

Eine vereinfachte Synthese des Pseudocumochinons¹⁾

Von G. LEUSCHNER und K. PFORDTE

Inhaltsübersicht

Es wird ein vereinfachter Weg zur Darstellung des Pseudocumochinons aus 3,6-Dinitropseudocumol-5-sulfosäure beschrieben, auf dem sich die Isolierung der Zwischenprodukte erübrigt.

Pseudocumochinon bzw. sein daraus leicht zugängliches Hydrochinon sind bekanntlich Zwischenprodukte bei der Synthese des α -Tocopherols (Vitamin E), so daß einfache Darstellungsverfahren dieser Substanzen von Wichtigkeit sind.

In Anlehnung an den Syntheseweg des Pseudocumochinons, ausgehend vom Pseudocumol nach PONGRATZ und ZIRM²⁾, haben wir eine vereinfachte Methode ausgearbeitet, nach der man aus 3,6-Dinitropseudocumol-5-sulfosäure ohne Aufarbeitung der Zwischenprodukte direkt Pseudocumochinon erhält. PONGRATZ und ZIRM führen das Pseudocumol mit Schwefelsäure in die 5-Sulfosäure über. In konzentriert schwefelsaurer Lösung wird die Sulfosäure mit Kaliumnitrat zur 3,6-Dinitropseudocumol-5-sulfosäure nitriert. Die gereinigte Dinitrosulfosäure wird isoliert. Die Nitro-Gruppen lassen sich unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfosäuregruppe beim Kochen mit Zinn und Salzsäure reduzieren. Nach Entfernung des gesamten Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das Pseudocumylendiamin (3,6) nach PONGRATZ und ZIRM durch Einengen der Reaktionslösung als Dichlorid erhalten.

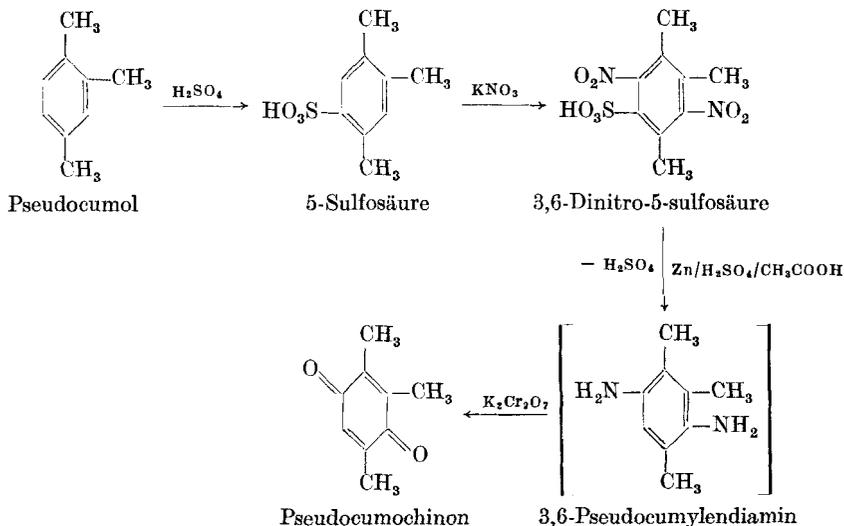
PONGRATZ und ZIRM geben eine 90proz. Ausbeute an Pseudocumylendiamindichlorid an. Wir fanden bei dieser Reduktion weit schlechtere und stark schwankende Ausbeuten an Amin, die sich auch beim Arbeiten unter Stickstoff nicht wesentlich verbessern ließen. Besonders unangenehm ist das Arbeiten mit großen Schwefelwasserstoffmengen und das Einengen der H₂S-gesättigten Lösung mit Salzsäure bis zur Trockne. Diese Tatsache ließ die Suche nach geeigneteren Reduktionsmitteln sinnvoll erscheinen, deren Abtrennung vor der Weiteroxydation des

¹⁾ Zum Patent angemeldet (WP 120/60320).

²⁾ A. PONGRATZ u. K. L. ZIRM, Mh. Chem. **83**, 13 (1952).

primär entstehenden Diamins zum Chinon nicht erforderlich ist. Damit entfällt zugleich die Isolierung des intermediär gebildeten Diamins.

Die Reduktion von methylsubstituierten aromatischen Derivaten mit Zink und Salzsäure soll häufig mit einer Chlorierung der Methylgruppen einhergehen. Wir versuchten deshalb zunächst Eisenspäne und Salzsäure in diese Reaktion einzusetzen. Die unmittelbare Weiteroxydation desamins war hierbei allerdings infolge Einstellung von Red-Ox-Gleichgewichten zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} mit großen Verlusten an Oxydationsmittel verbunden. Eine geeignete Methode zur Reduktion der 3,6-Dinitropseudocumol-5-sulfosäure unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfosäuregruppe fanden wir in einer Reaktion mit Zinkstaub und einem Schwefelsäure-Essigsäuregemisch bestimmter Zusammensetzung. Das rohe Diamin läßt sich unter diesen Bedingungen unmittelbar zum Chinon weiteroxydieren. Als Oxydationsmittel dient Kaliumbichromat, im Gegensatz zu PONGRATZ und ZIRM, die Chromsäure benutzen. Das Pseudocumochinon entsteht in 75proz. Ausbeute, bezogen auf das Amin. Die Reaktion verläuft glatt und läßt sich leicht handhaben.



Experimenteller Teil

Das als Ausgangsmaterial dienende Pseudocumol wurde aus handelsüblichen Reinprodukten durch Feinfraktionierung erhalten. Pseudocumol-5-sulfosäure und das 3,6-Dinitroderivat stellten wir uns nach der Vorschrift von PONGRATZ und ZIRM her.

Pseudocumylendiamin (3,6) und Pseudocumochinon

$\frac{1}{10}$ Mol 3,6-Dinitro-pseudocumol-5-sulfosäure werden in konzentrierter Essigsäure gelöst. In einem Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter

versehen ist, gibt man 1 Mol konzentrierte Schwefelsäure und etwas Wasser. Durch den Tropftrichter läßt man ungefähr $\frac{1}{3}$ der in Essigsäure gelösten Sulfosäure zufließen und erhitzt zum Sieden. Innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Stunden werden $\frac{6}{10}$ Mol Zinkstaub in drei gleichen Teilen in die Lösung eingetragen. Die Zuflußgeschwindigkeit der in Essigsäure gelösten Sulfosäure ist dabei so zu regulieren, daß die restliche Säure in derselben Zeit in das Reaktionsgefäß gelangt. Ist die gesamte Säure zugesetzt, kocht man noch etwa 10 Stunden am Rückfluß, bis die Lösung klar geworden ist und die Gasentwicklung aufhört. Dann überläßt man die Lösung 12 Stunden sich selbst und destilliert etwa 250 ml Essigsäure ab, verdünnt mit 800 ml Wasser und kocht 3 weitere Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen versetzt man mit $\frac{1}{10}$ Mol Kaliumbichromat und läßt 12 Stunden im Kühlschrank stehen. Das gebildete Pseudocumochinon wird mit H_2O -Dampf in eine 2proz. Natriumbicarbonatlösung abdestilliert.

Halle (Saale), Pharmakologisches Institut der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1959.