

Winfried Storck und Georg Manecke

Modellsubstanzen für polymere Redoxsysteme, VII¹⁾

Zur Kenntnis von 2.3-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butanen

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 29. Juni 1970)

Die Reaktion von 2-[1-Brom-äthyl]- (**1a**) bzw. 2-Methyl-3-[1-brom-äthyl]-naphthochinon (**1b**) mit Silberpulver liefert Gemische isomerer Dimerisierungsprodukte, deren Struktur geklärt wird. Durch fraktionierte Kristallisation wurden *meso*- und *racem*-2.3-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butan (**2a**, **3a**) bzw. *meso*- und *racem*-2.3-Bis-[3-methyl-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butan (**2b**, **3b**) getrennt. Bei der potentiometrischen Titration in Eisessig/Wasser (4:1) bzw. Eisessig/0.2*m* NH₄OAc zeigt die *racem*-Form stets die größere Zwischenstufenbildungskonstante, bei den sterisch gehinderten Diastereomeren **2b/3b** wird zusätzlich eine Beeinflussung des Mittelpunktpotentials gefunden.

Model Compounds for Polymeric Redox Systems, VII¹⁾

2.3-Bis(1.4-naphthoquinone-2-yl)butanes

The reaction of 2-(1-bromoethyl)- (**1a**) or 3-(1-bromoethyl)-2-methyl-naphthoquinone (**1b**) with silver powder affords a mixture of isomeric dimers, the structures of which were elucidated. We separated *meso*- and *rac*-2.3-bis(1.4-naphthoquinone-2-yl)butane (**2a**, **3a**) as well as *meso*- and *rac*-2.3-bis(3-methyl-1.4-naphthoquinone-2-yl)butane (**2b**, **3b**) by fractional crystallisation. The redistribution constant *K* — obtained by potentiometric titration — was found always larger for the racemate than for the *meso*-form. In the case of the sterically hindered compounds **2b/3b** the midpoint potential was also affected.

Bei unseren Untersuchungen zur Synthese des 2-Vinyl-naphthochinons-(1.4)²⁾ waren wir überraschend auf 2.3-Bis-naphthochinonyl-butane gestoßen. Ein Vertreter dieses Verbindungstyps wurde schon früher bei der reduktiven Acetylierung von 2-[1-Acetoxy-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**1d**) vermutet³⁾. Die *meso*- und *racem*-Formen dieser Bis-chinone sollten bei der potentiometrischen Titration einen sterischen Einfluß auf das Redoxpotential erkennen lassen. Im Hinblick auf polymere Redoxsysteme erschien uns daher ihre nähere Untersuchung interessant.

Darstellung von 2.3-Bis-naphthochinonyl-butanen

Läßt man auf 2-[1-Halogen-äthyl]-naphthochinone metallisches Silber oder Wasserstoff/Edelmetallkontakt einwirken, so erfolgt eine Dimerisierung im Sinne einer Wurtzschen Reaktion. Thomson⁴⁾ stellte auf diese Weise Bis-chinonyl-äthane vom

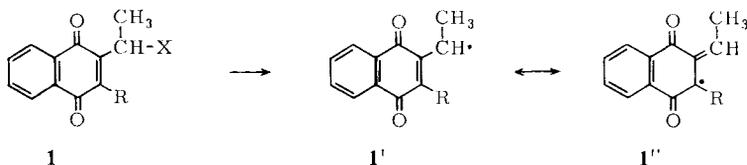
¹⁾ VI. Mitteil.: H. J. Förster und G. Manecke, Makromolekulare Chem. **129**, 165 (1969).

²⁾ W. Storck und G. Manecke, Chem. Ber. **102**, 3584 (1969).

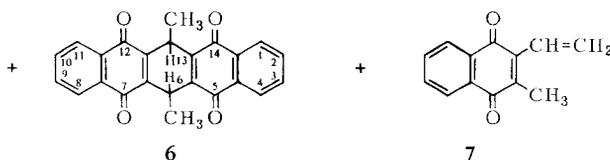
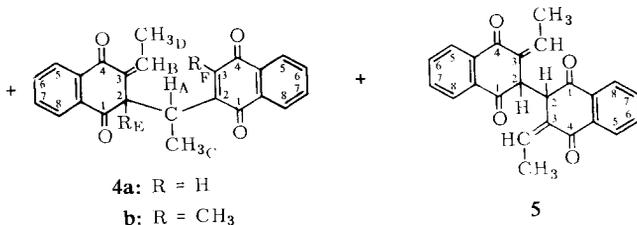
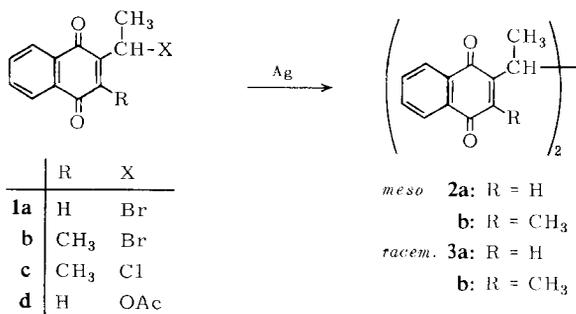
³⁾ W. Storck, Dissertation, Freie Universität Berlin 1963, S. 6.

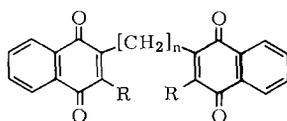
⁴⁾ R. H. Thomson, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1196.

Typ **8** ($R = \text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}_3$) dar. Wir erhielten **8** zu 26% aus 2-Brommethyl-naphthochinon. Die gleichen Reaktionsbedingungen führen aber bei den [1-Halogen-äthyl]-naphthochinonen **1a–1c** zu einem komplizierten Substanzgemisch, wie das Reaktionsschema zeigt. Die aufgefundenen Reaktionsprodukte lassen sich über das Radikal **1'** \leftrightarrow **1''** erklären:

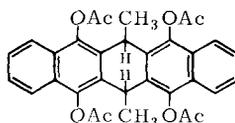
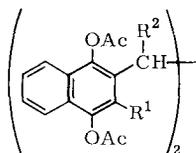


Setzt man das Chinon **1a** mit Silberpulver bei 25–30° in Toluol um, so erhält man außer den Bis-chinonen²⁾ **2a** und **3a** die Verbindungen **4a** und **5** und somit sämtliche Kombinationen von **1'** mit **1''**. Arbeitet man bei 80°, so isoliert man außer Harzen nurmehr **6**. Auch die reduktive Acetylierung von Chinonen könnte über eine radikalische Zwischenstufe verlaufen: aus **1d** erhält man nämlich das Tetraacetat des Hydrochinons von **2a**³⁾; 2-[1-Acetoxy-äthyl]-naphthohydrochinondiacetat konnte nicht isoliert werden.





	n	R
8	2	H
9	1	CH ₃
10	2	CH ₃



16

	R ¹	R ²
<i>meso</i> 11	H	CH ₃
13	CH ₃	CH ₃
<i>racem.</i> 12	H	CH ₃
14	CH ₃	CH ₃
15	H	H

Im Falle des 2,3-disubstituierten Chinons **1b** isoliert man nach der Umsetzung (45°) mit Silber die Bis-chinone **2b** und **3b** sowie das Chinon **4b**. Das Chinon **1c** lieferte bei 110° neben **2b** kleine Mengen des Vinylchinons **7**. Hier muß, wie bei **6**, infolge der höheren Reaktionstemperatur zusätzlich ein Redoxprozeß stattgefunden haben, der das Radikal **1'** zu **7** stabilisierte; bei 100° erfolgt praktisch keine Reaktion mit Silber.

Tab. 1. Reinausbeuten, Schmelzpunkte und chemische Verschiebungen der Butan-methylgruppen von 2,3-disubstit. Butanen

Verbindung	Reinausb. (%)	Schmp.	δ CH ₃ (ppm)	Tetraacetat der reduzierten Verb.	Schmp. (Tetraacetate)
2a	(3.6)	229–231° (Zers.)	1.18	11	269–270° (Zers.)
3a	7.1	155–157° → 175–176°	1.28	12	225–226°
2b	5.8	249° → 255–255.5°	1.20	13	322–324° (Zers.)
3b	7.5	168–170° → 182–182.5°	1.48	14	219–220°

Die Struktur der Verbindungen **2–5** wurde durch ¹H-Kernresonanzspektroskopie und Massenspektroskopie gesichert. Die Spektren der Verbindungen **2a/3a** und **2b/3b** besitzen klaren X₃AA'X'₃-Charakter. Wegen der nur sehr kleinen Differenz in den Kopplungskonstanten J_{AX} innerhalb eines Verbindungspaares lassen diese allein aber ohne eine genaue Berechnung der Spektren^{5,6)} eine sichere Zuordnung nicht zu. Auffallend ist, daß die Spektrenbilder der Aromaten-H der Verbindungen **2a** und **2b** verglichen mit denjenigen von **3a** und **3b** einfacher sind. *Bonn* und *Weill*⁷⁾ bemerkten bei ihren Untersuchungen über die Konformation des 2,3-Diphenyl-butans an diesem

⁵⁾ A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Amer. chem. Soc. **84**, 743 (1962).

⁶⁾ F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. **84**, 747 (1962).

⁷⁾ P. Bonn und G. Weill, J. Chim. physique **64**, 253 (1967).

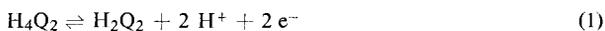
wie an Vergleichsverbindungen, daß jeweils die *meso*-Form das einfachere Spektrum besitzt. Wie bei anderen 2.3-Diaryl-butanen⁸⁻¹¹⁾ dürfte die höherschmelzende die *meso*-Form sein. Ferner findet man, daß bei 2.3-Diaryl-butanen stets die Methylgruppe der *meso*-Form im NMR-Spektrum bei höherem Feld erscheint⁵⁻⁸⁾. Faßt man diese Kriterien zusammen, erscheint die von uns getroffene Zuordnung wahrscheinlich (Tab. 1).

Die UV-Spektren von *meso*- und *racem.*-Form unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht, sind jedoch für **3a** und **8** bzw. **3b** und **10** ähnlich. IR-Spektren in Lösung konnten wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht aufgenommen werden. Da die Substanzen ein ungewöhnliches Schmelzverhalten besitzen – **3a**, **2b** und **3b** zeigen „doppelte Schmelzpunkte“ – sind die geringen Unterschiede der KBr-Preßlingsspektren nicht sicher deutbar. **4a** und **4b** lassen jedoch deutlich drei Carbonylabsorptionen erkennen, **5** dagegen nur zwei. Dadurch wird unsere Strukturzuordnung gestützt.

Potentiometrische Messungen an 2.3-Bis-naphthochinonyl-butanen

Die mit Pd/Wasserstoff in situ bis zur Hydrochinonstufe reduzierten tetravalenten Chinone **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **8** und **10** sowie einige bivalente Vergleichssubstanzen wurden oxydativ mit Bleitetraacetat in Eisessig sowie mit Kaliumdichromat in Eisessig/Wasser (4:1) unter weitgehendem Ausschluß von Licht potentiometrisch titriert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Die geringe Systematik der Einzel- und Indexpotentialie spiegelt offenbar ein komplexes Geschehen wider.

Die Berechnung der pH-abhängigen Einzelpotentialie E'_1 und E'_2 der bivalenten Schritte aus den Indexpotentialien E_i der tetravalenten Systeme erfolgte nach *Manecke* und *Förster*¹²⁾. Sie sind den Reaktionen 1 (Gl. 1) und 2 (Gl. 3) zugeordnet:



$$E_1 = E'_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{H}_2\text{Q}_2}{\text{H}_4\text{Q}_2} \quad (2)$$



$$E_2 = E'_2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{Q}_2}{\text{H}_2\text{Q}_2} \quad (4)$$

Die Zwischenstufenbildungskonstante (Redistributionskonstante^{1, 12)} K beschreibt das Gleichgewicht



$$E'_2 - E'_1 = \frac{RT}{2F} \ln K \quad (6)$$

$$E_i = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{K} + \frac{1}{2} \sqrt{K + 12} \right) \quad (7)$$

⁸⁾ A. J. M. Reuvers, A. Sinnema, F. van Rantwijk, J. D. Remijnse und H. van Bekkum, Tetrahedron [London] **25**, 4455 (1969).

⁹⁾ H. H. Richmond, E. J. Underhill, A. G. Brook und G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. **69**, 937 (1947).

¹⁰⁾ G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2106 (1939).

¹¹⁾ H. J. Barber, R. Slack und A. M. Woolman, J. chem. Soc. [London] **1943**, 99.

¹²⁾ G. Manecke und H. J. Förster, Makromolekulare Chem. **52**, 147 (1962).

Durch die Beziehung

$$\Delta G = -n_e \cdot F \cdot E = \Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln K \quad (8)$$

ergibt sich weiter, daß sämtliche Einflüsse, die die Enthalpie und Entropie einer Reaktion zu ändern vermögen, in E'_1 , E'_2 und E_i ihren Ausdruck finden.

Tab. 2. Ergebnisse der potentiometrischen Titrationsen mit Bleitetraacetat in Eisessig, 0.2 *m* an Ammoniumacetat, bei 25.0°: Mittelpunktpotentiale E_m , Indexpotentiale E_i und daraus errechnete Werte¹²⁾ von K , $[H_2Q_2/S]_{\max}$ sowie E'_1 und E'_2

Substanz ^{a)} -naphtho- chinon	E_m (mV) gegen gesätt. Kalomel- elektrode	gegen Normal- Wasserstoff- elektrode	E_i (mV)	K	$\left[\frac{H_2Q_2}{S} \right]_{\max}$ %	$E'_2 - E'_1$ (mV)	E'_1 (mV)	E'_2 (mV)	Farbe bei 50% Oxydation
2-Methyl- 2-Äthyl- 8	37.2 34.9 50.0	281.6 279.3 294.4	13.7 14.3 18.1	11.2	62.6	31.2	278.8	310.0	gelb
2a	47.2	291.6	18.8	13.1	64.4	33.1	275.1	308.1	braungelb
3a	50.9	295.3	22.5	27.3 ^{b)}	72.2	(42.6)	(274.0)	(316.6)	rot
2.3- Dimethyl- 2-Methyl-3- äthyl- 10	-22.8 -21.1 -15.2	221.6 223.3 229.2	13.9 14.6 16.7	8.09	58.7	26.9	215.8	242.6	braungelb
2b	-34.8	209.6	16.8	8.26	59.0	27.2	196.0	223.2	kaum Farbe
3b	-44.0	204.4	17.7	10.3 ^{b)}	61.5	(29.9)	(189.5)	(219.3)	kaum Farbe
Benzo- chinon	335.4	579.8	13.7						
Naphtho- chinon	102.9	347.3	14.1						

a) Die Chinone wurden im Titrationsgefäß mit Wasserstoff/Pd-Sol zu den Hydrochinonen reduziert.

b) Die Racemate sind nicht zentrosymmetrisch, weshalb zwei unterscheidbare Zwischenstufen mit den Konstanten K_1 und K_2 existieren. Der angegebene Wert K ist mit diesen verknüpft über $K = K_1 + 2/K_1 K_2 + K_2$ ^{12a)}, in $[H_2Q_2/S]_{\max}$ ist H_2Q_2 die Gesamtkonzentration an den Zwischenstufen.

Tab. 3. Ergebnisse der potentiometrischen Titrationsen mit Kaliumdichromat in Eisessig/Wasser (4:1, v/v) bei 25.0°: Mittelpunktpotentiale E_m , Indexpotentiale E_i und daraus errechnete Werte¹²⁾ von K , $[H_2Q_2/S]_{\max}$ sowie E'_1 und E'_2

Substanz ^{a)} -naphtho- chinon	E_m (mV) gegen gesätt. Kalomel- elektrode	gegen Normal- Wasserstoff- elektrode	E_i (mV)	K	$\left[\frac{H_2Q_2}{S} \right]_{\max}$ %	$E'_2 - E'_1$ (mV)	E'_1 (mV)	E'_2 (mV)	Farbe bei 50% Oxydation
2-Äthyl- 2a	125.8 139.0	370.2 383.4	14.5 17.9	10.7	62.1	30.5	368.2	398.6	leicht bräunlich
3a	138.9	383.3	21.0 ^{b)}	20.5	69.4	(38.8)	(363.9)	(402.7)	rötlich
2-Methyl-3- äthyl- 2b	65.3 55.2	311.7 299.6	14.7 17.5	9.78	61.0	29.3	285.0	314.2	leicht bräunlich
3b	41.9	286.3	18.5 ^{b)}	12.3	63.6	(32.2)	(270.2)	(302.4)	rötlich
Benzo- chinon	425.8	690.2	14.4						

a,b) Siehe Fußnoten zu Tab. 2.

Während der Titration trat bei **3a** und **3b** (nur in HOAc/H₂O = 4:1) deutlich Rötlichfärbung auf. Tief violette Chinhydrone unbekannter Konstitution beschrieb *Dean*¹³⁾ von den Verbindungen **9** und **10**. **9** ließ sich deshalb auch nicht unter den angewandten Bedingungen titrieren, weil bei der Zugabe von Oxydationsmitteln zur reduzierten Form unter Rotfärbung der Lösung die Meßelektroden irreguläre Potentiale annahmen. Die Titration der Verbindungen

^{12a)} *W. Storck* und *G. Manecke*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹³⁾ *F. M. Dean, P. G. Jones, R. B. Morton* und *P. L. Sidisunthorn*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5336.

2b und **3b** in Essigsäure/Wasser fand an der Grenze ihrer Löslichkeit statt; die Ergebnisse sind, obwohl gut reproduzierbar, mit Vorbehalt zu behandeln, da die Lösungen bezüglich der Zwischenstufe H_2Q_2 übersättigt gewesen sein könnten.

Ähnliche Farbeffekte wurden von Moser¹⁴⁾ bei der oxydativen Titration von 1.3-Bis-[2.5-dihydroxy-phenyl]-propan und 1.3.5-Tris-[2.5-dihydroxy-phenyl]-pentan nur in 1proz. wäßriger Essigsäure wie auch von Cassidy¹⁵⁾ beim Poly-[vinylhydrochinon] unter ähnlichen Bedingungen beobachtet; sie wurden auf Charge-Transfer-Komplexe (Chinhydrone) inter- und intramolekularer Art zurückgeführt^{16,17)}.

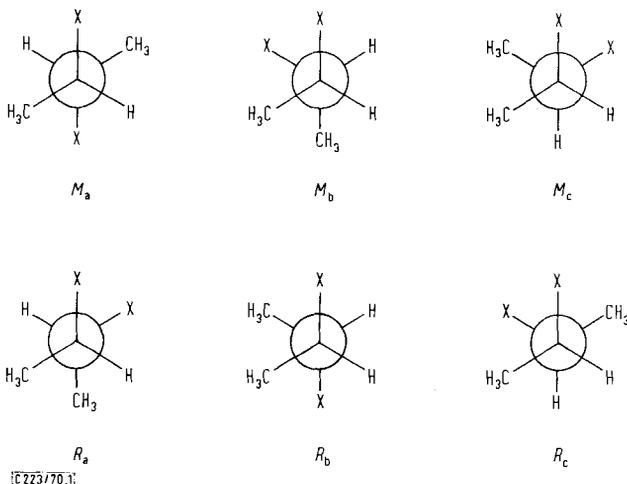
Drei Ergebnisse lassen die Tabellen 2 und 3 erkennen:

1. Die Substitution eines Chinons mit Methylgruppen senkt den Wert für K . Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den an Bis-chinonyl-¹⁸⁾ und Bis-[trimethyl-chinonyl]-alkanen¹⁾ erzielten Ergebnissen.

2. Die *racem.*-Form hat jeweils die größere Konstante K .

3. Die sterische Anordnung der Substituenten beeinflusst die Lage des Mittelpunktspotentials.

Die Beobachtung 2 weist zusammen mit der Tatsache, daß die Indexpotentiale der äthylen-verbrückten Bis-chinone **8** und **10** sehr ähnlich denen der *meso*-Bis-chinone **2a** und **2b** sind, auf eine Besonderheit bei den *racem.*-Bis-chinonen **3a** und **3b** hin. Einerseits scheint hier die bei der Ableitung von Gl. (7) gemachte Voraussetzung der Abwesenheit jedweder Komplexbildung nicht mehr zuzutreffen. Andererseits zeigt die Abbild., daß in der Konformation R_c die Form vorliegt, bei der die Gruppen X bei geringster Hinderung in Wechselwirkung treten können. Tatsächlich findet man nun für die *racem.*-Form die höheren Indexpotentiale und das Auftreten einer rötlichen



[223/70.]

Konformationen der Rotameren von *meso*-(M) und *racem.*-(R) 2.3-disubstituierten Butanen (X = Naphthochinonyl)

¹⁴⁾ R. E. Moser, Thesis, Yale University 1965, S. 73; R. E. Moser und H. G. Cassidy, J. org. Chemistry **30**, 2604 (1965).

¹⁵⁾ M. Ezrin, I. H. Updegraff und H. G. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1610 (1953).

¹⁶⁾ R. E. Moser und H. G. Cassidy, J. org. Chemistry **30**, 3336 (1965).

¹⁷⁾ H. Kamogawa, Y.-H. Ch. Giza und H. G. Cassidy, J. Polymer Sci. A-2, 4647 (1964).

¹⁸⁾ G. Manecke und D. Zerpner, Makromolekulare Chem. **108**, 198 (1967).

Verfärbung während der Titration. Letztere läßt die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes vermuten. Die Abstufung des Effektes, die der Vergleich der Werte für E_i von **2a** mit **2b** bzw. **3a** mit **3b** in Tab. 2 offenbart, beruht auf einer zusätzlichen sterischen Hinderung durch die Ring-Methylgruppen bei den Verbindungen **2b** und **3b**.

Am Modell erkennt man auch, daß die Hinderung in der freien Drehbarkeit der Substituenten X bei den Substanzen **2a/3a** vergleichbar stark ist. Die zusätzlichen Methylgruppen in **2b/3b** schränken die freie Drehbarkeit der Substituenten X sehr stark ein.

Die Gl. (8) beschreibt den Sachverhalt, daß die bei der Oxydation eines Hydrochinons zum Chinon auftretenden Änderungen von Enthalpie und Entropie mit dem gemessenen Potential E verknüpft sind, und daß es deshalb — wie Gleichgewichtskonstanten — auf die Faktoren potentielle Energie, kinetische Energie und Wahrscheinlichkeit zurückgeführt werden kann. In dem Wert E kommen komplex die intra- und intermolekularen Eigenschaften des Redoxsystems zum Ausdruck¹⁹⁾.

Die Potentialdifferenz für **8** und 2-Äthyl-naphthochinon beträgt 15.1 mV und ist vergleichbar der von 12 mV für 1.2-Bis-[benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-äthan und 2-Äthyl-benzochinon-(1.4)¹⁸⁾. Das Potential von **8** selbst liegt zwischen dem von **2a** und **3a**. Dies zeigt an, daß die in die Brücke eingeführten Methylgruppen in ähnlicher Weise wirken wie die CH₂-Gruppe beim Übergang vom 2-Methyl- zum 2-Äthyl-naphthochinon. Der zwar geringe, aber sicher meßbare Potentialunterschied in Eisessig für **2a** und **3a** ist auf ihre Diastereomerie zurückzuführen. Da sich diese Differenz beim Übergang zu Eisessig/Wasser ändert, nämlich nahezu Null wird, ist sie — zumindest teilweise — auf die unterschiedliche Solvataion der Diastereomeren zurückzuführen.

Bei den 2.3-disubstituierten Naphthochinonen beobachtet man ein anderes Ansprechen auf Substitutions- und Solvataionseffekte. Die Potentialdifferenz zwischen **10** und 2-Methyl-3-äthyl-naphthochinon beträgt nur 5.9 mV, die Potentiale von **10**, **2b** und **3b** sind stark unterschiedlich. Da, wie an **2a/3a** gezeigt wurde, die durch die Diastereomerie bewirkte Potentialdifferenz verhältnismäßig klein ist, dürfte die bei **2b/3b** beobachtete 2.5fach größere Differenz auf die oben beschriebene erhebliche sterische Hinderung und eine eventuell dadurch bewirkte Solvataionsänderung zurückzuführen sein. Dies zeigt sich auch darin, daß die Differenz in Eisessig/Wasser zunimmt, und zwar in stärkerem Maße als bei **2a/3a**.

Die Messungen dieser Arbeit zeigen, daß eine sterische Hinderung meßbar das Redoxpotential beeinflussen kann. Bei reinen, insbesondere vernetzten, polymeren Redoxsystemen muß auch mit einer sterischen Hinderung der Redoxkomponente gerechnet werden. Neben den bisher in der Literatur beschriebenen Einflüssen, wie Solvataionszustand der Polymerknäuel, induktive Wechselwirkung der Systeme aufeinander, Charge-Transfer-Komplexbildung, ist deshalb die sterische Hinderung innerhalb der Polymerkette ebenfalls eine mögliche Ursache für die beobachteten Abweichungen bei der Titration polymerer Redoxsysteme^{20,21)}.

Wir danken Herrn Prof. Dr. D. Rewicki für seine Mithilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren.

¹⁹⁾ M. G. Evans und J. de Heer, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **4**, 94 (1950).

²⁰⁾ G. Manecke und W. Storck, Makromolekulare Chem. **75**, 159 (1964).

²¹⁾ H. G. Cassidy und K. A. Kun, Oxidation-Reduction Polymers, S. 95 ff., Interscience Publishers, New York 1965.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 237, die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 A bei ca. 38° in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard, die Massenspektren mit dem Gerät Varian M 66 bei 100–160° (Direkteinlaß) und 70 eV und die UV-Spektren an einem Gerät Beckman DK 2 A in Methylenchlorid bei 20° erhalten.

Die IR-Spektren werden in der Dokumentation der Molekülspektren (DMS-Kartei) erscheinen.

Eine Auftrennung der bei den Reaktionen mit Silberpulver anfallenden Reaktionsgemische durch Chromatographie gelang nicht, da sich die chinoiden Substanzen bei längerem Kontakt mit Kieselgel bzw. Aluminiumoxid zersetzen; an Polyamid trat keine Trennung auf. Die Reinheitsprüfung der analysenreinen Produkte konnte dennoch durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G F₂₅₄ (Merck) mit Benzol/Äthylacetat (85:15) durchgeführt werden.

Umsetzungen von 2-[1-Brom-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (**1a**)²² mit Silberpulver

1. 6.13-Dimethyl-6.13-dihydro-pentacendichinon-(5.14;7.12) (**6**): 5.30 g **1a** (0.02 Mol) wurden in 50 ccm absol. Toluol mit 16.2 g Silberpulver (0.15 g-Atom) 3 Stdn. bei 80° gerührt. Nach Abtrennen des Silber/Silberbromids wurde dieses erschöpfend mit Xylol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht. Man isolierte 0.75 g krist. Substanz (20%), die aus 40 ccm *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert wurde; 0.60 g. Durch Umkristallisieren aus viel Toluol, dann aus Eisessig erhielt man die reine Substanz mit Zers.-P. 304°. Durch Vergleich von IR- und Massen-Spektren wurde ihre Identität mit dem von Thomson⁴) und uns²) auf unabhängigen Synthesewegen erhaltenen **6** sichergestellt.

2. racem. (**3a**)- und meso-2.3-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butan (**2a**), 1-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-1-[1.4-dioxo-3-äthyliden-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthan (**4a**), Bi-[1.4-dioxo-3-äthyliden-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)] (**5**): 30.4 g **1a** (0.14 Mol) wurden mit 95 g Silberpulver (0.88 g-Atom) in 350 ccm absol. Toluol 84 Stdn. bei 25–30° gerührt. Nach raschem Erwärmen auf 90–100° wurde im Heißwassertrichter das Silber/Silberbromid abgetrennt und dieses 3mal mit je 200 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Rotationsverdampfer bis zur öligen Konsistenz eingeengt (26.2 g) und in 120 ccm siedendem Toluol aufgenommen, wobei ca. 250 mg fast farbloses **5** zurückblieben, Schmp. unscharf unter Zers. 205° (zweimal aus Xylol/Octan).

Aus dem Toluol kristallisierten 2.72 g Substanz (Fraktion I), die mit Chloroform digeriert wurden; es verblieb ein Rückstand von unreinem **5**. Durch Zugabe von Äthanol zum Chloroform schied man 1.10 g unreines **6** ab, das durch Kristallisation aus Eisessig rein erhalten wurde.

Die Mutterlauge der Fraktion I wurde i. Vak. auf die Hälfte eingeengt; man erhielt 6.21 g einer gelben Substanz (Fraktion II). Nach Kristallisation aus Chloroform/Äthanol, Essigester/Benzol (1:1) und Essigester wurden aus der Mutterlauge der Essigester-Kristallisation 0.76 g gelbe Kristalle erhalten, in denen **2a** angereichert war (Nachweis durch reduktive Acetylierung, siehe **11**).

Die Mutterlauge der Fraktion II wurde nunmehr i. Vak. zur Trockne gebracht. Man nahm in 40 ccm Benzol auf, wobei 0.45 g der farblosen Substanz **5** zurückblieben. Es kristallisierten aus dem Benzol 3.96 g Substanz (Fraktion III), die aus 100 ccm Benzol/Essigester (9:1) bei 60° umkristallisiert wurden. Nach dem Abkühlen schieden sich 0.84 g gelbe Kristalle ab. Die Mutterlauge wurde i. Vak. vorsichtig zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Man erhielt 0.38 g, die aus Essigester 0.11 g reines **4a**, gelbe Blättchen mit Schmp. 183.5–185° (Zers.), ergaben.

²²) G. Manecke, G. Ramlow und W. Storck, Chem. Ber. **100**, 836 (1967).

Die Mutterlauge der Fraktion III wurde i. Vak. stark eingengt und der Rückstand mit Benzol/Petroläther (40°) (1 : 2) verrieben. Man erhielt 1.68 g (Fraktion IV), die aus 50 ccm CCl₄ umkristallisiert wurden: 1.50 g **3a**, gelbe Nadeln mit Schmp. 175–176° nach vorherigem teilweise Schmelzen und Kristallformänderung bei 155–156°. Gesamtrohausb. 15.3 g (72%).

2a: NMR: s. l. c.²⁾. — IR: CO 1664/cm.

UV: λ_{\max} 247.5, 253.0, 260 (Sch.), 270 (Sch.), 336 nm (lg ϵ = 4.52, 4.55, 4.45, 4.38, 3.75).

MS: M⁺ *m/e* 370, stärkster peak 186.

3a: NMR: s. l. c.²⁾. — IR: CO 1665/cm.

UV: λ_{\max} 247.5, 253.0, 260, 268.5 (Sch.), 336 nm (lg ϵ = 4.54, 4.56, 4.45, 4.39, 3.72).

MS: M⁺ *m/e* 370, stärkster peak 186.

4a: C₂₄H₁₈O₄ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 78.03 H 4.75

NMR: δ = 1.09₇ (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH_{3C}), 2.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH_{3D}), 3.61 (Quintett, *J* = 7.0 Hz, *J*_{allyl} = 1.0 Hz, 1H, H_A), 4.29 (d, *J* = 7.0 Hz, *J*_{allyl} = 0.9 Hz, 1H, H_E), 6.62 (d, *J*_{allyl} = 1.0 Hz, 1H, H_F), 7.11 (q, *J* = 7.5 Hz, *J*_{allyl} = 0.9 Hz, 1H, H_B), 7.6–8.4 (m, 8 arom. H).

IR: CO 1689, 1675 und 1662/cm.

MS: M⁺ *m/e* 370, stärkster peak 186.

5: C₂₄H₁₈O₄ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 78.03 H 4.70

NMR (CF₃CO₂D): δ = 1.86 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H, H_{3C}—CH=), 4.72 (s, 2H, >CH—CH<), 7.37 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, H_{3C}—CH=), 7.75–8.5 (m, 8 arom. H).

IR: CO 1691 und 1677/cm.

MS: M⁺ *m/e* 370, stärkster peak 186.

1.2-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-äthan (8): 10.1 g *2-Brommethyl-naphthochinon*²³⁾ (Rohprodukt) wurden mit 60 g *Silberpulver* in 50 ccm absol. Xylol 4 Stdn. bei 100° gerührt. Nach Abtrennen des Silber/Silberbromids wurde dieses mehrfach mit Benzol, dann mit DMF (100°) heiß ausgezogen. Aus den stark eingengten vereinigten Auszügen wurden 1.77 g Rohprodukt (26%) erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus DMF/Xylol (1 : 1) analysenreine gelbe Blättchen mit Zers.-P. 248–250° (Heiztisch auf 240° vorgeheizt).

C₂₂H₁₄O₄ (342.4) Ber. C 77.18 H 4.12 Gef. C 77.38 H 4.18

IR: CO 1668/cm.

UV: λ_{\max} 246.5, 252.0, 260.0 (Sch.), 266.5 (Sch.), 332.0 nm (lg ϵ = 4.56, 4.58, 4.46, 4.42, 3.75).

MS: M⁺ *m/e* 342.

Hydrochinonacetate der Verbindungen 6, 2a, 3a und 8

5.7.12.14-Tetraacetoxy-6.13-dimethyl-6.13-dihydro-pentacen (16): 100 mg **6** und 200 mg *Zn-Staub* wurden in 4 ccm *Acetanhydrid* nach Zusatz von 2 Tropfen *Pyridin* 24 Stdn. gerührt. Man trennte die feste Phase ab, wusch mit wenig Essigsäure und Wasser und trocknete i. Vak. über NaOH/CaCl₂. Durch kurzes Erwärmen mit Dioxan/Chlorbenzol (1 : 1) wurde **16** vom Zn-Staub abgetrennt. Man erhielt 70 mg farblose Nadeln (48%), die noch einmal aus Dioxan/Chlorbenzol umkristallisiert wurden; oberhalb 290° Zers. ohne Schmelzen.

C₃₂H₂₈O₈ (540.6) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 71.42 H 5.18

²³⁾ A. J. S. Sorrie und R. H. Thomson, J. chem. Soc. [London] 1955, 2238.

meso-2.3-Bis-[1.4-diacetoxy-naphthyl-(2)]-butan (**11**)

a) 0.30 g unreines **2a** (S. 1214, Zeile 38) wurden mit 0.6 g *Zn-Staub*, 3 ccm *Acetanhydrid* und 3 Tropfen trockenem *Triäthylamin* 2.5 Stdn. bei 40° gerührt. Die jetzt farblose Suspension wurde darauf mit Eisessig verdünnt, das Filtrat in warmes Wasser gerührt und der entstandene Niederschlag über NaOH/CaCl₂ i. Vak. getrocknet; 0.31 g (70%). Aus Dioxan/A-Kohle 90 mg farblose Mikrokristalle; nochmals aus Dioxan Zers.-P. 268–270°.

b) 1.50 g 2-[1-Acetoxy-äthyl]-naphthochinon (**1d**)²²⁾, 1.5 g *Zn-Staub* und 12 ccm *Acetanhydrid* wurden mit 3 Tropfen trockenem *Triäthylamin* versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Nach 15 Min. versetzte man mit etwas Essigsäure und Wasser, hydrolysierte durch Sieden das überschüssige Acetanhydrid und trennte das Zink zusammen mit dem schwerlöslichen **11** ab. Nach Trocknen wurden 0.27 g **11** mit Dioxan aus dem Niederschlag isoliert. Aus Dioxan farblose Nadeln mit Zers.-P. 269–270°.

C₃₂H₃₀O₈ (542.6) Ber. C 70.84 H 5.57

Gef. C 71.00 H 5.87 Mol.-Gew. 549 (Rast)

Die Produkte aus a) und b) stimmen untereinander und mit einer authentischen Probe, die aus authentischem **2a**²⁾ nach Verfahren a) erhalten wurde, in Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum überein.

racem-2.3-Bis-[1.4-diacetoxy-naphthyl-(2)]-butan (**12**): 0.50 g **3a** und 0.5 g *Zn-Staub* wurden in 5 ccm *Acetanhydrid* mit 2 Tropfen trockenem *Triäthylamin* zur Reaktion gebracht. Nach 1/2 Stde. bei 40° wurde etwas Essigsäure zugesetzt, kurz erwärmt und in Wasser filtriert. Man isolierte 0.45 g (61%) fast farblose Nadeln, die aus Aceton, dann Benzol umkristallisiert wurden, Schmp. 225–226°.

C₃₂H₃₀O₈ (542.6) Ber. C 70.84 H 5.57 Gef. C 70.71 H 5.79

1.2-Bis-[1.4-diacetoxy-naphthyl-(2)]-äthan (**15**): 0.50 g **8** wurden in 10 ccm *Acetanhydrid* mit 0.5 g *Zn-Staub* und 2 Tropfen trockenem *Triäthylamin* versetzt. Unter leichter Erwärmung bildete sich ein blauschwarzer Niederschlag (Chinhydron; löslich in heißem Trichlorbenzol mit gelber Farbe, in der Kälte wieder blauschwarz ausfallend). Durch 15 Min. Sieden wurde die reduktive Acetylierung beendet; weitere Aufarbeitung wie bei **11**. Aus Dioxan/Methanol (1:3) (A-Kohle) und Äthanol 75 mg farblose Nadeln mit Schmp. 210–211°.

C₃₀H₂₆O₈ (514.5) Ber. C 70.03 H 5.09 Gef. C 69.78 H 5.11

Umsetzungen von 2-Methyl-3-[1-halogen-äthyl]-naphthochinonen-(1.4) mit Silberpulver

meso-2.3-Bis-[3-methyl-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butan (**2b**): 2.35 g (0.01 Mol) 2-Methyl-3-[1-chlor-äthyl]-naphthochinon-(1.4)⁴⁾ (**1c**) wurden mit 7.5 g *Silberpulver* (0.07 g-Atom) in 25 ccm Toluol 6 Stdn. rückfließend erhitzt. Man trennte den Silber/Silberchlorid-Niederschlag ab und extrahierte ihn erschöpfend mit Toluol. Aus den vereinigten Filtraten kristallisierten nach starkem Einengen i. Vak. 0.66 g (33%) unreines **2b**. Die Mutterlauge wurde i. Vak. zu einem Öl eingeeengt, das darauf mehrfach mit Petroläther (40–60°) heiß extrahiert wurde. Nach Verjagen des Petroläthers i. Vak. verblieb eine dunkelgelbe, kristalline Substanz (ca. 50 mg), die bei 70°/1 Torr sublimiert wurde; Schmp. 78–80°. Aufgrund ihres IR-Spektrums handelte es sich um 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4)²⁴⁾ (**7**).

2b schmolz nach Umkristallisation aus Dioxan bei 249°; nach dem Abkühlen und Wiederschmelzen lag der Schmp. bei 255–255.5°. Er blieb bei Wiederholung dieser Operation konstant.

meso-(**2b**) und *racem*-2.3-Bis-[3-methyl-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-butan(**3b**), 1-[3-Methyl-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-1-[1.4-dioxo-2-methyl-3-äthyliden-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-

²⁴⁾ G. Manecke und W. Storck, Chem. Ber. **94**, 300 (1961).

äthan (4b): 30.25 g (0.11 Mol) 2-Methyl-3-[1-brom-äthyl]-naphthochinon-(1.4)²⁴ (**1b**) wurden in 400 ccm absol. Benzol mit 95 g Silberpulver (0.88 g-Atom) 26 Stdn. bei 45° gerührt. Man erwärmte kurz auf 60° und trennte das Silber/Silberbromid ab. Dieses wurde dann 3 mal mit je 300 ccm Benzol bei 60° extrahiert. Die vereinigten Filtrate hinterließen einen Rückstand, aus dem durch Digerieren mit Benzin (90–100°) (Zusatz von 5% Benzol) 10.15 g kristalline, gelbe Substanz (Fraktion I) gewonnen wurden. Das Silber/Silberbromid wurde weiterhin mit Aceton erschöpfend extrahiert, dieser Extrakt mit den Benzin-Auszügen von Fraktion I vereinigt, stark eingeengt und aus Benzol umkristallisiert; 1.0 g (Fraktion II).

Die Mutterlauge von Fraktion II hinterließ nach Einengen ein Öl, das 6 mal mit Petroläther (40–60°) ausgekocht wurde. Nach Verjagen des Petroläthers i. Vak. erhielt man nach Umkristallisation aus Aceton 2.14 g gelbe Substanz, die nach erneutem Umkristallisieren aus Aceton 1.61 g reines **3b**, gelbe Kristalle mit Schmp. 168–170° ergab. Das Wiederschmelzen erfolgte bei 182–182.5°. Dieser Schmp. war konstant.

Die Fraktion I wurde mit 100 ccm Eisessig heiß ausgezogen. Der Rückstand wurde 2 mal aus jeweils 120 ccm Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 1.26 g **2b** in gelben Blättchen, die die oben beschriebenen Eigenschaften besaßen.

Der Essigsäure-Auszug der Fraktion I schied nach dem Abkühlen 2.54 g Substanz ab, die mit 60 ccm Aceton erhitzt wurde. Nach Abtrennen eines erheblichen harzigen Rückstandes isolierte man nach starkem Einengen 1.32 g gelbe Kristalle, die aus 5 ccm Aceton 0.95 g unreines **4b** lieferten. Zweimaliges Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran ergab reines **4b**, gelbe Kristalle, Zers.-P. 162–164°. Gesamtrohausb. 13.29 g (61.5%).

3b: C₂₆H₂₂O₄ (398.5) Ber. C 78.37 H 5.57 Gef. C 78.49 H 5.68

NMR: δ = 1.48 (m, 6H, >CH-CH₃), 2.13 (s, 6H, C-CH₃), 3.78 (m, 2H, >CH-CH<), 7.35–8.0 (m, 8 arom. H).

IR: CO 1660/cm.

UV: λ_{\max} 245.0, 249.0, 267, 332 nm (lg ϵ = 4.51, 4.51, 4.43, 3.67).

MS: M⁺ *m/e* 398, stärkster peak 200.

2b: C₂₆H₂₂O₄ (398.5) Ber. C 78.37 H 5.57 Gef. C 78.53 H 5.67

NMR: δ = 1.20 (m, 6H, >CH-CH₃), 2.43 (s, 6H, C-CH₃), 3.96 (m, 2H, >CH-CH<), 7.5–8.2 (m, 8 arom. H).

IR: CO 1660/cm.

UV: λ_{\max} 245.0, 249.5, 272.5, 332.0 nm (lg ϵ = 4.55, 4.56, 4.49, 3.80).

MS: M⁺ *m/e* 398, starker peak 200.

4b: C₂₆H₂₂O₄ (398.5) Ber. C 78.37 H 5.57 Gef. C 78.45 H 5.74

NMR: δ = 1.42 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH_{3C}), 1.65 (s, 3H, CH_{3E}), 1.86 (s, 3H, CH_{3F}), 2.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH_{3D}), 3.51 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_A), 6.35 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_B), 7.4–8.1 (m, 8 arom. H).

IR: CO 1686, 1667 (Sch.) und 1661/cm.

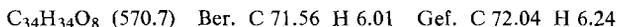
MS: M⁺ *m/e* 398, starker peak 200, stärkster peak 198.

Hydrochinonacetate der Verbindungen **2b** und **3b**

meso-2.3-Bis-[1.4-diacetoxy-3-methyl-naphthyl-(2)]-butan (**13**): 0.50 g **2b** wurden mit 0.5 g Zinkstaub in 5 ccm Acetanhydrid nach Zusatz von 3 Tropfen trockenem Triäthylamin bei 0° 3 Stdn. gerührt. Nach Eingießen in warmes Wasser wurde das Gemisch aus **13** und Zn (0.75 g) i. Vak. getrocknet, **13** mittels Acetonitril abgetrennt und hieraus nach Einengen in Form farbloser Nadeln erhalten (0.30 g, 42%); aus Dioxan Zers.-P. 322–324°.

C₃₄H₃₄O₈ (570.7) Ber. C 71.56 H 6.01 Gef. C 71.57 H 6.34

racem.-2,3-Bis-[1,4-diacetoxy-3-methyl-naphthyl-(2)]-butan (14): 0.50 g **3b** wurden, wie bei **13** beschrieben, aber nur 45 Min., umgesetzt und aufgearbeitet. Man isolierte **14** aus dem Rohprodukt (0.71 g) mittels Essigester; aus Benzol/Methanol (1 : 2) farblose Kristalle mit Schmp. 219–220°.



Bis-[3-methyl-naphthochinon-(1,4)-yl-(2)]-methan (9) und 1,2-Bis-[3-methyl-naphthochinon-(1,4)-yl-(2)]-äthan (10) wurden nach Dean et al.¹³⁾ dargestellt.

9: UV: λ_{max} 246.5, 251.0, 270.0, 331.0 nm ($\lg \epsilon = 4.53, 4.50, 4.45, 3.75$).

IR: CO 1666/cm.

10: UV: λ_{max} 246.5, 251.0, 264.5, 331.5 nm ($\lg \epsilon = 4.56, 4.55, 4.43, 3.79$).

IR: CO 1664/cm.

Die Redox titrationen wurden, wie bereits beschrieben²⁵⁾, durchgeführt. Bezugs Elektroden waren gesätt. Kalomel-Elektroden der Fa. Schott und Gen., denen nach Clark²⁶⁾ bei der Meßtemperatur 25.0° ein Potential von 244.4 mV, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode, zukommt. Als Elektrodenmaterial diente im Gemisch Eisessig/Wasser (4 : 1) (Volumenanteile, 20.0°) blankes Platin (1 cm²), in Eisessig Spektralelektrodengraphit. Als Lösungsmittel wurde stets Essigsäure 99–100proz., indifferent gegen Chromsäure z. A., eingesetzt, als Leitsalz diente Ammoniumacetat z. A., beides Produkte der Fa. Merck. Die in den Tab. 2 und 3 aufgeführten Meßergebnisse sind die Mittelwerte aus mindestens 2, überwiegend jedoch aus 4 oder mehr Messungen.

²⁵⁾ G. Manecke und H. J. Panoeh, Makromolekulare Chem. **96**, 1 (1966).

²⁶⁾ W. M. Clark, Oxidation-reduction potentials, S. 297, Williams and Wilkens Comp., Baltimore 1960.