

Derivate des Methylendioxybenzols, 38¹⁾

Notiz über Redoxpotentiale substituierter 4,5-Methylendioxy-1,2-benzochinone

Franz Dallacker*, Gernot Löhnert*) und Ino Kim

Institut für Organische Chemie der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 18. Februar 1974

Behandelt man in 3- und in 6-Stellung substituierte 1,2-Dimethoxy-4,5-methylendioxybenzole mit verd. Salpetersäure, so entstehen in hohen Ausbeuten unter Desmethylierung die durch die gegenüberliegenden Dioxolsauerstoffatome resonanzstabilisierten *o*-Chinone²⁾:



Die erhaltenen Methylendioxy-*o*-benzochinone erwiesen sich als überraschend stabil gegenüber Licht, hydrolysierenden Agenzien und oxidativen Einflüssen. Um sie mit anderen Chinonen vergleichen zu können und zur Ermittlung des Substituenteneinflusses auf ihre Stabilität, bestimmten wir die Redoxpotentiale³⁾ der Chinone **1–12** (Tabelle).

Meßergebnisse

Aus der pH-Abhängigkeit $\frac{d E_{1/2}}{d(\text{pH})} = 59$ ist ersichtlich, daß die substituierten 4,5-Methylendioxy-1,2-benzochinone **1, 3–11** und das Biphenyl-di-*o*-chinon **12** im Bereich von pH 3–7.4 als reversible Redoxsysteme vorliegen. Im stark sauren oder basischen Bereich tritt Formaldehydabspaltung unter Bildung der entsprechend substituierten 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone ein²⁾.

Die aus den gemessenen Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ errechneten Normalpotentiale E_0 liegen in der Größenordnung von dem des 1,4-Naphthochinons (470 mV) und deutlich niedriger als das Potential des 4,5-Dimethoxy-1,2-benzochinons (**2**) (513 mV). Der Einfluß der Substituenten in 3- und 6-Stellung ist erwartungsgemäß; induktiv und mesomer elektronenliefernde Substituenten erniedrigen, elektronenanziehende Gruppen erhöhen das Potential⁴⁾.

*1) jetzt: Rütgerswerke AG, Duisburg-Meiderich.

1) 37. Mittel.: F. Dallacker und J. Krause, Liebigs Ann. Chem., i. Druck.

2) F. Dallacker und G. Löhnert, Chem. Ber. **105**, 614, 1586 (1972).

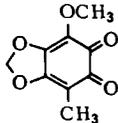
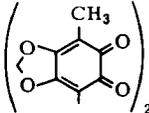
3) L. Fieser und M. Fieser, Organische Chemie, übers. von H. P. Hensel, S. 1038, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1965.

4) L. Horner und G. Geyer, Chem. Ber. **98**, 2009 (1965); W. Flaig, H. Beutelsbacher, H. Riemer und E. Kälke, Liebigs Ann. Chem. **719**, 96 (1968); E. Müller und A. Segnitz, Chem. Ber. **106**, 35 (1973); E. Müller und W. Dilger, ebenda **106**, 1643 (1973).

Redoxpotentiale der 4,5-Methylenedioxy-*o*-benzoquinone

Nr.	Struktur	Meßbereich [pH]	$\frac{d E_{1/2}}{d (pH)}$	E_o [mV]
1		3,0-7,42	59	473 ± 2
2		4,0-7,42	59	513 ± 2
3		3,0-7,42	59	438 ± 3
4		3,0-7,42	59	414 ± 4
5		3,0-7,42	59	440 ± 4
6		3,0-7,42	59	442 ± 3
7		3,0-7,42	59	446 ± 4
8		3,0-7,10	59	469 ± 3
9		4,0-7,42	59	493 ± 4
10		4,0-7,42	59	498 ± 2

Fortsetzung der Tab.

11		3,0-7.42	59	449 ± 1
12		3,0-7.05	58	442 ± 4

Im Biphenyl-di-*o*-chinon **12** verhalten sich die beiden chinoiden Funktionen völlig gleichartig. Im Polarogramm ist nur eine Stufe erkennbar. Das Potential (442 mV) unterscheidet sich nur unwesentlich vom 3-Methyl-4,5-methylenedioxy-1,2-benzoquinon (**3**) (438 mV).

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Chinone **1**–**12** wurde bereits früher beschrieben²⁾.

Meßverfahren

Zur Aufnahme der Strom-Spannungsdiagramme verwendeten wir den Polarecord E 261 der Fa. Metrohm in Kombination mit dem Polarographiestand 354. Bei allen Messungen war der IR-Kompensator E 446 angeschlossen.

Die Bezugs elektrode in der Meßzelle war eine Ag/AgCl-Elektrode, deren Potentialdifferenz gegen die Normalwasserstoffelektrode bei 25°C 197 mV betrug. Als Indikatorelektrode verwendeten wir wahlweise die Quecksilbertropfelektrode oder die rotierende Platinelektrode.

Als Lösungsmittel kamen Methanol/Wasser-Gemische (1:9, 2:8, 3:7, 4:6 und 5:5) zur Anwendung. — Im pH-Bereich von 3,0–4,3 verwendeten wir Citrat/Salzsäure, von pH 5,0–6,0 Citrat/Natriumhydroxid und von 5,9–7,4 prim./sek. Phosphate als Puffer. Die Puffergemische dienten gleichzeitig als Leitsalze. — Die Konzentrationen der untersuchten Chinone wurden von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter bis $3 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter variiert. — Die Temperatur der Meßlösung betrug $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. — Vor jeder Messung wurde 15 min lang hochgereinigter Stickstoff durch die Lösung geleitet. Die letzten Sauerstoff-Reste entfernten wir mit alkalischer Pyrogallol-Lösung. — Die Meßanordnung wurde mit Chinonen bekannter Redoxpotentiale überprüft. — Von jedem *o*-Chinon **1**–**12** wurden 25 Bestimmungen in den angegebenen Methanol/Wasser-Gemischen und den pH-Bereichen vorgenommen. Die in der Tabelle aufgeführten E_0 -Werte sind Mittelwerte der nur gering voneinander abweichenden 25 Meßergebnisse.

[56/74]