylo-p-chinon bleibt ölig und wird nach Einengen direkt zur Oxydation eingesetzt.

Cyclopentadien-p-xylo-p-chinon: Schmp. 64°.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.18, 77.46 H 7.11, 6.97

Darstellung der Cyclopentadien-chinon-epoxyde (entspr. II): 10 g des *Cyclopentadien-chinons* (entspr. I) werden in Aceton gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser zunächst mit 10 ccm 20-proz. Natriumcarbonatlösung und dann mit 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Epoxydierung ist in wenigen Minuten beendet. Beim Verdünnen der Reaktionslösung mit der dreifachen Menge Wasser fällt das *Epoxyd* in weißen Flocken aus, die abgesaugt und aus 80-proz. Methanol umkristallisiert werden. Ausbeuten 85–95% d. Th.

Cyclopentadien-benzochinon-epoxyd: Schmp. 118°.

$C_{11}H_{10}O_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.52, 69.71 H 5.43, 5.29

Cyclopentadien-toluchinon-epoxyd: Schmp. 137°.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.93 Gef. C 70.53, 70.59 H 5.87, 5.84

Cyclopentadien-o-xylo-p-chinon-epoxyd: Schmp. 167°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.64, 71.77 H 6.74, 6.68

Cyclopentadien-m-xylo-p-chinon-epoxyd: Schmp. 77°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.57, 71.72 H 6.61, 6.63

Cyclopentadien-p-xylo-p-chinon-epoxyd: Schmp. 65°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.51, 71.47 H 6.40, 6.47

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 5537 [1958].

⁵⁾ W. ALBRECHT, Liebigs Ann. Chem. **348**, 31 [1906]; O. DIELS und K. ALDER, ebenda **460**, 98 [1928].

Darstellung der p-Chinon-epoxyde III, VI, VII, VIII und IX: 10 g des Cyclopentadien-chinon-epoxyds (entspr. II) werden bei 10 Torr durch einen auf 420° geheizten Pyrolyseofen destilliert. In einem nachgeschalteten Liebig-Kühler schlagen sich die gelblichen Kristalle des Epoxyds nieder, verunreinigt durch geringe Mengen nichtumgesetzten (oder zurückgebildeten) Ausgangsmaterials. Durch fraktionierte Sublimation werden die Chinon-epoxyde rein erhalten. Sie können aus Ligroin oder Petroläther umkristallisiert werden. Das Cyclopentadien wird in einer Aceton/Trockeneis-Falle kondensiert. Ausb. an Epoxyd (auf umgesetztes Material bezogen) 80–95% d. Th.

p-Chinon-epoxyd (III): Schmp. 83°.

$C_6H_4O_3$ (121.1) Ber. C 58.07 H 3.25 Gef. C 58.15, 58.17 H 3.36, 3.34

p-Toluchinon-epoxyd (VI): Schmp. 68°.

$C_7H_6O_3$ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.97, 61.20 H 4.44, 4.46

o-Xylo-p-chinon-epoxyd (VII): Schmp. 79°.

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.47, 63.21 H 5.45, 5.51

m-Xylo-p-chinon-epoxyd (VIII): Schmp. 24–26° (aus Petroläther bei 0° umkristallisiert).

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.89, 62.87 H 5.61, 5.57

p-Xylo-p-chinon-epoxyd (IX): Schmp. 92°.

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.91, 63.19 H 5.30, 5.41

GEORG MANECKE und GERHARD KOSSMEHL

Synthese von polymerisationsfähigen kernsubstituierten Malachitgründerivaten

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem
(Eingegangen am 28. März 1960)

Es wird die Synthese von 4''-Vinyl- und 4''-Propenyl-malachitgrün beschrieben. Die sichtbaren und IR-Spektren der beiden Derivate werden mit denen des Malachitgrüns verglichen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über polymerisationsfähige Monomere für die Darstellung von Redoxharzen sollte 4''-Vinyl- und 4''-Allyl-malachitgrün hergestellt werden. Malachitgrün selbst ist bequem durch Grignardierung von Brombenzol und anschließende Umsetzung mit Michlers Keton erhältlich. Analog lassen sich *p*-Brom-styrol und *p*-Brom-allylbenzol grignardieren und mit Michlers Keton umsetzen. Dabei wird 4''-Vinyl-malachitgrün und statt des zu erwartenden 4''-Allyl-malachitgrüns, wie durch IR-spektrographische Untersuchungen gezeigt werden konnte, das 4''-Propenyl-malachitgrün erhalten.

Die Synthese des 4''-Vinyl-malachitgrüns war bisher nicht gelungen, weil absol. Äther als Lösungsmittel bei der Grignardierung des *p*-Chlor-styrols verwendet wurde¹⁾.

¹⁾ R. QUELET, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 76 [1929].