

# Über die Reaktion von Cyanessigsäure mit Chinonen

Von

H. Junek

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der  
Universität Graz

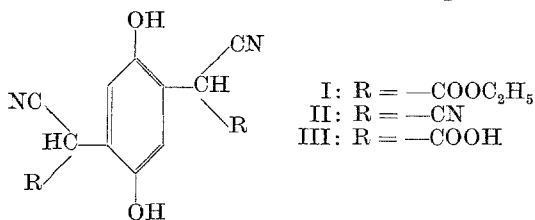
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. April 1960)

Cyanessigsäure reagiert mit p-Benzochinon in wäßriger Lösung zu einer intensiv gefärbten Substanz, für welche die Struktur eines 5,7,12,14-Tetrahydropentacen-1,4;6,13;8,11-trichinons angenommen wird.

Im Jahre 1928 hat *W. Kesting*<sup>1</sup> erstmals über die Umsetzung von p-Benzochinon und Naphthochinon mit Cyanessigester und Malonsäuredinitril berichtet und 1931 beschrieb *R. Craven*<sup>2</sup> Farbreaktionen von Chinonen mit denselben Verbindungen. *W. Kesting* hat besonders das Verhalten von Malonitril gegenüber Chinonen in alkalischem Medium untersucht, konnte aber nur in ätherischer Lösung Reaktionsprodukte isolieren, welche instabil waren.

*J. H. Wood*<sup>3</sup> hat gezeigt, daß p-Benzochinon mit Cyanessigester oder Malonsäuredinitril bei Anwesenheit von Ammoniak Additionsprodukte vom Typus der Hydrochinonderivate I und II ergibt.

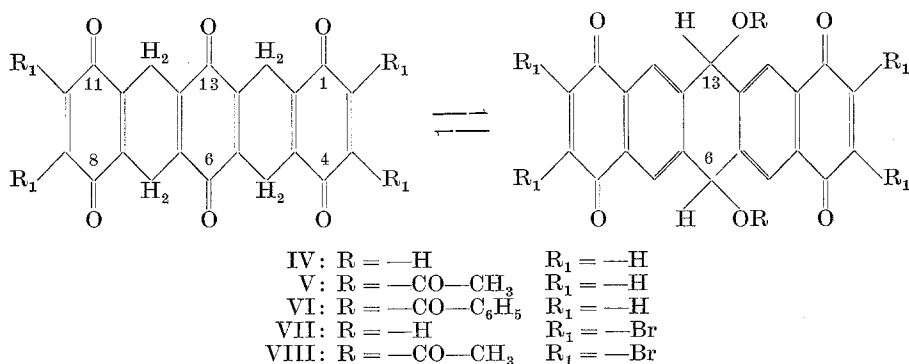


<sup>1</sup> *W. Kesting*, Angew. Chem. **41**, 358, 745 (1928); Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1422 (1929); J. prakt. Chem. [2] **138**, 215 (1933).

<sup>2</sup> *R. Craven*, J. Chem. Soc. [London] **1931**, 1605; vgl. *J. A. D. Jeffreys*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2153.

<sup>3</sup> *J. H. Wood*, *C. S. Colburn*, *L. Cox* und *H. C. Garland*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1540 (1944).

Völlig anders reagiert p-Benzochinon mit Cyanessigsäure in wäßriger Lösung ohne Zusatz von Alkalien, worauf hier näher eingegangen werden soll. Schon bei schwachem Erhitzen der beiden Komponenten nimmt die Lösung sofort eine dunkelrotbraune Farbe an, es entwickelt sich Kohlendioxyd und es scheidet sich ein in langen Nadeln kristallisierendes, stickstofffreies, schwarz gefärbtes Produkt ab. Es kann angenommen werden, daß demselben die Struktur eines 5,7,12,14-Tetrahydropentacen-1,4;6,13;8,11-trichinons IV zukommt, bzw. durch Enolisierung der Ketogruppen in Stellung 6 und 13 ein 6,13-Dihydro-dihydroxy-pentacen-1,4;8,11-dichinon entsteht.



Die Mutterlauge von IV wurde chromatographisch untersucht. Es konnte dabei Hydrochinon in größerer Menge isoliert werden, dagegen keine weiteren kristallinen Produkte. Daraus kann geschlossen werden, daß Chinon bei der Bildung von IV auch als Wasserstoffakzeptor dient.

Die erste Teilreaktion ist vielleicht eine Addition der Cyanessigsäure an Benzochinon unter Ausbildung einer Hydrochinonverbindung III. Die weitere Umsetzung müßte dann so verlaufen, daß nach der Decarboxylierung auch die beiden Cyangruppen, eventuell in Form von Blausäure, abgespalten werden; die auf diese Weise entstandenen „aktiven Methylen-gruppen“ könnten dann mit zwei Molekülen Chinon reagieren und durch zwei weitere Moleküle Cyanessigsäure den Ringschluß zu Verbindung IV ergeben.

Abb. 1 zeigt das Absorptionsspektrum von IV, gelöst in Dioxan. Es ist gekennzeichnet durch die typischen Banden des Benzochinons sowie der höheren aromatischen Chinone (vgl. *H. Hartmann* und *E. Lorenz*<sup>4</sup>).

Substituierte Chinone, wie z. B. Toluchinon, Trimethylchinon oder Naphthochinon, ergeben mit Cyanessigsäure keine kristallinen Stoffe.

<sup>4</sup> *H. Hartmann* und *E. Lorenz*, *Z. Naturforsch.* **7a**, 360 (1952).

Ebenso ist es nicht gelungen, mit Propyl-, Butyl- und Cyclopentylcyanessigsäure Substitutionsprodukte von IV zu erhalten. Bei Verwendung von Propylecyanessigsäure konnten aus dem Reaktionsgemisch geringe Mengen von IV isoliert werden, es erfolgt hier also eine Abspaltung des Propylrestes.

Die Verbindung IV ist in Natronlauge leicht löslich und bildet ein Diacetat und ein Dibenzoat V und VI. In Aceton oder Dioxan ist IV mit tiefroter Farbe löslich, die Farbe schlägt auf Zusatz von Alkalien über Violett in Blau um, wobei der Umschlag bei pH 7 bis 8 liegt. Die Verbindung bildet eine gelbbraune Küpe und zieht auf Baumwolle mit rotvioletter Farbe auf.

Durch „reduzierende Acetylierung“ von IV mit Zink und Essigsäureanhydrid oder durch Reduktion des Acetates V mit Zink und Eisessig kommt man zu einem gelb gefärbten Tetrahydrodiacetat IX, welches in feuchtem Zustand an der Luft leicht wieder zu V oxydiert wird. Durch Zinkstaubdestillation oder Zinkstaubschmelze ist es nicht gelungen, IV bis zur Pentacenstufe zu reduzieren.

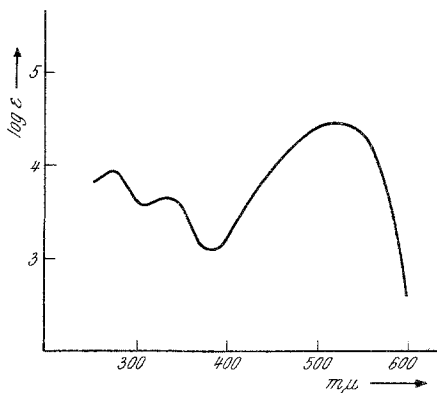
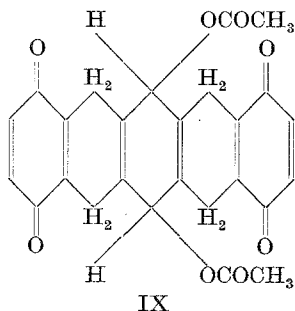


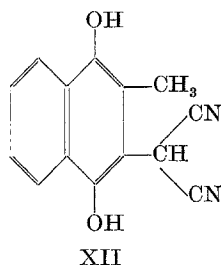
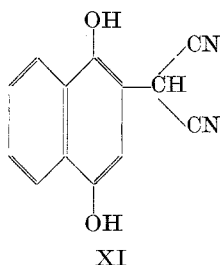
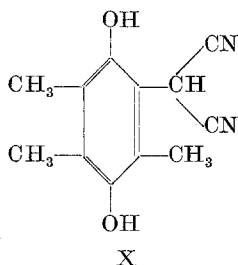
Abb. 1



Als Chinon lagert IV leicht Brom an und geht in das Tetrabromderivat VII über; die Laugelöslichkeit bleibt erhalten. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das Tetrabromdiacetat VIII. Der oxydative Abbau von IV mit NaOH-PbO<sub>2</sub> führt zu einer farblosen Säure und einem gefärbten Zwischenprodukt, worüber in Kürze berichtet wird.

Anschließend sei noch erwähnt, daß durch Verwendung von Malonsäuredinitril mit p-Benzochinon die Verbindung IV nicht erhalten werden

kann. Es entsteht vielmehr ohne Zusatz von Ammoniak dasselbe von *J. H. Wood*<sup>3</sup> in alkalischem Milieu erhaltene Hydrochinonderivat II. In analoger Weise reagieren Trimethylchinon, Naphthochinon und 2-Methylnaphthochinon zu den Hydrochinonen X, XI und XII.



### Experimenteller Teil

1. *5,7,12,14-Tetrahydropentacen-1,4;6,13;8,11-trichinon (IV)*: 4,3 g p-Benzochinon werden in 30 ml Wasser und 20 ml Aceton am Wasserbad gelöst, mit 6,8 g Cyanessigsäure, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt und 3 Min. am Wasserbad erhitzt (die Reaktion ist exotherm, was bei größeren Ansätzen zu beachten ist). Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit verd. Aceton gewaschen. Ausb. 0,5 g. Schwarze glänzende Nadeln vom Schmp. über 350°. Die Ausbeute steigt auf 1,6 g, wenn kein Aceton als Lösungsmittel zugegeben und 15 Min. erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt (IV) ist in diesem Fall jedoch mikrokristallin.

Löslich in Aceton, Dioxan und heißem Anilin. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Violett-färbung.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70,97, H 3,24. Gef. C 70,68, H 3,63.

Die Mutterlauge von IV wird auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Zu ihrer Untersuchung wird eine kurze Säule aus Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) mit Eisessig-Methanol-Äther (1:4:4) benetzt und darauf 0,5 g Mutterlaugenrückstand, gelöst in Äther-Methanol (1:1) aufgetragen und mit dem gleichen Gemisch durchgespült. Das Eluat wird eingedunstet und der Rückstand sublimiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 172°, welche mit Hydrochinon keine Depression geben. Auf der Säule verbleibt nur ein geringfügiger brauner Farbring.

2. *Diacetat von IV (V)*: 0,5 g IV werden mit 10 ml Essigsäureanhydrid und 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die violette Lösung wird bald braun und es kommt zur Kristallisation. Nach dem Zersetzen mit Wasser wird abgesaugt und mit Alkohol angerieben. Ausb. 0,4 g. Violette Nadeln (V) aus Nitrobenzol vom Schmp. 324°.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 68,43, H 3,53. Gef. C 68,37, 68,40, H 3,65, 3,81.

3. *Dibenzoat von IV (VI)*: 0,5 g IV werden in 20 ml 4 n-NaOH gelöst und mit 1,9 g Benzoylchlorid 10 Min. geschüttelt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen mit Amylacetat angerieben. Aus Nitrobenzol bräunlichviolette Platten (VI) vom Schmp. 317°. Ausb. 0,4 g.

C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 74,48, H 3,47. Gef. C 74,24, H 3,61.

4. *Tetrahydro-diacetat von IV (IX)*: a) 0,5 g IV werden mit 5 g Zinkstaub, 10 ml Essigsäureanhydrid und 0,2 g wasserfr. Natriumacetat 30 Min. unter Rückfluß gekocht; die violette Lösung wird dabei fast farblos. Die heiße Flüssigkeit wird in einen Kolben mit 15 ml Wasser filtriert und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Nach dem Absaugen wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,3 g. Aus Dioxan gelbe Prismen (IX) vom Schmp. 280° bei schnellem Erhitzen. In feuchtem Zustand sehr oxydationsempfindlich.

b) 0,2 g V werden mit 2 g Zinkstaub und 10 ml Eisessig 15 Min. unter Rückfluß gekocht, die gelbliche Lösung heiß filtriert und mit 30 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0,15 g.

$C_{26}H_{20}O_8$ . Ber. C 67,82, H 4,36. Gef. C 68,06, H 3,98.

5. *Tetrabromverbindung von IV (VII)*: 0,5 g IV werden in einem Kolben mit 5 ml Brom übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Stdn. stehen gelassen. Danach wird die breiige Masse in eine flache Schale gegossen und das Brom abgedunstet. Der trockene Rückstand wird in Nitrobenzol aufgenommen und abgesaugt. Ausb. 0,6 g. Aus Nitrobenzol goldglänzende Plättchen (VII), Schmp. über 350°.

$C_{22}H_8Br_4O_6$ . Ber. Br 46,46. Gef. Br 47,10.

6. *Diacetat der Tetrabromverbindung von IV (VIII)*: 0,4 g VII werden mit 0,3 g wasserfr. Natriumacetat und 10 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0,4 g. Aus Nitrobenzol glänzend-rote Plättchen (VIII), Schmp. über 350°.

$C_{26}H_{21}Br_4O_8$ . Ber. Br 41,40. Gef. Br 41,10.

7. *Trimethylhydrochinon-malonitril (X)*: 1,5 g Trimethylhydrochinon werden mit 1,3 g Malonsäuredinitril und 7 ml Wasser 1 Stde. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Der auskristallisierte Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol angerieben. Ausb. 0,2 g. Aus Nitrobenzol gelbliche, flache Spieße. Schmp. 258°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 66,65, H 5,59, N 12,96.

Gef. C 66,94, H 5,84, N 13,03.

8. *1,4-Naphthohydrochinon-2-malonitril (XI)*: 1,6 g Naphthochinon werden in 10 ml Aceton am Wasserbad gelöst, mit 1,3 g Malonsäuredinitril in 4 ml Wasser versetzt und 30 Min. offen am Wasserbad erhitzt. Der eingedunstete Rückstand wird in 30 ml Wasser aufgenommen, der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Alkohol angerieben. Ausb. 0,8 g. Aus Nitrobenzol flache Spieße; Schmp. 270° u. Zers.

$C_{13}H_8N_2O_2$ . Ber. N 12,49. Gef. N 12,24.

9. *1,4-Naphthohydrochinon-2-methyl-3-malonitril (XII)*: 1,7 g 2-Methylnaphthochinon werden mit 1,3 g Malonsäuredinitril und 15 ml Wasser 3 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die blau gefärbte Lösung wird dann am Wasserbad zur Trockne eingedunstet und mit wenig Alkohol angerieben. Ausb. 0,8 g. Aus Nitrobenzol braune Spieße vom Schmp. 255–257°.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ . Ber. N 11,76. Gef. N 11,69.