

Synthese des 2,6(3,5)-¹⁴C-p-Benzochinons

VON PETER VENKER und EDITH POBITSCHKA

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird eine Synthese des 2,6(3,5)-¹⁴C-p-Benzochinons beschrieben, die von Ba(O₂C¹⁴CH₃)₂ ausgeht und zu Ausbeuten von 31% an p-Benzochinon, bezogen auf das Ausgangsmaterial, führt.

Nach WIELAND¹⁾ läßt sich p-Anisidin leicht mit Brom—Wasser zum p-Benzochinon oxydieren. Wir nutzten diese Tatsache, um hierauf eine Synthese des ¹⁴C-markierten Benzochinons aufzubauen.

Ba(O₂C¹⁴CH₃)₂ wurde durch trockene Destillation in ¹⁴C-markiertes Aceton überführt und dieses mit Na-Nitromalondialdehyd zum Nitrophenol kondensiert²⁾. Nach Umsatz mit Diazomethan und Reduktion in Gegenwart eines Pt-Kohle-Katalysators wurde 2,6-¹⁴C-p-Anisidin erhalten, welches mittels Brom zum Chinon oxydiert werden konnte.

Experimenteller Teil

Die für die Herstellung des Acetons benutzte Apparatur zeigt die Abbildung 1.

In Gefäß A befand sich aktives Ba(O₂C¹⁴CH₃)₂, das durch Neutralisation einer wäßrigen Lösung von 600 mg 2-¹⁴C-Essigsäure mit einem kleinen Überschuß an Ba(OH)₂ und Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten wurde. Die Aktivität der eingesetzten Essigsäure betrug 40 µc.

Nach dem Evakuieren der Apparatur auf 10⁻³ mm und Schließen des Hahnes H wurde das Gefäß A mit einem kleinen elektrischen Ofen auf 450 °C etwa 30 Minuten lang erhitzt und das sich entwickelnde Aceton in Gefäß B, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde, aufgefangen. Nach Aufhebung des Vakuums wurde das Einleitungsrohr des Gefäßes B entfernt und das Aceton in etwa 35 ml Wasser aufgenommen. Die Ausbeute an Aceton betrug etwa 95%.

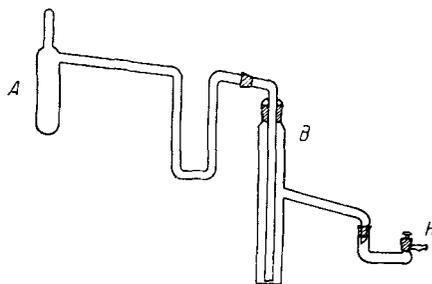


Abb. 1. Entwicklungsapparatur für das aktive Aceton

¹⁾ H. WIELAND, Chem. Ber. **43**, 714 (1910).

²⁾ H. B. HILL u. J. TORREY, J. Amer. chem. Soc. **22**, 89 (1899).

Die Ausbeutebestimmung erfolgte nach der Isotopenverdünnungsmethode. Nach Entnahme eines aliquoten Teiles der wäßrigen Acetonlösung und Zusatz einer bestimmten Menge inaktiven Acetons erfolgte die Fällung des Acetons als sein Dinitrophenylhydrazon. Aus der spezifischen Aktivität des Phenylhydrazons ließ sich die Ausbeute an aktivem Aceton berechnen.

Die wäßrige Acetonlösung wurde mit 3,7 g Na-Nitromalondialdehyd²⁾ und 1 ml einer 25proz. NaOH versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb zunächst 3 Tage im Dunkeln bei 5 °C und dann 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Anschließend wurde nach etwa 1/2stündigem Einleiten von CO₂ das Nitrophenol mit Äther extrahiert. Die Extraktion erfolgte direkt aus dem Gefäß B. Nach Abdampfen des Äthers und Trocknen des Reaktionsproduktes über Nacht im Vakuumexsikkator verblieb ein Rückstand von 430 mg. Die Weiterverarbeitung erfolgte ohne Isolierung des Zwischenproduktes.

2,6-¹⁴C-Nitroanisol

Das Nitrophenol wurde erneut in Äther aufgenommen und mit einem Überschuß an Diazomethan über Nacht stehen gelassen. Nach Eindampfen zur Trockne verblieb ein Rückstand von 472 mg. Das Produkt wurde ohne vorherige Reinigung zum Anisidin reduziert.

2,6-¹⁴C-Anisidin

Die Reduktion des Nitroanisols erfolgte in ätherischer Lösung in Gegenwart eines Pt-Kohlekontaktes (5% Pt), bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck innerhalb von 25 Minuten.

2,6(3,5)-¹⁴C-Benzochinon

Nach Eindampfen der ätherischen Lösung des Anisidins zur Trockne wurde mit 1,8 ml 7proz. HCl und 170 ml Wasser aufgenommen. Die Oxydation erfolgte unter Zusatz einer wäßrigen Lösung von 470 mg Brom bei 0 °C. Nach 8stündiger Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther, Abdestillation des Äthers über eine WIDMER-Kolonnen und Sublimation des Rückstandes wurden 167 mg reines Chinon mit einer Gesamtaktivität von 12,4 µc erhalten.

Berlin-Buch, Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Arbeitsbereich Angewandte Isotopenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1959.