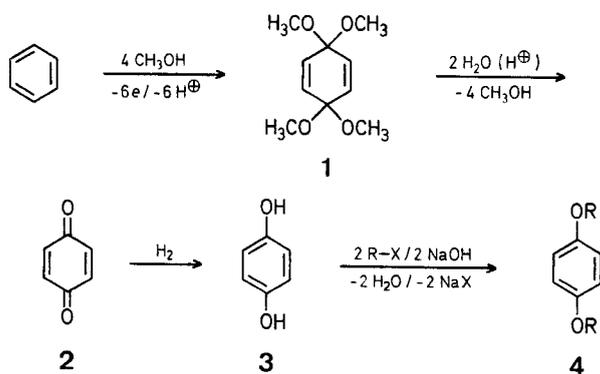


Reaktionen mit *p*-Benzochinon-bis-dimethylacetal. Hydrierungsprodukte

E. KONZ, R. PISTORIUS*

Hoechst AG, D-6230 Frankfurt (M) 80

Die Möglichkeit der anodischen Methoxylierung von Anisol oder Benzol zu *p*-Benzochinon-bis-dimethylacetal (**1**) eröffnet neue Synthesewege zu Hydrochinon (**3**) und Hydrochinon-dialkylethern (**4**). Bereits bekannt ist der Weg der sauren Hydrolyse des Bis-acetals **1** zu Benzochinon^{2,3} (**2**), das auf klassischen Wegen zu Hydrochinon (**3**) reduziert wird; anschließend kann das Dinatriumsalz von **3** mit Alkylierungsmitteln (R-X) zu **4** verethert werden, wobei größere Mengen Salz anfallen.

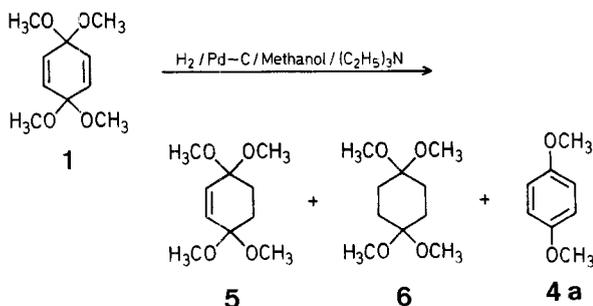


Wir berichten hier über die direkte katalytische Hydrierung von **1**, die einen salzfreien und damit umweltfreundlicheren Zugang zu **3** und **4** ermöglicht.

Da das Bis-acetal **1** unter sauren Bedingungen zu 1,2,4-Tri-methoxybenzol und 2,2',4,5,5'-Pentamethoxybiphenyl aromatisiert wird², läuft die katalytische Hydrierung von **1** an Raney-Nickel oder Edelmetall-Katalysatoren am günstig-

sten im neutralen bis stark basischen Medium ab. Man arbeitet hierzu in Alkoholen, Ethern, oder Estern in Gegenwart einer Base bei 20–50° und 1–50 bar.

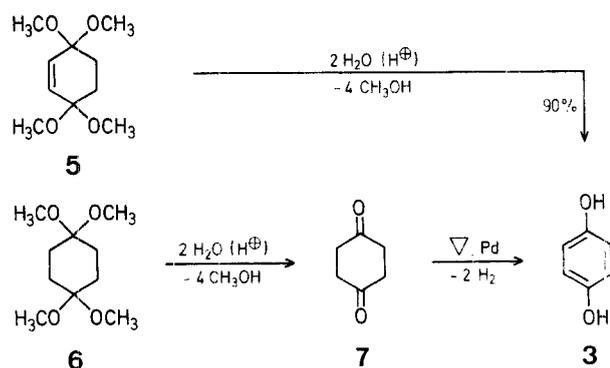
Bei Verwendung von Triethylamin, Methanol und 5% Palladium auf Tierkohle erhält man nach einer Wasserstoffaufnahme von ~105 mol-% als Hauptprodukt 3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexen (**5**) und daneben die Folgeprodukte 1,4-Cyclohexandion-bis-dimethylacetal (**6**) und Hydrochinon-dimethylether (**4a**):



Das so gewonnene Produktgemisch kann anschließend wahlweise übergeführt werden in Hydrochinon (**3**), Hydrochinon-dimethylether (**4a**), andere Hydrochinon-dialkylether (**4**), bzw. 1,4-Cyclohexandion-bis-dimethylacetal (**6**).

Die saure Hydrolyse des Bis-acetals **5** ergibt Hydrochinon (**3**) in 90%iger Ausbeute. Als Säuren eignen sich hierbei Mineralsäuren, Lewis-Säuren und Alkansäuren. In geringen Mengen entstehen bei der Hydrolyse auch Hydrochinon-dimethylether (<1.5%) und Hydrochinon-monomethylether (<7.2%).

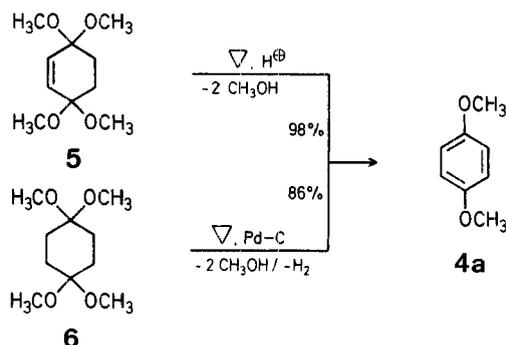
Auch aus dem Nebenprodukt **6** kann durch Hydrolyse zu 1,4-Cyclohexandion (**7**) und anschließende thermisch-katalytische Dehydrierung am Pd-Kontakt Hydrochinon (**3**) gewonnen werden, wodurch sich die Gesamtausbeute an **3** auf >88% erhöht.



Das Bis-acetal **5** spaltet unter der katalytischen Einwirkung von Säuren oder thermisch Methanol ab und wird dabei exotherm zu **4a** aromatisiert. Das Bis-acetal **6** wird bei 250–280° an Pd- oder Pt-Kontakten unter Abspaltung von Methanol und Dehydrierung ebenfalls zu **4a** aromatisiert.

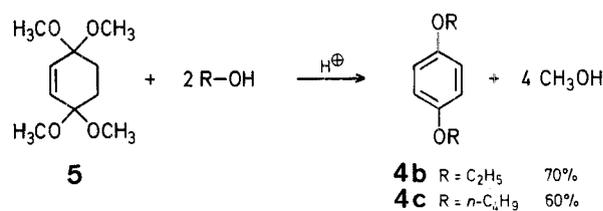
Auf diese Weise erhöht sich die Ausbeute an Hydrochinon-dimethylether (**4a**) auf insgesamt >95% bezogen auf **1**.

Während die katalytische Hydrierung des Bis-acetals **1** im basischen Medium zum Zwischenprodukt **5** führt, bildet



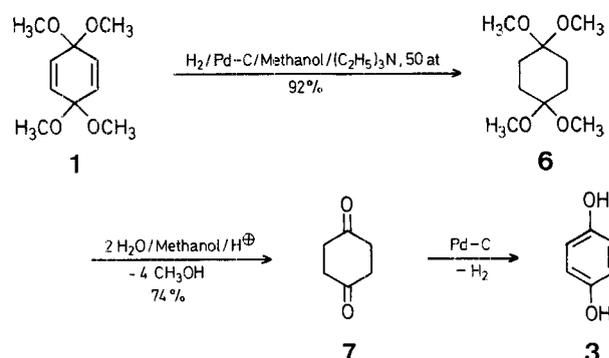
sich bei der Hydrierung im sauren Medium, z. B. in Propansäure oder in Propansäure enthaltenen Lösungsmitteln, unmittelbar Hydrochinon-dimethylether (**4a**) in einer Ausbeute bis zu 87%. Die Ausbeuten sind bei großen Ansätzen jedoch geringer, da sich **1** im schwach sauren Medium teilweise zersetzt.

Andere Hydrochinon-dialkylether (**4b**, **c**) erhält man durch Ansäuern einer Lösung von **5** in dem betreffenden Alkohol mit *p*-Toluolsulfonsäure in der Kälte und anschließendes Erhitzen.



Als Nebenprodukte entstehen **4a** (<10 mol%) und die gemischten Hydrochinon-alkyl-methyl-ether (~10–20 mol%).

Die vollständige Hydrierung der Bis-acetale **1** und **5** ergibt 1,4-Cyclohexandion-bis-dimethylacetal (**6**) als Hauptprodukt, das thermisch-katalytisch am Pd-Kontakt in **4a** übergeführt oder nach saurer Hydrolyse zu 1,4-Cyclohexandion (**7**) am Pd-Kontakt zu Hydrochinon (**3**) dehydriert werden kann.



3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexen (2-Cyclohexen-1,4-dion-bis-dimethylacetal, **5**):

Zu einer Lösung von *p*-Benzoquinon-bis-dimethylacetal (**1**; 377.6 g, 1.886 mol) in Methanol (1060 g) gibt man Triethylamin (0.5 g) und Palladium auf Kohle (5%; 1 g) und preßt im Autoklaven bei Raumtemperatur Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar auf. Innerhalb 20 min werden 42.5 l Wasserstoff (Normalbedingungen) aufgenommen. Anschließend wird entspannt, vom Katalysator abfiltriert und das Solvens bei Normaldruck abdestilliert. Der Rück-

stand wird bei 110–150°/20 torr überdestilliert. [Das Destillat besteht laut gas-chromatographischer Analyse aus **5** (92%), **4a** (4%) und **6** (4%)]. Bei 20° kristallisiert **5** weitgehend aus und kann in reiner Form abgetrennt werden; Ausbeute: 343.2 g (90%); F: 38°.

$C_{10}H_{18}O_4$	ber.	C 59.38	H 8.97
(202.2)	gef.	59.41	8.76

Hydrochinon (3):

3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexen (**5**; 40 g) wird bei Raumtemperatur in Wasser (50 ml) gelöst und die Lösung unter Rühren mit konz. Salzsäure (0.5 ml) angesäuert. Nach 90 min wird das Wasser und das entstandene Methanol im Vakuum abgezogen. Der braune Rückstand [21.8 g, laut gas-chromatographischer Analyse bestehend aus **3** (89.8%), **4a** (1.8%) und Hydrochinon-monomethylether (8.4%)] wird aus Wasser umkristallisiert; Ausbeute an reinem **3**: 23.7 g (43%); F: 169° (Lit. ⁴, F: 169°).

Hydrochinon-dimethylether (4a):

Methode A, aus **5**: 3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexen (**5**; 250 g) wird bei Normaldruck durch ein 50 cm langes Rohr (Ø 3.5 cm) geleitet, das mit Siedesteinchen gefüllt ist und auf 250–280° geheizt wird. Der austretende Dampf wird in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben kondensiert; Ausbeute: 167.7 g (>98%); F: 56° (Lit. ⁴, F: 55–56°). Die gas-chromatographische Analyse des Produktes (Bedingungen: Glassäule 2.5 m × 2 mm Ø, 4.5% OV-225 auf Chromosorb G-AW-DMCS 80–100 mesh, 135°C isotherm, 6.1 atü Helium, Detektor FID 250°) zeigt eine Reinheit von 99.9%.

Methode B, aus **1**: In einen 150-ml-Autoklaven gibt man *p*-Benzochinon-bis-dimethylacetal (20.2 g, 0.1 mol), Propansäure (100 ml) und Palladium auf Kohle (5%; 0.5 g). Das Gemisch wird 3 h bei 20° und 50 bar hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme beträgt ~2.3 l (Normalbedingungen). Fraktionierende Destillation ergibt reines **3**; Ausbeute: 12.3 g (87%); Kp: 131°/60 torr; F: 55°; Reinheit laut gas-chromatographischer Analyse: 99.6%.

Methode C, aus **6**: 1,4-Cyclohexandion-bis-dimethylacetal (**6**; 40 g) wird zusammen mit Palladium auf Kohle (5%; 1 g) 4 h bei 230° unter Rückfluß gekocht, wobei man einen schwachen Stickstoff-Strom durch die Mischung leitet. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum destilliert; Ausbeute: 21 g **5**; Kp: 131°/60 torr. Daneben erhält man unverändertes **6** (4 g). Das Produkt **4a** hat laut gas-chromatographischer Analyse eine Reinheit von 99.4%.

Hydrochinon-diethylether (4b):

3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexen (**5**; 100 g) wird bei 20° in Ethanol (1500 g) gelöst und diese Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren mit *p*-Toluolsulfonsäure (3 mg) versetzt. Man rührt noch ~10 min und kocht das Gemisch dann 30 min unter Rückfluß. Anschließend neutralisiert man mit Natrium-methoxid und dampft das gebildete Methanol und das Solvens weitgehend ab; Ausbeute an Rohprodukt: 65 g. Reines **4b** erhält man durch Umkristallisieren aus Ethanol; Ausbeute: 57 g (70%); F: 72° (Lit. ⁵, F: 72°).

Hydrochinon-dibutylether (4c):

3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexen (**5**; 100 g) wird bei 20° in Butanol (1500 g) gelöst und diese Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren mit *p*-Toluolsulfonsäure (5 mg) versetzt. Man rührt noch ~10 min und erhitzt das Gemisch dann 30 min auf 90°. Das gebildete Methanol und das Solvens wird im schwachen Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert; Ausbeute: 65.3 g (60%); Kp: 125–135°/5 torr; F: 46° (Lit. ⁶, F: 46°).

1,4-Cyclohexandion-bis-dimethylacetal (6):

Zu einer Lösung von *p*-Benzochinon-bis-dimethylacetal (**1**; 398 g, 1.99 mol) in Methanol (1000 g) gibt man Triethylamin (1 ml) und Palladium auf Kohle (5%; 1 g) und preßt im Autoklaven Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar auf. Innerhalb 30 min werden bei 20–40° 46.8 l Wasserstoff (Normalbedingungen) aufgenommen. Nach dem Entspannen wird vom Katalysator abfiltriert und das Solvens bei Normaldruck abdestilliert. Beim Abkühlen des Rückstandes kristallisiert **6** aus; Ausbeute: 345 g (85.0%); F: 81° (Lit. ⁷, F: 80–81°). Die Mutterlauge (46 g) enthält 30% **4a** und 65% **6**; dies entspricht einer Gesamtausbeute an **6** von 92.5%.

$C_{10}H_{20}O_4$	ber.	C 58.80	H 9.87
(204.3)	gef.	58.93	9.81

1,4-Cyclohexandion (7):

Zu einer Suspension von 1,4-Cyclohexandion-bis-dimethylacetal (**6**; 50 g) in Methanol (150 ml) gibt man 1 normale Schwefelsäure (20 ml) und rührt das Gemisch 3 h bei 40°. Anschließend wird mit Natrium-hydrogencarbonat neutralisiert, das Methanol abdestilliert und der Rückstand nach Zusatz von Wasser (20 ml) mit Dichloromethan (3 × 80 ml) extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 20 g (74%); F: 78° (Lit. ⁸, F: 78°).

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. Werner Schultheis zum 75. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 7. Februar 1979

* Korrespondenz-Adresse.

¹ H. Millauer, R. Pistorius, *German Patent (DOS)* 2460754 (1976), Hoechst AG; *C. A.* **85**, 159679 (1976).

² B. Belleau, N. L. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2525 (1963).

³ P. Margaretha, P. Tissot, *Org. Synth.* **57**, 92 (1977).

⁴ H. Hlasiwetz, *J. Habermann, Justus Liebig's Ann. Chem.* **177**, 336, 341 (1875).

⁵ H. Wichelhaus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12**, 1500 (1879).

⁶ E. Klarmann, L. W. Gatyas, V. A. Shternov, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 298 (1932).

⁷ R. Stollé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 1344 (1901).

⁸ A. Baeyer, W. A. Noyes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 2170 (1889).