

HANS MUSSO, KARL FIGGE und DIETER JOACHIM BECKER

Hydriergeschwindigkeit und Redoxpotential bei Chinonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 9. November 1960)

Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Chinonen über Palladium/Bariumsulfat steigt, gemessen im Logarithmus der reziproken Halbwertszeit, in verschiedenen Lösungsmitteln linear mit dem Redoxpotential an. Durch tert.-Butylgruppen substituierte Chinone werden langsamer hydriert, als es nach ihrem Potential zu erwarten ist.

Bei der Konstitutionsaufklärung von Orcein- und Lackmusfarbstoffen¹⁾ tauchte die Frage auf, ob und welch ein Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential von chinoiden Verbindungen und der Geschwindigkeit, mit der sie sich katalytisch zu Dihydroverbindungen hydrieren lassen, besteht. Die vorliegende Arbeit berichtet über Versuche an einfachen Benzo-, Naphtho-, Anthra- und Diphenochinonen, die eine Antwort auf diese Frage geben.

Um für dieses Vorhaben geeignete Versuchsbedingungen zu finden, die von den Verhältnissen einer präparativen Hydrierung nicht stark abweichen, wurde zunächst die Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit von den Konstanten der Apparatur, vom Katalysator sowie von Konzentration und Lösungsmittel untersucht.

EINFLUSS VON KATALYSATORGIFTFEN UND LÖSUNGSMITTELN AUF DIE HYDRIERGESCHWINDIGKEIT VON CHINONEN

Die Mikro-Hydrierapparatur von P. PATT²⁾ wurde so umgebaut, daß sich die Temperatur auf $\pm 0.01^\circ$ und die Schüttelfrequenz mit Hilfe einer elektronischen Steuerung unter 1% konstant halten ließen. Außerdem sorgten die im Versuchsteil abgebildete Bürette und ein Luftvolumen im Thermostaten dafür, daß die Ablesung der aufgenommenen Wasserstoffmenge von Schwankungen des äußeren Luftdruckes unabhängig blieb.

Als Maß für die Hydriergeschwindigkeit diente diejenige reziproke Zeit (Halbwertszeit), in der genau die Hälfte der insgesamt verbrauchten Wasserstoffmenge aufgenommen wurde. In den abgebildeten Hydrierkurven erkennt man (Abbild. 2), daß in den meisten Fällen die nach der Zeit aufgetragene Wasserstoffsaufnahme bis über die Hälfte praktisch linear verläuft: Die Halbwertszeiten lassen sich also direkt in den tg α der Hydrierkurven umrechnen.

Der 5-proz. Palladium/Bariumsulfat-Katalysator wies bei wiederholter Herstellung nach dem gleichen Verfahren³⁾ stets geringe Aktivitätsunterschiede auf. Außerdem hydrierte er die meisten Chinone so schnell, daß sich geringe Unterschiede in der Hydriergeschwindigkeit nicht genau messen ließen. Um die Geschwindigkeit für jede Versuchsreihe in den günstigen Meßbereich von 5 bis 60 Min. zu verschieben, setzte man entweder bei jeder Messung sehr

¹⁾ H. MUSSO, H.-G. MATTHIES, H. KRÄMER und P. HOCKS, Chem. Ber. 93, 1782 [1960], und frühere Arbeiten. ²⁾ Chemie-Ing.-Techn. 28, 644 [1956].

³⁾ K. WIMMER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. 4/2, S. 167, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

geringe, jedoch definierte Mengen Thioharnstoff bzw. Phenylsenföl zu oder benutzte einen bereits vorher vergifteten Katalysator.

Mit steigender Giftmenge fällt die Hydriergeschwindigkeit exponentiell ab⁴⁾ (Abbildung. 1). Trägt man den log der Halbwertszeit gegen die zugesetzte Giftmenge auf, so erhält man Geraden. Äquivalente Mengen von Thioharnstoff und Phenylsenföl vergiften den Katalysator gleichstark⁵⁾. Für die Vergiftung ist somit die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffes verantwortlich.

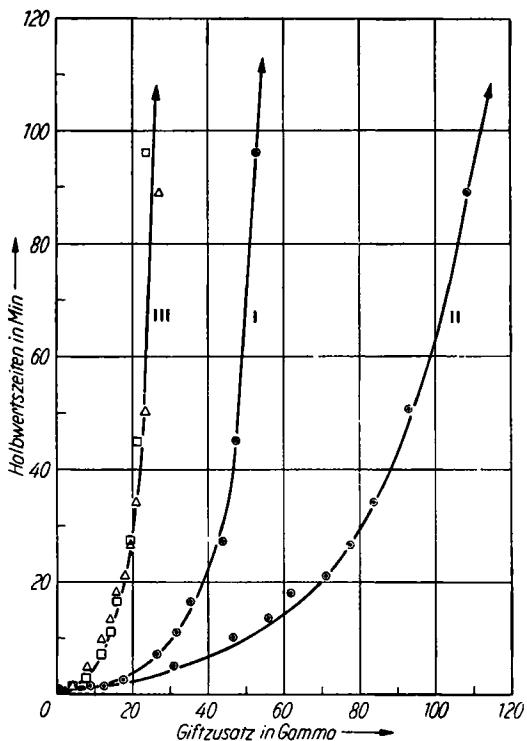


Abbildung. 1. Abhängigkeit der Halbwertszeit bei der Hydrierung von 10^{-4} Mol Naphthochinon-(1.4) von der Giftmenge: I Thioharnstoff in Acetanhydrid; II Phenylsenföl in Dioxan; III Giftmenge, aufgetragen in H_2S -Äquivalenten
(\square für I; \triangle für II)

Dadurch ergibt sich auch eine Möglichkeit, verschiedene Katalysatoren in ihrer Aktivität zahlenmäßig zu vergleichen und festzulegen, indem man als Maß die Hydriergeschwindigkeit eines bestimmten Chinons unter konstanten Bedingungen angibt oder die Menge des Katalysatorgiftes, die nötig ist, um die Hydriergeschwindigkeit auf einen festgelegten Wert zu verringern. Der Meßfehler bei der Wasserstoffaufnahme betrug $\pm 2\%$, Halbwertszeiten von 30 Min. schwankten bei gleicher Vergiftung um ± 1 Min. Die verschiedene Löslichkeit der Chinone gestattet es nicht, alle Hydrierungen im gleichen Lösungsmittel durchzuführen. Deshalb wurde die Hydriergeschwindigkeit von 2,5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) mit unvergiftetem Katalysator

⁴⁾ Exponentielle Vergiftungskurven sind schon von R. N. PEASE und L. STEWART, J. Amer. chem. Soc. 47, 1235 [1925], an Kupferkontakte und von W. IPATIEW und B. CORSON, Chim. et Ind. 45, 103 [1941], gefunden worden.

⁵⁾ Zum gleichen Ergebnis kamen CH. H. MINATSCHEWS, N. I. SCHNIKINS und J. D. ROSCHDESWENSKAJAS, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 603 (C. 1954, 5270), mit n-Propylmercaptan, Diäthylsulfid, Thiophen und Thiophan an Platin.

und 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) mit vergiftetem Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (Tab. 1).

Tab. 1. Hydriergeschwindigkeit von Chinonen in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungs- mittel	Verdampf.- Wärme beim Sdp.	Dielek- trizitäts- Konst.	Dipol- moment (Debye)	Zähigkeit (Zentipois)	2.5-Di- methyl- benzo- chinon-(1.4) (Sek.)	Halbwertszeit $t_{1/2}$ 2-Methyl- naphtho- chinon-(1.4) (Min.)
Cyclohexan	85.62	2.02	0.00	0.89	—	9.0
Benzol	94.70	2.28	0.00	0.60	33.2	5.2
Dioxan	86.20	2.21	0.45	1.08	18.2	4.2
Essigester	87.63	6.02	1.81	0.42	13.2	3.1
Eisessig	92.80	6.15	0.83	1.04	7.3	3.0
Acetanhydrid	119.00	20.70	2.80	0.78	—	2.9
Butanol	143.25	17.10	1.68	2.27	—	1.55
Äthanol	201.88	24.30	1.68	0.99	6.4	1.05
Methanol	258.00	32.36	1.66	0.54	4.5	0.58
Triäthylamin	—	2.42	0.77	0.32	5.5	1.0
0.2 n methanol.	—	—	—	—	12.0	1.6
Salzsäure						

Wie man aus Tab. 1 entnehmen kann, steigt die Hydriergeschwindigkeit (fällt die Halbwertszeit) dieser Chinone mit steigender Dielektrizitätskonstante bzw. Verdampfungswärme des Lösungsmittels. Diese Reihenfolge entspricht etwa der Elutionswirkung der Lösungsmittel bei der Chromatographie⁶⁾. Das Dipolmoment oder die Zähigkeit⁷⁾ haben keinen Einfluß.

Auffallend ist die hohe Hydriergeschwindigkeit in Triäthylamin und die Verzögerung der Hydrierung in Methanol bei Zusatz von Salzsäure, die am Platinkatalysator ebenfalls beobachtet wird.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN REDOXPOTENTIAL UND HYDRIERGESCHWINDIGKEIT BEI CHINONEN

Um zu prüfen, ob das Redoxpotential eines Chinons die Hydriergeschwindigkeit beeinflußt, wurden bei vier Gruppen von Chinonen die Hydriergeschwindigkeiten unter konstanten Bedingungen gemessen.

1. Benzochinon-(1.4), sämtliche Methylderivate und beide Di-tert.-Butylbenzochinone in Acetanhydrid, einmal unter Zusatz konstanter Mengen Thioharnstoff, zum anderen in Dioxan mit einem vorher vergifteten Katalysator. Die Abbild. 2 gibt die Schar der Hydrierkurven wieder, Abbild. 3 zeigt die Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Redoxpotential.

2. Naphthochinon-(1.4) und fünf verschiedene Mono-, Di- und Trihydroxyderivate in Eisessig (Abbild. 4).

3. Diphenochinon, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-, -Tetraisopropyl-, -Tetra-sek.-butyl- und -Tetra-tert.-butyl-diphenochinon in Eisessig (Abbild. 5).

4. Benzochinon, Naphthochinon und Anthrachinon in Dioxan (Abbild. 6).

⁶⁾ W. TRAPPE, Biochem. Z. 306, 316 [1940]; 307, 97 [1940]; H. BROCKMANN, Angew. Chem. 59, 199 [1947].

⁷⁾ Vgl. hierzu O. SCHMIDT, Z. physik. Chem. 176, 237 [1936].

Trägt man, wie es in den Abbildd. 3 bis 6 zu sehen ist, für jede Gruppe die Logarithmen der reziproken Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) gegen die Redoxpotentiale (E) der Chinone auf, so erkennt man, daß Chinone mit hohem Potential sich wie erwartet schneller

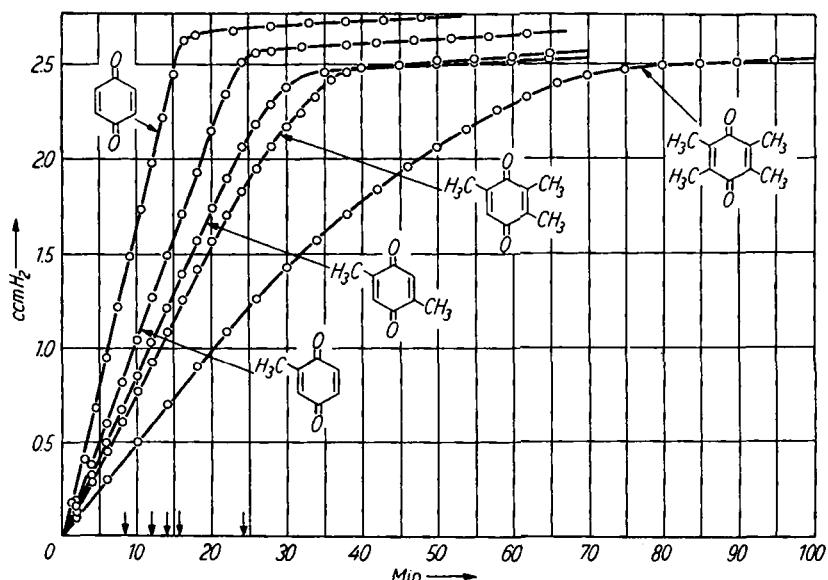


Abbildung 2. Hydrierkurven von Benzochinon-(1,4) und Methylderivaten in Acetanhydrid unter Zusatz gleicher Mengen Thiophosphorsäure

hydrieren lassen als solche mit niedrigem Potential; zwischen der thermodynamischen Größe, dem Redoxpotential, und der kinetischen Größe, dem Logarithmus der Hydriergeschwindigkeit, besteht ein linearer Zusammenhang.

Die Untersuchung dieser heterogenen katalytischen Reaktion führt also zum gleichen Ergebnis, das O. DIMROTH⁸⁾ sowie E. BRAUDE, L. JACKMANN und R. LINSTEAD⁹⁾ bei homogenen Dehydrierungsreaktionen mit Chinonen erhalten haben. Es gilt auch hier:

$$\log\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_1 - \log\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_2 = a \cdot (E_1 - E_2) \quad \text{bzw.} \quad \log k_1 - \log k_2 = a \cdot (E_1 - E_2)$$

Der Faktor a enthält den Einfluß der äußeren Versuchsbedingungen. Die verschiedenen starke Neigung der Geraden in den Abbildungen ist darauf zurückzuführen, daß in jeder Versuchsreihe mit verschieden stark vergifteten Katalysatoren und in verschiedenen Lösungsmitteln hydriert wurde.

Ausnahmen von dieser linearen Beziehung bilden, wie aus den Abbildd. 3 und 5 zu entnehmen ist, alle tert.-butylsubstituierten Chinone, die wesentlich langsamer hydriert werden, als es nach ihren Potentialen zu erwarten ist. Die Ursache ist in der großen

⁸⁾ Angew. Chem. 46, 571 [1933].

⁹⁾ J. Chem. Soc. [London] 1954, 3548.

Raumbeanspruchung dieser Substituenten zu suchen. An Stuart-Brieglebschen Kalottenmodellen erkennt man, daß sich die Sauerstoffatome der Carbonylgruppe durch die sterische Hinderung der tert.-Butylgruppen einer ebenen Unterlage nicht so stark nähern können wie bei sek.-Butylgruppen, Isopropyl- oder Methylgruppen, die alle gegenüber den unsubstituierten Chinonen keine Behinderung erkennen lassen.

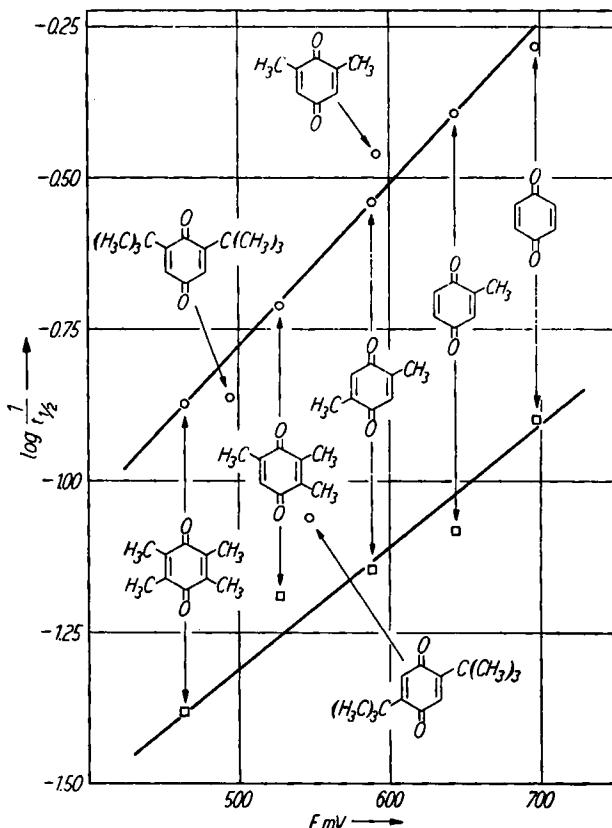


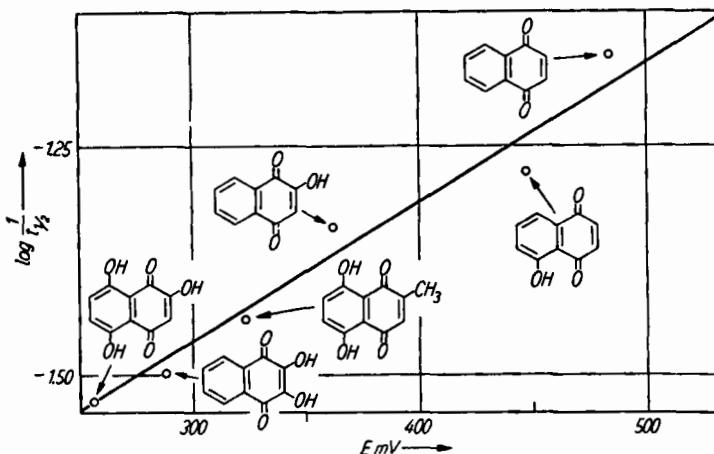
Abbildung 3. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Redoxpotential bei alkylsubstituierten Benzochinonen-(1.4) in Acetanhydrid unter Zusatz von Thioharnstoff □, in Dioxan mit vergiftetem Katalysator ○

Die katalytische Hydrierung kann man in folgende Reaktionsschritte zerlegen:

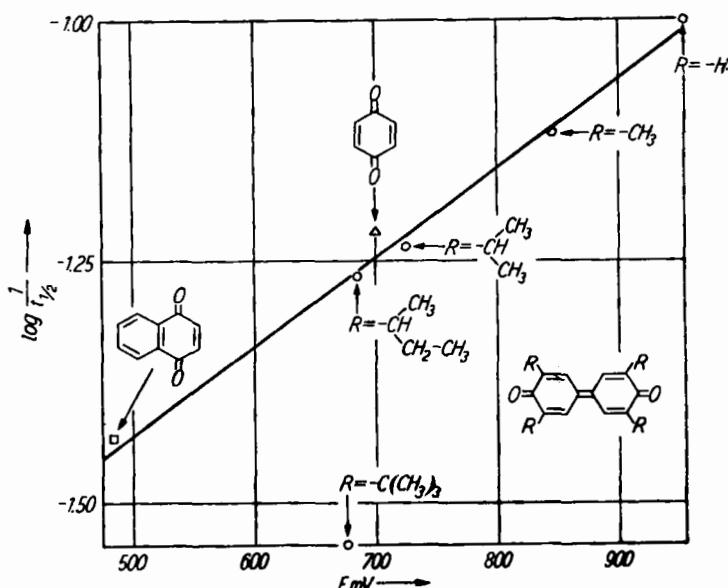
1. Diffusion der Reaktionspartner an den Katalysator,
2. Adsorption am Katalysator,
3. Übergang von Elektronen und Protonen bzw. Wasserstoffatomen,
4. Desorption des Reduktionsproduktes vom Katalysator,
5. Diffusion des Reduktionsproduktes in die Lösung.

Ein Diffusionsvorgang kann nicht geschwindigkeitsbestimmend sein, denn die Hydriergeschwindigkeit hängt nicht von der Zähigkeit des Lösungsmittels oder vom

Molekulargewicht des Chinons ab. Die Adsorption oder Desorption kann auch keine Rolle spielen, denn die Hydrierung erfolgt in polaren Lösungsmitteln (in denen die Adsorption geringer ist) schneller als im unpolaren, und die Hydrierung der tert.-butylsubstituierten Chinone erfolgt langsamer, obwohl die Desorption ihrer Hydrochinone besonders leicht gelingen sollte.



Abbild. 4. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Redoxpotential bei Naphtho-chinon-(1,4) und Hydroxyderivaten in Eisessig unter Zusatz von Thioharnstoff



Abbild. 5. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Redoxpotential bei Diphenochinonen \circ , Benzochinon Δ und Naphthochinon \square in Eisessig unter Zusatz von Thioharnstoff

Da bei zwei Chinonen die Differenz der Logarithmen ihrer Hydriergeschwindigkeiten, also die Differenz der Aktivierungsenergien im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der Differenz ihrer Redoxpotentiale proportional ist, kann unter den hier angegebenen Bedingungen nur der Reduktionsvorgang selber (Schritt 3) geschwindigkeitsbestimmend sein.

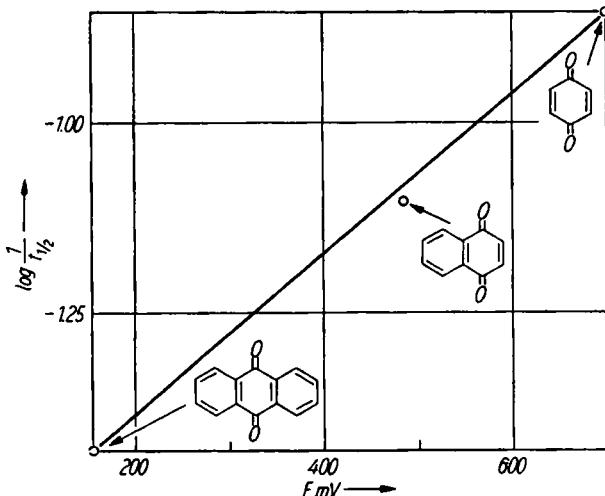


Abbildung 6. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Redoxpotential bei Benzochinon, Naphthochinon und Anthrachinon in Dioxan unter Zusatz von Phenylsensföl

Die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polarität des Lösungsmittels spricht für einen polaren Übergangszustand und einen polaren Mechanismus bei der katalytischen Hydrierung von Chinonen, wie er von M. v. STACKELBERG und P. WEBER¹⁰⁾ sowie von K. J. VETTER^{11, 12)} abgeleitet worden ist.

Die Redoxpotentiale von 2,6-Dimethyl-, 2,5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4), sowie von den Alkyl-diphenochinonen wurden wie üblich¹⁾ bestimmt, die Potentiale der anderen Chinone wurden der Literatur entnommen. Von allen Benzochinonen wurden polarographisch die Halbstufenpotentiale gemessen; sie liegen in derselben Reihenfolge wie die Redoxpotentiale, geben aber die Beziehung zur Hydriergeschwindigkeit quantitativ nicht so genau wieder. Die Potentiale von 2,5- und 2,6-Dimethyl-benzochinon fallen mit 591 und 593 mV innerhalb der Fehlergrenze zusammen, die Potentiale von 2,5- und 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinon sind auffallend stark verschieden: 546 und 494 mV. An den alkylsubstituierten Diphenochinonen erkennt man deutlich die fallende Erniedrigung des Potentials mit steigender Alkylsubstitution am α -C-Atom der Seitenkette: Diphenochinon 954 mV, 3,5,3',5'-Tetramethyl- 845 mV, Tetraisopropyl- 725 mV, Tetra-sek.-butyl- 685 mV, Tetra-tert.-butyl- 675 mV.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung, den FARBENFABRIKEN BAYER in Leverkusen für die Überlassung zahlreicher Chinone.

¹⁰⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 806 [1952].

¹¹⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 797 [1952].

¹²⁾ Vgl. auch N. M. POPOVA und D. V. SOKOLSKII, Russian J. phys. Chem. **33**, 527 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Abbildung. 7 zeigt die gemeinsam mit Herrn J. MANEGOLD entwickelten isobaren Mikrobüretten MB und MB' (5 ccm), an die bei H und H' gleichzeitig zwei Hydriergefäße ange-

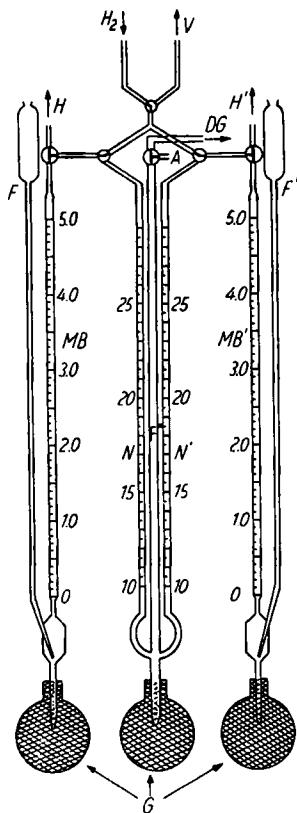


Abbildung 7. Mikrobüretten zum
Ablesen des Wasserstoffver-
brauchs bei konstantem Druck
genisieren. Die Aktivität dieses

schlossen werden können. Der Einlaß des gereinigten Wasserstoffes erfolgt bei H_2 , der Anschluß zum Evakuieren bei V . Die mit angefärbtem Wasser gefüllten Gummibällchen G sind mit Quetschhähnen versehen und dienen zum Einstellen der Sperrflüssigkeitsniveaus in F , F' , MB , MB' , N , N' und F'' . Der Anschluß DG führt zu einem konstanten Druckgefäß (250 ccm) im Thermostaten; bei A ist ein Druckausgleich zum Außendruck möglich.

In den einen Schenkel der Hydriergefäß²⁾ wog man 10^{-4} Mol ± 0.1 mg Chinon, in den anderen 50 ± 0.1 mg Katalysator und in beide je 2 ccm Lösungsmittel ein. Nach dem Spülen der Gefäße und Büretten mit Wasserstoff stellte man in N, N' und F" gleiches Niveau ein und wiederholte dieses bei jeder Ablesung der Volumina in MB und MB' durch Quetschen der Gummibällchen, bis in N, N' und F" die Sperrflüssigkeit den alten Stand erreicht hatte. Zuerst wurde der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt und dann durch Drehen der Hydiergefäß um 180° die Hydrierung begonnen. Die Temperatur betrug durchweg $25.00 \pm 0.01^\circ$, die Schüttelfrequenz 160 bzw. 170/Min., das Lösungsmittelvolumen 4 bis 12.5 ccm.

Die *Lösungsmittel* reinigte man wie für spektroskopische Zwecke¹³⁾, die *Chinone* durch Chromatographie an Kieselgel, Umkristallisation und Sublimation i. Vak. bzw. Hochvak.

Die **Katalysatorgifte** wurden in verd. Lösung zum Katalysator in das Hydriergefäß gegeben. Den *vorher vergifteten Katalysator* bereitete man durch einstdg. Schütteln von 10 g 5-proz. Palladium/Bariumsulfat-Katalysator (Degussa) in einer Lösung von 41.3 mg Thioharnstoff in 10 ccm Methanol, Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak., Trocknen i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz und Homogenisieren. Der Katalysator änderte sich in 3 Monaten nicht.

Tab. 2. Reproduzierbarkeit der partiell mit je 44 γ Thioharnstoff vergifteten Hydrierung von Naphthochinon-(1,4) in 4 ccm Acetanhydrid. Das Gift wurde, gelöst in 2.5 ccm, zur Vorhydrierung des Katalysators zugesetzt. Druck 751.2 Torr; Schüttelfrequenz 170/Min.

Pd/ BaSO ₄ (mg)	Naphtho- chinon (mg)	Wasserstoffsäufnahme (ccm)		Fehler (%)	Halbwerts- zeit (Min.)
gef.		ber.			
50.96	15.19	2.16	2.15	+0.5	27.5
51.06	14.93	2.06	2.11	-2.4	26.5
50.95	14.90	2.07	2.11	-1.9	26.0
50.90	15.27	2.18	2.16	+0.9	25.5
51.08	14.51	2.04	2.07	-1.4	26.0
51.01	14.82	2.09	2.10	-0.5	26.5
51.01	14.91	2.11	2.11	0.0	26.0
51.03	14.81	2.09	2.10	-0.5	27.0

13) M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 [1951].

Von den einzelnen Meßreihen, die alle ein- bis zweimal wiederholt wurden, seien einige als Beispiele angeführt.

Tab. 3. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit von der Thioharnstoffmenge in 4 ccm Acetanhydrid; Druck 751.2 Torr; Schüttelfrequenz 170/Min.

Pd/ BaSO ₄ (mg)	Naphtho- chinon (mg)	Thio- harnstoff (γ)	Wasserstoffaufnahme (ccm) gef.	Wasserstoffaufnahme (ccm) ber.	Fehler (%)	Halbwerts- zeit (Min.)
51.05	16.05	0.0	2.29	2.27	+0.9	0.8
50.99	16.84	8.8	2.43	2.38	+2.1	1.8
51.06	16.50	17.6	2.35	2.35	0.0	3.0
50.96	15.99	26.4	2.25	2.26	-0.4	7.0
50.95	16.03	31.7	2.26	2.27	-0.4	11.5
51.01	15.17	35.2	2.13	2.15	-0.9	17.0
51.01	15.15	44.0	2.12	2.14	-0.9	27.0
51.01	15.25	47.5	2.15	2.16	-0.4	45.0
50.99	14.99	52.8	2.06	2.12	-2.8	69.5
51.08	15.18	61.6	2.13	2.15	-0.9	142.0

Tab. 4. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Redoxpotential *E* (in mV). Halbwertszeit *t*_{1/2} (in Min.)

-benzochinon-(1.4)	<i>E</i>	4 ccm Acetanhydrid 33.2 γ Thioharnstoff	<i>t</i> _{1/2}	4 ccm Dioxan vorher vergift. Kat.
unsubstituiert	699	8.0		1.9
Methyl-	644	12.0		2.5
2,6-Dimethyl-	593	—		2.9
2,5-Dimethyl-	591	14.0		3.5
Trimethyl-	527	15.5		5.1
Tetramethyl-	463	24.0		7.4
2,6-Di-tert.-butyl-	494	—		7.2
2,5-Di-tert.-butyl-	546	—		11.4
In 5.5 ccm Eisessig mit 460 γ Thioharnstoff		In 8 ccm Dioxan mit 131.2 γ Phenylsenföl		
-naphthochinon-(1.4)	<i>E</i>	<i>t</i> _{1/2}	<i>E</i>	<i>t</i> _{1/2}
unsubstituiert	484	14.0	Benzochinon-(1.4)	699
5-Hydroxy-	447	19.0	Naphthochinon-(1.4)	484
2-Hydroxy-	362	21.8	Anthrachinon-(9.10)	154
2-Methyl-5,8-dihydroxy-	323	27.3		
2,3-Dihydroxy-	288	31.7		
2,5,8-Trihydroxy-	256	34.0		
In 12.5 ccm Eisessig mit 395 γ Thioharnstoff				
	<i>E</i>	<i>t</i> _{1/2}		
Diphenochinon-(4,4')			954	10
3,5,3',5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4,4')			845	13
3,5,3',5'-Tetraisopropyl-diphenochinon-(4,4')			725	17
3,5,3',5'-Tetra- <i>sek</i> -butyl-diphenochinon-(4,4')			685	18
3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon-(4,4')			675	35
Benzochinon-(1.4)			697	16
Naphthochinon-(1.4)			483	27