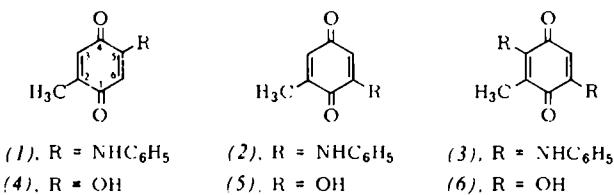


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Oxidative Aminierung von Toluhydrochinon^[**]

Von Suresh C. Srivastava und Ulfert Hornemann^[*]

Nach Schäfer und Aguado^[1] eröffnet die Reaktion von Hydrochinonen mit Arylaminen und Natriumiodat einen einfachen Zugang zu Bis(arylarnino)-1,4-benzochinonen einschließlich (3); für diese Verbindung gaben die Autoren einen Zersetzungspunkt von 147°C, aber keinen Strukturbeweis an. Bei unseren Versuchen, 3,6-Dianilinotoluchinon (3) auf diesem Weg aus 10 mmol Toluhydrochinon, 20 mmol Anilin (jeweils in 75 ml Methanol gelöst) und 30 mmol Natriumiodat (in 75 ml Wasser gelöst) durch 24 h Rühren bei Raumtemperatur darzustellen, erhielten wir als Hauptprodukt 5-Anilinotoluchinon (1) (50% Ausb.), daneben 26% (3) und das neue 6-Anilinotoluchinon (2) in 10% Ausbeute.



(1) entsteht auch bei anderen Mengenverhältnissen der Ausgangsverbindungen als Hauptprodukt. Mit 10 statt 20 mmol Anilin bilden sich (1), (2) und (3) in 70, 15 bzw. 10% Ausbeute, mit 30 statt 10 mmol Toluhydrochinon in 40, 50 bzw. 0% Ausbeute. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen – aber vermutlich im Einklang mit Befunden von Zincke^[2] – fanden wir, daß 30 mmol Toluchinon und 20 mmol Anilin in Ethanol die Verbindungen (1), (2) und (3) in 60, 0 bzw. 30% Ausbeute ergaben.

Die Reaktionsmischung besteht meistens aus 50–70% (1) und 30–50% (2)+(3). Dies läßt sich wie folgt erklären: Wenn man annimmt, daß das Iodat nur zur Erzeu-

[*] Dr. S. C. Srivastava und Prof. Dr. U. Hornemann
Department of Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, School of Pharmacy and Pharmacal Sciences
Purdue University
West Lafayette, Indiana 47907 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch den NIH Research Grant CA 14378 unterstützt.

gung von Toluchinon dient, dann spiegelt das Produktverhältnis die unterschiedliche Reaktivität der Positionen 5 und 6 des Toluchinons gegenüber dem nucleophilen Anilin wider. Außerdem kann (2) sogleich nach seiner Bildung in (3) übergehen; das Ausmaß dieser Umwandlung hängt von den Mengen an Anilin und Oxidationsmittel ab. Diese Erklärung trifft für die meisten Reaktionsmischungen zu, nicht jedoch für diejenige, in der Toluhydrochinon und Natriumiodat im Überschuß bezogen auf Anilin vorliegen. Die in diesem Falle beobachtete, reproduzierbare Zunahme der Menge an (2) läßt sich nicht leicht erklären. Wir schlagen die partielle Bildung eines Chinhydrons mit „para“-orientierten Methylgruppen vor, in dem Position 6 besser zugänglich ist als in Toluchinon.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1) bis (6). Bei allen Verbindungen trat im Massenspektrum das Molekülion auf.

Verb.	Fp [°C] (Zers.)	¹ H-NMR (δ -Werte, in CDCl_3)
(1)	150–151	2.05 (d, 3H, $J_{2,3} = 1.5$ Hz), 6.13 (s, 1H), 6.52 (br., 1H), 7.24 (br., 5H)
(2)	155–156	2.12 (d, 3H, $J_{2,3} = 2.0$ Hz), 6.18 (d, 1H, $J_{3,4} = 2.5$ Hz), 6.58 (m, 1H), 7.32 (br., 5H)
(3)	240–242	1.59 (s, 3H), 6.03 (s, 1H), 7.30 (br., 10H)
(4)	127–141	2.03 (d, 3H, $J_{2,3} = 1.5$ Hz), 6.05 (s, 1H), 6.60 (br., 1H)
(5)	110–120 [a]	2.10 (d, 3H, $J_{2,3} = 1.5$ Hz), 6.20 (d, 1H, $J_{3,4} = 2.0$ Hz), 6.60 (m, 1H)
(6)	166–171 [b]	1.97 (s, 3H), 7.24 (s, 1H)

[a] Fp = 117–127°C (Zers.) [5]; [b] Fp = 173–175°C [6].

3,6-Dianilinotoluchinon (3) (Tabelle 1), als gelbbraunes Pulver ausgefällt, wurde aus Chloroform umkristallisiert; die Verbindung ist vermutlich mit Zinckes Dianilinotoluchinon (Fp = 232–233°C^[2]) identisch. Das nach Entfernung von (3) verbleibende Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Methanol extrahiert und der Extrakt eingeengt; (1) (Tabelle 1), rote Kristalle, ist vermutlich mit dem Reaktionsprodukt von Schäfer und Aguado^[1] sowie mit Zinckes Monoanilinotoluchinon (Fp = 144–145°C) identisch. (2) (Tabelle 1) wurde durch Chromatographie der Mutterlauge an einer Silicagelsäule (Entwicklung mit Chloroform) in Form roter Kristalle gewonnen. Die ¹H-NMR-Spektren von (1)–(3) sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen (vgl. ^[3]).

Ein weiterer Strukturbeweis war die Überführung der Anilinochinone (1)–(3) durch 10 min Kochen mit 10 proz. H_2SO_4 /Methanol (1:1) in die bekannten Hydroxychinone (4)^[4], (5)^[5] bzw. (6)^[6] (Tabelle 1). Die Mischungen wurden in Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der Chloroformschicht mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel verdampft und das erhaltene Hydroxychinon durch Sublimation gereinigt.

Eingegangen am 12. November 1975 [Z 348]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 57674-09-9 / (2): 57674-10-2 / (3): 21111-68-2 / (4): 615-91-8
(5): 2446-75-5 / (6): 2207-58-1.

[1] W. Schäfer u. A. Aguado, Angew. Chem. 83, 441 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 405 (1971).

[2] T. Zincke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 1555 (1883).

[3] S. Berger u. A. Ricker in S. Patai: The Chemistry of Quinoid Compounds. Wiley, New York 1974, Teil I, S. 163ff.

[4] R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler u. W. H. McLamore, J. Am. Chem. Soc. 74, 4223 (1952).

[5] H. Musso, Chem. Ber. 91, 349 (1958).

[6] W. G. Hanger, W. C. Howell u. A. W. Johnson, J. Chem. Soc. 1958, 496.