

DIE SPALTUNG VON p-CHINONEN MIT KALIUM-TERT.BUTANOLAT

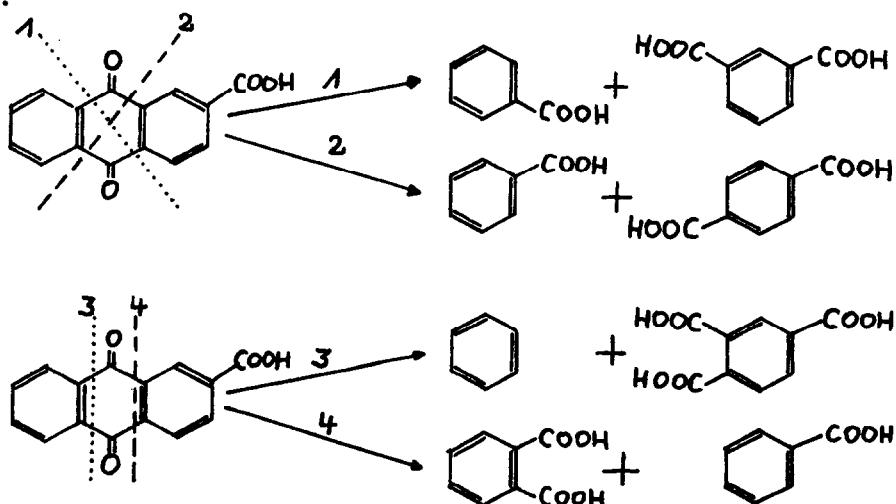
Dieter Hausigk

Bergbau-Forschung GmbH, D-43 Essen-Kray, Frillendorfer Str. 351

(Received in Germany 29 April 1970; received in UK for publication 18 May 1970)

9.10-Anthrachinon lässt sich mit hohen Ausbeuten zu einem Gemisch von Benzoësäure und o-Phtalsäure spalten, wenn es mit einem Überschuß von Kalium-tert.butanolat in einem Toluol/Äther-Gemisch in Gegenwart von Wasser 15 Stunden erhitzt wird¹⁾. Methoxy- und Dimethoxy-anthrachinone können ebenfalls in die entsprechend substituierten Benzoësäuren gespalten werden, wenn als Lösungsmittel 1.2-Dimethoxyäthan verwendet wird²⁾.

Eine Anzahl von p-Chinonen polycyclischer Kohlenwasserstoffe lassen sich ebenfalls in teilweise hohen Ausbeuten spalten, wenn sie mit Kalium-tert. butanolat in 1.4-Dioxan/Wasser 16 Stunden auf 150°C erhitzt werden. Das Verhältnis Substrat : Kalium-tert.butanolat : Wasser beträgt 1 : 10 : 3. Die Spaltung kann naturgemäß in vier verschiedenen Richtungen ablaufen, wie im folgenden Schema am Beispiel der 9.10-Anthrachinon-8-carbonsäure gezeigt wird.



Die Wege 1 und 2 führen in jedem Fall, unabhängig von der Art der Substitution des p-Chinons, zu einem Gemisch von aromatischen Carbonsäuren. Bei den Wegen 3 und 4 sind neben den Säuren auch noch neutrale Verbindungen - aromatische Kohlenwasserstoffe - zu erwarten. Die Ergebnisse, die sich aus der Spaltung verschiedener p-Chinone ergeben, sind in der Tabelle zusammengefaßt. In allen Fällen wurde die entstandene Säurefraktion mit Methanol/BF₃ verestert und gaschromatographisch analysiert. In den meisten Fällen wurde die Hauptkomponente der Säurefraktion isoliert und deren physikalische Eigenschaften mit authentischen Proben verglichen³⁾.

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Spaltungen von 9.10-Anthrachinon, Tetracen-5.12-chinon, Tetra(benz(a,c,h,j))anthrachinon und Anthanthon vorzugsweise nach dem im Schema gezeigten Weg 1 bzw. 2 ablaufen. (Da diese Chinone unsubstituiert vorliegen, sind beide Wege identisch.) Lediglich bei der Spaltung von 9.10-Anthrachinon entstehen neben der Säurefraktion noch geringe Mengen Benzol, die auf eine Spaltung nach Weg 3 schließen lassen. Dibenz(a,c)anthrachinon-9.10 wird in erheblich geringerem Maße nach Weg 1 (bzw. 2) gespalten. Hier tritt als Hauptprodukt o-Phthalsäure auf; gleichzeitig läßt sich die theoretisch berechnete Menge Phenanthren isolieren. Der Spaltungsmechanismus läuft in diesem Fall also nach Weg 4 (bzw. 3) ab. Auch 9.10-Anthrachinon-β-carbonsäure wird vorzugsweise nach Weg 4 gespalten, wie die Ausbeuten an Benzoësäure und o-Phthalsäure zeigen. Die geringen Mengen m- und p-Phthalsäure sowie Trimellithsäure deuten an, daß die Spaltung auch noch nach den Wegen 1, 2 und 3 abläuft. Benzol, das als korrespondierende Neutralkomponente zur Trimellithsäure entstehen müßte, konnte in diesem Fall allerdings nicht nachgewiesen werden.

o-Chinone, wie z.B. 9.10-Phenanthrenchinon, erleiden unter diesen Reaktionsbedingungen eine Benzilsäureumlagerung, und es bildet sich 9-Hydroxy-fluorencarbonsäure-9.

Tabelle

p-Chinon	Ausbeute ^{a)}	Zusammensetzung der Säurefraktion ^{b)}
9.10-Anthrachinon	98%	Benzoesäure 92%
		o-Phthalsäure 8%
Tetracen-5.12-chinon	94%	Benzoesäure 56%
		β-Naphthalin-carbonsäure 44%
Dibenz(a,c)-anthrachinon-9.10	84%	o-Phthalsäure 61%
		Benzoesäure 20%
		9-Phenanthren-carbonsäure 19%
Tetrabenz(a,c,h,j)-anthrachinon-9.10	48%	9-Phenanthren-carbonsäure 93%
		9.10-Phenanthren-dicarbonsäure 7%
9.10-Anthrachinon-β-carbonsäure	56%	Benzoesäure 62%
		o-Phthalsäure 28%
		m- und p-Phthalsäure 7%
		Trimellithsäure 3%
Anthanthron	8%	1.1'-Dinaphthyl-2.2'-dicarbonsäure 50%
		1.1'-Dinaphthyl-8.8'-dicarbonsäure 50%

a) Ausbeute, bezogen auf umgesetztes p-Chinon

b) Gaschromatographisch bestimmt als Ester (Methanol/BF₃) der Säurefraktion (5% Apiezon L auf Diatoport S).

Die Anwendung anderer Kaliumalkoholate, wie Kalium-äthanolat oder Kalium-isopropanolat, führt nicht zur Spaltung dieser p-Chinone. Die Spaltung findet ebenfalls nicht statt, wenn an Stelle von Wasser tert. Butanol verwendet wird.

Literaturverzeichnis und Hinweise

- 1) G.A. Swan, J.chem.Soc. (London) 1948, 1408
- 2) D.G. Davies und P. Hodge, Chem. Commun. 1968, 953
- 3) Als Identifizierungsmethoden wurden angewendet: Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Säurezahl und NMR-Spektren.