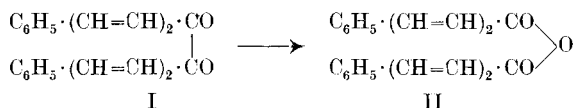


108. Oxydation von o-Dicarbonylverbindungen durch Persäuren

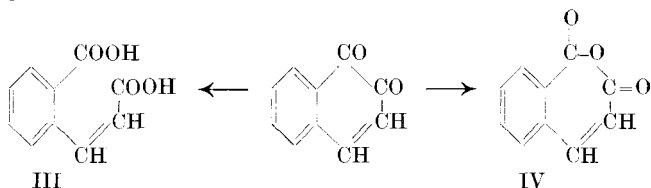
von P. Karrer und L. Schneider.

(24. III. 47.)

Vor kurzem wurde gezeigt¹⁾, dass bei der Oxydation des Di-[ω -phenyl-butadienyl]-diketons (I) mit Perphthalsäure das Anhydrid der δ -Phenyl-pentadiensäure-(2,4) (II) entsteht. Eine peroxydische Struktur des Reaktionsproduktes (II) kommt nicht in Frage, da die Verbindung keine oxydierenden Eigenschaften besitzt, z. B. aus angesäuerter Kaliumjodidlösung kein Jod in Freiheit setzt.



Wir haben nunmehr ein zweites Beispiel gefunden, bei dem der Oxydationsverlauf ein ähnlicher ist. Durch Oxydation von o-Naphtochinon (β -Naphtochinon) mit Peressigsäure waren Böeseken und Slooff²⁾ zur Allo-zimt-o-carbonsäure (III) gelangt. Es zeigte sich jetzt, dass das primäre Produkt dieser Reaktion Allo-zimt-o-carbonsäureanhydrid (IV) ist, welches man in gut krystallisierter Form mit Smp. 115° fassen kann. Ein Teil der Verbindung wird allerdings schon während des Oxydationsvorganges zur Allo-zimt-o-carbonsäure aufgespalten.

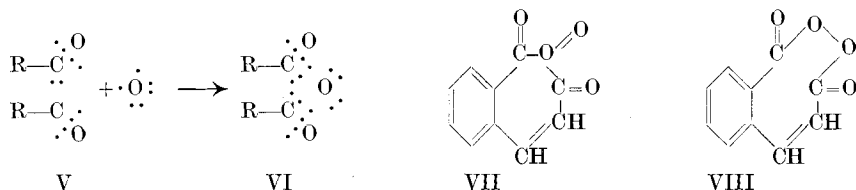


Es scheint demnach, dass sich die Oxydation dieser o-Diketone in der Weise abspielt, dass das zwischen den beiden CO-Gruppen befindliche Elektronenpaar in die Elektronenschale des Sauerstoffatoms aufgenommen wird. Möglicherweise tritt als Zwischstufe ein Peroxyd auf. Jedenfalls haben wir ein solches als Nebenprodukt bei der Oxydation des β -Naphtochinons beobachtet; da es durch Alkali vollständig in Allo-zimt-o-carbonsäure übergeht, muss ihm eine der Formeln VII oder VIII zukommen.

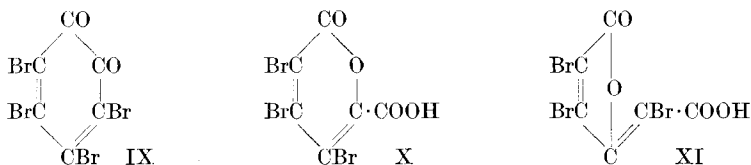
1) P. Karrer, Ch. Cochand, N. Neuss, Helv. **29**, 1836 (1946).

2) R. **49**, 100 (1930).

Allo-zimt-o-carbonsäure-anhydrid besitzt keine oxydierende Wirkung; durch Alkalien wird es schnell zur Allo-zimt-o-carbonsäure aufgespalten.



Bei dem Versuch, aus Tetrabrom-o-benzochinon IX durch Einwirkung von Perphthalsäure ein analoges Anhydrid zu fassen, wurde ein Reaktionsprodukt anderer Struktur erhalten. Der Verbindung muss nach der Analyse und ihrem übrigen Verhalten die Konstitution eines Tribrom-muconsäure-lactons zuerteilt werden; ob dieses der Formel X oder XI entspricht, soll durch weitere Untersuchungen aufzuklären versucht werden.

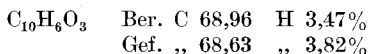


Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung in der Hitze. Durch Wasserstoff und Platin als Katalysator wird sie zu Adipinsäure hydriert. Bei der Titration verhält sie sich als monobasische Säure und kann durch Diazomethan in einen gut krystallisierten Monomethylester (Smp. 151°) verwandelt werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation von β -Naphtochinon mit Perbenzoesäure.

3,5 g β -Naphtochinon wurden in 70 cm³ trockenem Chloroform gelöst und dazu eine Lösung von 3,4 g Perbenzoesäure in 50 cm³ Chloroform gegeben. Nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die ursprünglich dunkelrote Lösung hellgelb geworden. Sie wurde jetzt mit kalter, konz. Natriumhydrogencarbonatlösung kurz durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft. Den Rückstand haben wir in warmem Äther gelöst und daraus fraktioniert krystallisiert. Die ersten 4 Krystallisationen bestanden aus seidenglänzenden Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 115° schmolzen (Ausbeute 0,85 g). Sie schieden aus angesäuerter Kaliumjodidlösung kein Jod aus. Nach der Analyse und den übrigen Eigenschaften der Substanz handelt es sich um das Anhydrid der Allo-zimt-o-carbonsäure (Formel IV).



Die Verbindung ist in verdünnter Natronlauge in der Wärme löslich. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich Allo-zimt-o-carbonsäure aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol bei 198° schmolz (zweiter Schmelzpunkt nach dem

Erstarren 152⁰) und mit einem Präparat von Allo-zimt-o-carbonsäure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Das fünfte aus Äther gewonnene Krystallisationsprodukt war uneinheitlich und enthielt neben Allo-zimt-o-carbonsäure-anhydrid ein Peroxyd, was sich daraus ergab, dass das Präparat aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod freisetzte. Bei einem zweiten Oxydationsversuch von β -Naphthochinon mit Perbenzoesäure, der ungefähr unter denselben Bedingungen wie der vorherbeschriebene ausgeführt worden war, wurde die peroxyd-haltige Fraktion in grösserer Menge erhalten. Die Jodtitration ergab, dass sie ca. 75% Peroxyd (neben dem Allo-zimt-o-carbonsäure-anhydrid) enthielt. Der Schmelzpunkt lag bei 110⁰ und die Analyse ergab Werte, die ebenfalls mit dem erwähnten Mischungsverhältnis übereinstimmten.

$C_{10}H_6O_4$ (Peroxyd)	Ber. C 63,16	H 3,18%
$C_{10}H_6O_3$ (Anhydrid)	Ber. „ 68,69	„ 3,47%
	Gef. „ 64,71	„ 3,85%

Auch diese Mischung von Peroxyd und Anhydrid ergab nach dem Auflösen in warmer verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure reine Allo-zimt-o-carbonsäure.

Oxydation von Tetrabrom-o-chinon mit Perphthalsäure.

Zu der Lösung von 7,74 g Tetrabrom-o-chinon in 250 cm³ Äther gab man 56 cm³ einer ätherischen Perphthalsäurelösung, die 4,36 g Perphthalsäure enthielt. Nach 5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur besass die Flüssigkeit noch schwach orangefarbene Farbe und es hatten sich Krusten von Phtalsäure ausgeschieden. Wir haben die filtrierte Lösung im Vakuum auf ca. 15 cm³ eingengt, weitere Mengen ausgefallener Phtalsäure abfiltriert und hierauf den Äther unter sukzessivem Zusatz von Benzol durch Erwärmen abgedampft. Aus der Benzollösung krystallisierte nach dem Erkalten das Tribrom-muconsäure-lacton, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 193⁰ schmolz. Ausbeute 2,1 g.

Die Substanz löst sich leicht in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol. Sie wird von Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen, doch tritt darin rasche Zersetzung ein (Dunkelfärbung). — Tribrom-muconsäure-lacton reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze.

$C_6H_1O_4Br_3$ (377)	Ber. C 19,12	H 0,29	Br 63,63%
	Gef. „ 19,01	„ 0,53	„ 64,03%

0,090 g Subst. verbrauchten bei der Titration 5,50 cm³ 0,05-n. NaOH (Indikator Phenolphthalein).

Ber. für die einbasische Säure $C_6H_1O_2Br_3$ (345) = 5,21 cm³ 0,05-n. NaOH.

Bei der Mikrohydrierung des Tribrom-muconsäure-lactons in Alkohol mit Platin und Wasserstoff werden 6,0 Mol H₂ aufgenommen. Als Reduktionsprodukt wurde nach dem Eindampfen und Sublimieren des Rückstandes Adipinsäure isoliert (Smp. 149⁰).

Methylester des Tribrom-muconsäure-lactons. 0,5 g der Säure wurden in wenig trockenem Äther gelöst und dazu die berechnete Menge ätherischer Diazomethanlösung getropft. Bald begannen sich farblose Nadeln abzuscheiden, die man nach dem Einengen der Lösung und längerem Abkühlen im Eisschrank abnutzte und aus Äther umkrystallisierte. Smp. 151⁰.

Der Methylester des Tribrom-muconsäure-lactons reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze.

$C_7H_3O_2Br_3$	Ber. C 21,52	H 0,81	Br 61,34%
	Gef. „ 21,71	„ 1,15	„ 60,96%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.