

Oxidations- und Eliminierungsreaktionen am Diazomethan-Addukt von Bi-2,2'-(1,4-naphthochinon)

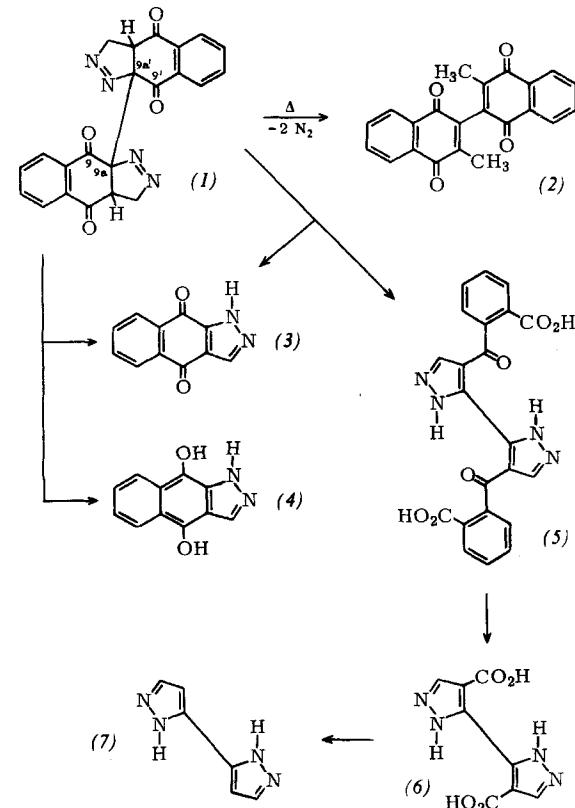
Von A. Zeeck^[*]

Bi-2,2'-(1,4-naphthochinon) reagiert mit Diazomethan an beiden Molekülhälften in 1,3-dipolarer Cycloaddition zum Addukt (1)^[1], das sich durch Angriff auf die von C-9a und C-9'a ausgehenden Bindungen unter Aromatisierung in drei Richtungen zu stabilisieren vermag:

1. Erwärmen in wasserfreiem Toluol liefert 3,3'-Dimethyl-bi-2,2'-(1,4-naphthochinon) (2) (thermische Stickstoff-Eliminierung).

2. In Gegenwart elektrophiler Agentien erfolgt disproportionierende Fragmentierung in Benz[f]indazol-4,9-chinon (3) und dessen Hydrochinon (4), das schon durch Luftsauerstoff rasch zu (3) oxidiert wird. In Acetanhydrid/Pyridin unter Luftabschluß lassen sich (3) [als N-Aacetat] und (4) [als Leuko-triacetat] nebeneinander nachweisen. In einer Nebenreaktion verliert (1) — bevor die beiden Molekülhälften gespalten werden — die Hälfte seines Stickstoffs; es entsteht ein stickstoffhaltiges Chinon vom Molekulargewicht 352 unbekannter Konstitution.

3. Oxidation in 2 bis 4 N Alkalihydroxid-Lösung führt a) unter Entkopplung der C-9a—C-9'a-Bindung zu zwei Molekülen (3), oder b) unter Spaltung der C-9—C-9a- und C-9—C-9'a-Bindung zu 4,4'-Bis(2-carboxy-benzoyl)-5,5'-bipyrazol (5).



Mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bildet sich überwiegend (3)^[1], mit Kaliumhexacyanoferrat(III) — energetisch günstiger — überwiegend (5). Beide Reaktionen sollten über ein Dianion von (1) sowie ein Radikal-Anion laufen, das ent-

[*] Dr. A. Zeeck
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Der oxidative Abbau von Diazomethan-Addukten des Typs (1) läßt sich zum Konstitutionsbeweis von Bichinonen heranziehen. — H. Brockmann, K. van der Merwe u. A. Zeeck, Chem. Ber. 97, 2553 (1964); H. Brockmann, A. Zeeck, K. van der Merwe u. W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 698, 209 (1966).

weder in zwei Hälften zerfällt oder unter Angriff von Hydroxid-Ionen an C-9 bzw. C-9'a den anderen Reaktionsweg ermöglicht (oxidativ-hydrolytische Spaltung von zwei C—C-Bindungen).

Die Struktur von (5) und einigen Derivaten ließ sich mit Hilfe von IR-, NMR- und Massenspektren bis auf die Stellung der Wasserstoffatome in den Pyrazolringen sicherstellen. Da (5) die Strukturbausteine der *o*-Aroyl-benzoësäuren enthält, tritt zusätzlich Ring-Ketten-Tautomerie auf. Umsetzung mit Diazomethan führt zum Normal-dimethylester, während bei der Acetylierung und der Reduktion in beiden Molekülhälften Ringschluß zu 1,1'-Diacetyl-4,4'-bis(3-acetoxy-phthalid-3-yl)-5,5'-bipyrazol bzw. 4,4'-Bis(phthalid-3-yl)-5,5'-bipyrazol erfolgt.

Den Stammkörper von (5), das 3,3'- oder 5,5'-Bipyrazol (7) [Fp = 259 °C], erhält man nach Decarboxylierung der Dicarbonsäure (6), die neben Benzoësäure durch Alkalischmelze (160 °C) aus (5) entsteht.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 15. Dezember 1966]

[VB 56]

Elektrochemische Oxidation von Ameisensäure und Kohlenmonoxid am Platinkatalysator im sauren Elektrolyten

Von H. Binder, A. Köhling und G. Sandstede^[*]

Bei der elektrochemischen Oxidation kohlenstoffhaltiger Brennstoffe sind Brennstoffzellen mit saurem Elektrolyten von Vorteil, weil das entstehende Kohlendioxid als gasförmiges Verbrennungsprodukt anfällt, während es sich im alkalischen Elektrolyten als Carbonat löst. Neben Kohlenwasserstoffen und Methanol sind als solche Brennstoffe für Brennstoffzellen Kohlenmonoxid, das man im Gemisch mit Wasserstoff durch Konvertierung von Kohlenwasserstoffen oder Kohle erhalten kann, und Ameisensäure von Interesse. Ihrer Verwendung stand bisher im Wege, daß sie den Platinkatalysator vergiften, wodurch die Elektroden stark polarisiert werden und die Leistung der Zellen gering ist. Durch partielle Bedeckung der Platinoberfläche mit Schwefel wird die anodische Oxidation zu Kohlendioxid stark beschleunigt. Dieses Ergebnis könnte zur Entwicklung von Brennstoffzellen für Kohlenmonoxid und Wasserstoff einerseits und Ameisensäure andererseits führen.

An einem Raney-Platinkatalysator, der partiell mit einem monoatomaren Schwefelsorbat bedeckt ist, stellt sich mit Kohlenmonoxid in 3 N Schwefelsäure bei 90 °C unter Belastung mit einer Stromdichte von 200 mA/cm² eine Spannung von 250 mV gegen die Wasserstoff-Vergleichselektrode in derselben Lösung ein. In noch stärkerem Maße wird die anodische Oxidation der Ameisensäure, des Hydrates des Kohlenmonoxids, beschleunigt, so daß unter sonst gleichen Bedingungen eine Stromdichte von 200 mA/cm² schon bei 30 °C beobachtet wird. Bei 90 °C steigt die Stromdichte sogar auf einen stationären Wert von ca. 2 A/cm². An einer unbehandelten Raney-Platinelektrode wird dagegen nur eine Stromdichte von weniger als 1 mA/cm² erhalten.

Die Schwefelsorptionsschicht läßt sich auf allen Platinkatalysatoren, z.B. auch Platinschwarz, leicht aufbringen, u.a. durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Sie ist im anodischen Bereich bis 600 mV beständig; erst bei höherer Spannung beginnt die Oxidation zu Schwefeldioxid. Der Bedeckungsgrad der Platinoberfläche mit Schwefel ist von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxids und der Ameisensäure. Das Maximum liegt dann vor, wenn etwa ein Drittel aller Oberflächen-Platinatome mit Schwefel bedeckt ist.

[Vortrag in Essen am 10. Februar 1967]

[VB 66]

[*] Dr. H. Binder, A. Köhling und Dr. G. Sandstede
Battelle-Institut
6 Frankfurt/Main, Wiesbadener Straße