

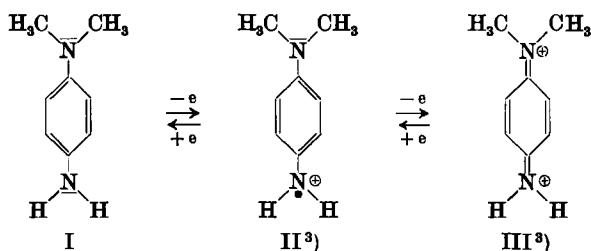
175. Siegfried Hünig und Werner Daum*): Über das *N,N*-Dimethyl-*p*-benzoquinon-diimonium-di-perchlorat**)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 25. April 1955)

Es werden Synthese und Eigenschaften des nach Literaturangabe¹⁾ nicht erhältlichen *N,N*-Dimethyl-*p*-benzoquinon-diimoniumsalzes (III) mitgeteilt.

Die Oxydationsstufen des *p*-Amino-dimethylanilins (I) sind von verschiedenen Seiten eingehend studiert worden. Dabei sind vor allem für die radikalische Stufe des Wursterschen Rots (II) mehrere Darstellungsvorschriften²⁾ ausgearbeitet worden, während die vollchinoide Stufe des *N,N*-Dimethyl-*p*-benzoquinon-diimoniumsalzes (III) bisher nur einmal, nämlich von R. Willstätter und J. Piccard¹⁾, beschrieben ist. Nach diesen Autoren soll das Di-nitrat von III durch Oxydation des salpetersauren *p*-Amino-dimethylanilins mit Stickoxyden in Methanol bei -40° entstehen.



Wir haben, trotz mehrfacher Versuche, nach dieser Vorschrift nicht die gewünschte Verbindung III, sondern lediglich geringe Mengen des stabilen *p*-Dimethylamino-benzol-diazoniumsalzes (als Perchlorat) isolieren können.

Auch die Abwandlung der Reaktionsbedingungen und der Oxydationsmittel (z. B. Chlor, Brom, Chlortetroxyd) führte nicht zum Erfolg. Schließlich fanden wir einen sehr einfachen Weg zur Synthese von III:

Trägt man das schwarzgrüne Perchlorat des Wursterschen Rots in perchlorsäurehaltigen Eisessig ein, so entfärbt es sich bald zu einem hellen Niederschlag, der das in Eisessig unlösliche III-Di-perchlorat darstellt, während in der Lösung *p*-Amino-dimethylanilin nachweisbar ist. Dieser Vorgang ist folgendermaßen zu verstehen:

*) Aus der Dissertat., Marburg 1955.

) Vergl. Referat des Vortrages auf der Chemiedozententagung Erlangen, Angew. Chem. **66, 333 [1954].

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1473 [1904].

²⁾ a) C. Wurster u. R. Sendtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1803 [1879]; b) C. Wurster, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2071 [1879]; c) L. Michaelis u. S. Granick, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1747 [1943]; d) R. F. Milligan, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2775 [1950].

³⁾ Es ist nur eine mesomere Grenzstruktur aufgeführt.

In der sehr stark sauren Lösung addiert das Ion des Wursterschen Rots ein Proton. Damit verliert es nicht nur seine Farbe, sondern infolge der aufgehobenen Mesomerie-Möglichkeiten die Ursache seiner besonderen Stabilität. Durch Disproportionierung zweier Moleküle in die benzoide und die voll-chinoide Form I bzw. III wird der nunmehr stabilere Zustand erreicht.

Die Schwerlöslichkeit von III- und die Leichtlöslichkeit von I-Di-perchlorat in Eisessig ermöglichen, das erstere in 93 % d.Th. zu isolieren.

Damit ist ein weiterer Syntheseweg eröffnet, der zudem zu einem reineren und länger haltbaren Produkt führt:

Zu einer Lösung von überschüssiger Chromsäure in Eisessig-Perchlorsäure tropft man eine Eisessiglösung von *p*-Amino-dimethylanilin. Das rein weiße III-Di-perchlorat fällt dabei in 65–90-proz. Ausbeute an. Es enthält zwei Äquivalente Perchlorat und auf Grund seines Oxydationswertes 93–97 % der chinoiden Stufe.

Zinn(II)-chlorid reduziert wieder zu *p*-Amino-dimethylanilin. Bei der Wasserdampfdistillation geht Chinon über.

Eine nachträgliche Reinigung des Salzes ist nicht möglich, da es sich in allen Lösungsmitteln fast augenblicklich zersetzt; lediglich in wasserfreiem Acetonitril ist es über einige Minuten haltbar. Auch in absol. Methanol zersetzt es sich sofort. Die Lösung enthält – jodometrisch und gegen Titantrichlorid – nur noch 0.5 statt theoretisch 2 Oxydationsäquivalente. Formaldehyd, der nach Willstätter und Piccard insbesondere in salzsaurer Lösung durch oxydative Entmethylierung entstehen soll, konnte nicht nachgewiesen werden, lediglich 5 % d.Th. an Ameisensäure-methylester, der ebenso durch Oxydation des Methanols entstanden sein kann. Bei der Zersetzung des Diimoniumsalzes bildet sich stets etwas Wursters Rot. Dieses entsteht quantitativ, wenn man das feste Salz in eine wäßrig methanolische Lösung von salzsaurem *p*-Amino-dimethylanilin einträgt.

Das oben beschriebene Verhalten dieses chinoiden Salzes macht verständlich, daß es unter den Willstätterschen Bedingungen nicht zu erhalten ist. Spätere Autoren⁴⁾ haben für Reaktionen deshalb stets nur Lösungen von *p*-Amino-dimethylanilin verwendet, denen 2 Oxydationsäquivalente Brom zugesetzt wurden. Wie nunmehr ersichtlich, kann diesen Versuchen keine Beweiskraft zukommen. Mit kristallisiertem *N,N*-Dimethyl-*p*-benzochinon-diimonium-di-perchlorat lassen sich dagegen nicht nur Indoanilinfarbstoffe glatt darstellen, sondern auch Aussagen über deren Bildungsweise machen⁵⁾.

Beschreibung der Versuche

Disproportionierung von Wursters Rot: 6.5 ccm 70-proz. Perchlorsäure werden langsam unter Kühlen und Rühren zu 19 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Essigsäure gegeben; zu der kalten Lösung gibt man unter kräftigem Rühren 1.5 g trockenes und fein pulverisiertes Wursters Rot, bis nach etwa 1.5 Stdn. die ganze Substanz weiß geworden ist. Ein großer Überschuß von Perchlorsäure ist nötig, damit die Reaktion schnell genug verläuft. Dann wird das Reaktionsprodukt wie beim nachfolgenden Ver-

⁴⁾ A. G. Tull, Brit. J. Photogr. 86 B, 115 [1939]; C. 1939 I, 3837.

⁵⁾ S. Hünig u. W. Daum, demnächst in Liebigs Ann. Chem.

such isoliert. Die Ausbeute an Chinon-diimonium-di-perchlorat beträgt 0.99 g (93% d. Th.). Oxydationswert jodometrisch 93.5%, mit Titantrichlorid 96%.

Im Filtrat, welches nur schwach gefärbt ist, kann *p*-Amino-dimethylanilin nachgewiesen werden. Nach Verdünnen mit soviel Wasser und Methanol, daß ungefähr eine Konzentration von 80 Tln. Methanol, 16 Tln. Wasser und 4 Tln. Essigsäure erhalten wird, ergibt der Zusatz einer geringen Menge Brom augenblicklich eine rote Lösung, welche zwischen 480 und 600 m μ mit dem Absorptionsspektrum von Wursters Rot^{2e}) übereinstimmt.

Darstellung von III-Di-perchlorat: 3.0 g *p*-Amino-dimethylanilin-dihydrochlorid werden in die freie Base übergeführt; diese wird in Äther aufgenommen und mit Kaliumhydroxyd getrocknet; der Äther wird vollständig weggedampft und die freie Base in 10 ccm Eisessig gelöst. Zu 65 ccm Eisessig und 55 ccm dest. Acetanhydrid wird langsam unter Rühren und guter Kühlung 18 ccm 70-proz. Perchlorsäure gegeben und nach Zusatz von 3.5 g getrockneten und feinst pulverisierten Natriumdichromates die Lösung des Amins unter gutem Rühren eingetropft, so daß etwa 2 Tropfen/Sek. einfallen und die Lösung sich deutlich erwärmt. Wenn $\frac{2}{3}$ der Aminlösung umgesetzt sind, wird der Rest mit 10 ccm Eisessig verdünnt und weiter zugetropft. Der feinkristalline Niederschlag wird von der grünen Lösung abgesaugt, mit absol. Eisessig gewaschen, bis die Substanz farblos ist, und anschließend mit reinem, säurefreiem und trockenem Methylenchlorid der Eisessig ausgewaschen und endlich über Natriumhydroxyd i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten an Chinon-diimoniumsalz schwanken bei diesem Verfahren zwischen 65 und 90% d. Theorie.

Perchloratbest.: 1 g Kaliumacetat wird in 30 ccm absol. Alkohol gelöst, das abgewogene Chinon-diimoniumsalz zugegeben und kurze Zeit erhitzt. Kaliumperchlorat fällt aus und wird abgesaugt, mit absol. Äthanol gewaschen und bei 130° getrocknet.

Einwaage:	579.1 mg	536.4 mg	538.9 mg	Substanz
geben:	479.5 mg	442.3 mg	440.9 mg	Kaliumperchlorat
	$C_8H_{12}N_2(ClO_4)_2$	(335.1)	Ber. ClO_4 59.13	Gef. ClO_4 59.4 59.2 58.7

Ferner wurde Chinon-diimoniumsalz mit Zinn(II)-chlorid in Methanol wieder zu *p*-Amino-dimethylanilin reduziert, dieses benzoiliert und durch Schmp. und Misch-Schmp. von 230.5° als *N*-Benzoyl-*p*-amino-dimethylanilin identifiziert.

Bestimmung des Oxydationswertes: Zur Bestimmung des Oxydationswertes der chinoiden Substanz wird wie folgt verfahren: 30 ccm mit Kohlensäure gesättigtes Methanol und 40 ccm 10-proz. Perchlorsäure werden mit Eis gekühlt. Dann werden 30 ccm 20-proz. Kaliumjodidlösung, die zu bestimmende Substanz (ca. 200 bis 400 mg) fest und etwas Stärkelösung als Indikator zugesetzt und das langsam freiwerdende Jod mit $n/_{10}$ Thiosulfat unter Verwendung eines Magnetrührers titriert. Der Umschlag ist scharf.

Einwaage:	374.2 mg	342.6 mg	Substanz
Verbrauch:	21.5 ccm	19.6 ccm	$n/_{10}$ Thiosulfat
entspr.:	360.0 mg	328.0 mg	chinoider Substanz
d. s.	1.92	1.92	Oxydationsäquivalente
oder	96%	96%	an Oxydationswert

Zur Bestimmung des Oxydationswertes mit Titan(III)-chlorid muß wie folgt verfahren werden:

Einige ccm $n/_{10}$ $TiCl_3$ werden, mit Wasser auf das Dreifache verdünnt, vorgelegt, die feste zu bestimmende Substanz zugegeben und mit einem Magnetrührer durchgemischt, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann wird überschüss. Eisen(III)-Salzlösung und etwas Ammoniumrhodanid als Indikator zugesetzt und mit Titantrichlorid zurücktitriert. Die Werte liegen etwas höher als die jodometrisch ermittelten. Für ein jodometrisch zu 93.5% bestimmtes Präparat wird erhalten:

Einwaage:	195.2 mg	221.4 mg	Substanz
Verbrauch:	11.2 ccm	12.78 ccm	$n/_{10}$ $TiCl_3$
entspr.:	187.5 mg	214.0 mg	chinoider Substanz
d. s.	1.92	1.93	Oxydationsäquivalente
oder	96%	96.5%	an Oxydationswert

Darstellung von Naphtholblau: Zu einer Lösung von 1 g α -Naphthol (0.0069 Mol) in 50 ccm 0.5% NaOH + 10 ccm Acetonitril läßt man unter gutem Rühren eine Suspension von 290 mg Chinon-diimoniumsalz (0.00087 Mol) in 15 ccm Acetonitril zutropfen. Nach wenigen Minuten scheiden sich grüne Kristalle ab. Diese werden abgesaugt, erst mit stark verdünnter Natronlauge und wenig Acetonitril (5:1) und dann mit Wasser und wenig Acetonitril (5:1) gewaschen, Ausb. 142 mg Naphtholblau (theoretisch 120 mg) vom Schmp. 151°.

In dieser Versuchsanordnung wirkt die Hälfte vom Chinon-diimoniumsalz als Oxydationsmittel. Die über 100-proz. Ausbeute beruht auf einer Oxydation von entstehendem *p*-Amino-dimethylanilin durch Luftsauerstoff.

Der Farbstoff wird zur weiteren Reinigung an Aluminiumoxyd von Woelm (neutral, Akt.-Stufe I) aus Benzol + Essigester (6:4) chromatographiert und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zweimal aus Methyleyclohexan umkristallisiert. Schmp. 164° (Lit. 163–164°⁶⁾).

176. Helmut Zinner und Herbert Herbig: Benzazole, II. Mitteil.¹⁾: Das chemische Verhalten des 5.7-Dinitro-benzoxazolons gegen Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Rostock]

(Eingegangen am 25. April 1955)

Das 5.7-Dinitro-benzoxazon bildet mit Diazomethan das 3-Methyl-, mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid das 3-Acetyl-5.7-dinitro-benzoxazon. Bei der Reaktion mit Benzoylchlorid und mit Sulfonsäurechloriden wird der Heteroring des Dinitro-benzoxazolons aufgespalten, man gewinnt dabei das 2-Benzamino- bzw. die 2-Sulfamino-4.6-dinitro-phenole.

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde berichtet, daß beim Benzoxazon von den beiden diskutierten Tautomeren nur die Lactam-Form bei chemischen Reaktionen in Erscheinung tritt. Um festzustellen, ob die Verhältnisse im Heteroring durch Substituenten im Benzolring verändert werden, untersuchten wir das chemische Verhalten des 5.7-Dinitro-benzoxazolons (I) gegen Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride.

Das 5.7-Dinitro-benzoxazon wurde schon von P. Grieb²⁾ durch Zusammenschmelzen von 2-Amino-4.6-dinitro-phenol mit Harnstoff dargestellt. Die Ausbeute an reiner Substanz ist bei diesem Verfahren nur gering. Deshalb versuchten wir, die Verbindung durch Kondensation des 2-Amino-4.6-dinitro-phenols mit Phosgen zu gewinnen. Hier eignete sich Pyridin nicht als Lösungsmittel wie bei der analogen Darstellung des unsubstituierten Benzoxazolons; denn in Pyridin tritt eine starke Verharzung ein, und es gelingt nicht, die gewünschte Substanz zu isolieren. Die Kondensation verläuft jedoch sehr gut (mit 75-proz. Ausbeute) in Eisessig.

Im 5.7-Dinitro-benzoxazon haben die beiden Nitrogruppen im Benzolkern einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität des Heterorings. Während

⁶⁾ G. Heller, Liebigs Ann. Chem. **392**, 16 [1912].

¹⁾ I. Mitteil.: H. Zinner u. H. Herbig, Chem. Ber. **88**, 693 [1955].

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **5**, 1 [1872].