

HANS-JOACHIM TEUBER und MAGDALENA HASSELBACH

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XIX¹⁾

**Chinone aus aromatischen Aminen, insbesondere
Benzochinone aus Anilinderivaten**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 23. August 1958)

Derivate des Anilins mit mindestens zwei an Kohlenstoff gebundenen Substituenten (Alkyl- oder Alkoxygruppen) und einer freien *p*- oder *o*-Stellung werden in z. Tl. hoher Ausbeute zu den entsprechenden Benzochinonen oxydiert. Die Substituenten verhindern die Weiterreaktion des zunächst gebildeten Chinonimins oder Chinons mit noch unumgesetztem Ausgangsamin. — Die Bildung von Benzochinonen aus Benzolderivaten mit primärer Aminogruppe wird in Abhängigkeit von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten untersucht. Methoxygruppen in *p*- oder *m*-Stellung zur Aminogruppe können gespalten, ferner auch *p*-ständige Alkylgruppen eliminiert werden.

Die Untersuchung primärer aromatischer Amine hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Kalium-nitrosodisulfonat²⁾ hatte ergeben, daß regelmäßig chinoide Ver-

p-Benzochinone aus Anilinderivaten

Ausgangsamin	Chinon	Ausb. in % d.Th.
<i>Disubstituierte Aniline</i>		
2,6-Dimethyl-anilin (Ia)	2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (Va)	82
3,5-Dimethyl-anilin (IIa)	2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (Va)	~ 5
6-Methoxy-2-methyl-anilin (Ib)	6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (Vb)	96
5-Methoxy-3-methyl-anilin (IIb)	6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (Vb)	~ 2
2,5-Dimethyl-anilin (IIIa)	2,5-Dimethyl-benzochinon-(1,4)	~ 1
5-Methoxy-2-methyl-anilin (IIIc)	5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VIII)	~ 37
2-Methoxy-5-methyl-anilin (IIIb)	5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VIII)	76
5-Äthoxy-2-methyl-anilin (III d)	5-Äthoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VII)	93
2-Äthoxy-5-methyl-anilin (IIIe)	5-Äthoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VII)	86
2,5-Dimethoxy-anilin (IIIf)	2,5-Dimethoxy-benzochinon-(1,4)	88
<i>Trisubstituierte Aniline</i>		
2,3,6-Trimethoxy-anilin (XIIa)	2,3,6-Trimethoxy-benzochinon-(1,4) (XV a)	87
3,6-Dimethoxy-2-methyl-anilin (XIIb)	3,6-Dimethoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (XVb)	85
4-Methoxy-2,6-dimethyl-anilin (XIIIb)	2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (Va)	75
6-Methoxy-2,4-dimethyl-anilin (XIIIc)	6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (Vb)	49
3-Methoxy-2,5-dimethyl-anilin (XIV)	3-Amino-2,5-dimethyl-benzochinon-(1,4) (XVI)	~ 8
Mesidin (XIIIa)	Nitroso-mesitylen	95

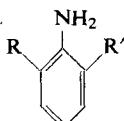
¹⁾ XVIII. Mitteil.: H.-J. TEUBER, Angew. Chem. **70**, 607 [1958]; XVII. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. THALER, Chem. Ber. **92**, 667 [1959], vorstehend.

²⁾ VII. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. **87**, 1841 [1954]; vgl. auch die XVIII. Mitteil.¹⁾.

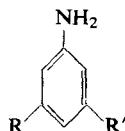
bindungen gebildet werden, sofern kein Substituent II. Ordnung vorhanden ist. Aus Anilin entstehen zwei isomere braune Verbindungen $C_{18}H_{15}N_3O$, in denen drei Aminomoleküle dehydrierend verknüpft sind. Toluidine oder andere Monosubstitutionsprodukte des Anilins liefern rote Chinonanile, in denen nur zwei Einheiten der Base oxydativ vereinigt sind. Erhöht man die Zahl der Substituenten im Ausgangsamin auf zwei oder drei, so entstehen, wie in der vorliegenden Untersuchung gezeigt wird, unter der Voraussetzung einer freien *p*- oder *o*-Stellung zur Aminogruppe oder der Gegenwart eines abspaltbaren Substituenten monomere Oxydationsprodukte. Die durch die Einführung eines Sauerstoffatoms zunächst gebildeten *p*- oder *o*-Benzochinonimine werden, von Ausnahmen abgesehen, zu den entsprechenden Benzochinonen hydrolysiert. Die Tabelle gibt Auskunft über die dargestellten *p*-Chinone.

DISUBSTITUIERTE ANILINE

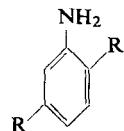
An Derivaten des Anilins mit zwei Substituenten in *o*- oder *m*-Stellung zur Aminogruppe wurden Verbindungen des Typus I—IV umgesetzt.



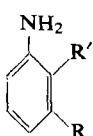
Ia: R = R' = CH₃
Ib: R = CH₃,
R' = OCH₃



IIa: R = R' = CH₃
IIb: R = CH₃, R' = OCH₃
IIc: R = R' = OCH₃



IIIa: R = R' = CH₃
IIIb: R = CH₃, R' = OCH₃
IIIc: R = OCH₃, R' = CH₃
IIId: R = OC₂H₅, R' = CH₃
IIIe: R = CH₃, R' = OC₂H₅
IIIf: R = R' = OCH₃



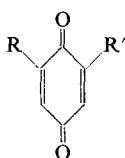
IVa: R = R' = CH₃; IVb: R = R' = OCH₃

Ähnlich wie in der Phenolreihe³⁾ wird ein Sauerstoffatom immer dann leichter in die *p*-Stellung eingeführt, wenn außer der *p*-Stellung auch die beiden *m*-Stellungen unsubstituiert sind (Typus I)⁴⁾. Aus Aminen des Typus II mit blockierten *m*-Stellungen wird nur wenig Chinon erhalten; es entstehen überwiegend — durch Weiterreaktion des Chinons oder von Vorstufen desselben mit noch unumgesetztem Ausgangsamin — rote oder braune Oxydationsprodukte. Bei diesen handelt es sich um Anilinochinone sowie Chinonanile, bisweilen wohl auch um Azoverbindungen. Aus 2,6-Dimethylanilin (Ia) erhält man in 82-proz. Ausbeute *m*-Xylochinon (Va), das aus 3,5-Dimethylanilin (IIa) nur zu etwa 5% entsteht. Nebenprodukt bei der Umsetzung des *vic.* *m*-Xylidins ist das entsprechende Nitrosoxol (VI).

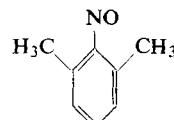
³⁾ II. Mitteil.: H.-J. TEUBER und W. RAU, Chem. Ber. 86, 1036 [1953].

⁴⁾ Das Verhalten erinnert bis zum gewissen Grade an dasjenige substituierter Benzochinone z. B. bei der Oximierung: F. KEHRMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 217 [1894]; R. NIETZKI und J. SCHNEIDER, ebenda 27, 1431 [1894].

Bereits L. HORNER und K. STURM⁵⁾ hatten in nichtstöchiometrischer Reaktion 2,6-Dimethyl-anilin mit Kalium-nitrosodisulfonat oxydiert und außer 6% Nitrosoxylol 65% gelbe Nadeln vom Schmp. 65–72° isoliert, die noch stickstoffhaltig waren und als ein Gemisch von 40% *m*-Xylochinon (V a) und 25% *m*-Xylochinon-imin-(I) angesehen wurden (Analyse). Die Zerlegung in die Komponenten gelang den Autoren nicht. Wir konnten entsprechend der



V a: R = R' = CH₃
V b: R = CH₃, R' = OCH₃



VI

hohen Ausbeute an Chinon kein Chinonimin isolieren. Das Chinonimin ist nach unseren Erfahrungen sehr unbeständig, so daß wir dessen Auftreten neben der isomeren Nitrosoverbindung für wenig wahrscheinlich halten.

Außer den Xylidinen des Typus I und II haben wir die entsprechenden Methoxy-methyl-aniline (Ib, IIb) umgesetzt, die 96% bzw. nur etwa 2% 6-Methoxy-2-methyl-benzochinon (Vb) ergaben. Die hohe Ausbeute an Chinon im Falle Ia und Ib beruht zweifellos darauf, daß die Einführung des Sauerstoffs in die *p*-Stellung zur Aminogruppe durch keine *m*-ständigen Substituenten beeinträchtigt ist und daß außerdem Folgereaktionen mit noch unumgesetztem Ausgangsamin durch die der Aminogruppe benachbarten Substituenten gehemmt werden⁶⁾. Es sind hier wenigstens zwei Ursachen vorhanden, die bewirken, daß das Chinon schneller gebildet wird, als es mit noch unverbrauchtem Amin reagiert.

Bei besetzten *m*-Stellungen entsteht das entsprechende *p*- oder *o*-Chinon (bzw. Chinonimin) vergleichsweise so langsam, daß es von noch vorhandenem Amin abgefangen wird. Drei Möglichkeiten stehen für diese Reaktion zur Verfügung: 1.4-Addition der Aminogruppe und anschließende Dehydrierung, Kondensation unter Wasseraustritt zu einem Chinonanil, ferner die oxydative Kupplung der Chinonimin-Zwischenstufe mit der *p*-Stellung des Amins unter Bildung von Indanilen⁷⁾. Auf die Frage, welche dieser Möglichkeiten in Abhängigkeit vom Substituenteneinfluß, *pH*-Wert und Lösungsmittel jeweils bevorzugt wird, soll an anderer Stelle eingegangen werden. Hier sei nur erwähnt, daß im Falle des 5-Methoxy-3-methyl-anilins (IIb) rote und braune Di- und Trimere isoliert werden, die ihre Entstehung einer der vorgenannten Reaktionen verdanken.

5) Chem. Ber. **88**, 329 [1955].

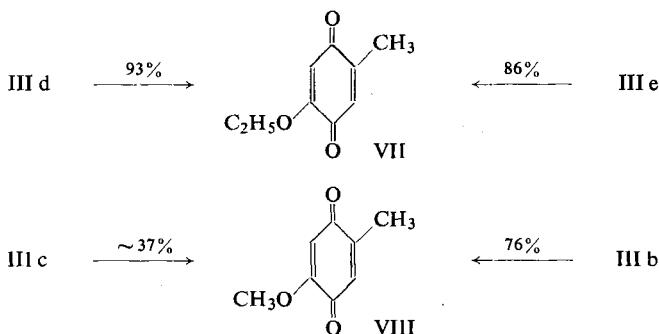
6) Denn unsubstituiertes Anilin wird an 2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (V a) angelagert⁵⁾, desgleichen an 2,5-Dimethyl-benzochinon-(1,4): L. PFLUG, Liebigs Ann. Chem. **255**, 171 [1889]; O. SUCHANEK, J. prakt. Chem. **90**, 467 [1914]; vgl. hingegen H. und W. SUIDA, Liebigs Ann. Chem. **416**, 113 [1918]. — Zur Behinderung der 1,4-Addition an Chinone durch Methylgruppen siehe L. F. und M. FIESER, Organic Chemistry, 2. Aufl. S. 762, D. C. Heath & Comp., Boston 1950.

7) Vgl. die Kupplung mit Phenolen: J. EGgers und H. FRIESER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 372 [1956]; J. EGgers, ebenda **60**, 987 [1956]; L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 583, 592 [1957]; S. HÜNING und P. RICHTERS, Liebigs Ann. Chem. **612**, 272 [1958].

In acetatgepufferter Lösung liefert II b mit 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat braune, in konz. Schwefelsäure violettrot lösliche Nadeln eines Trimeren (Mol.-Gewichtsbestimmung; die Analysen entsprechen der Zusammensetzung $C_{23}H_{24}N_2O_{3.5}$) mit nur zwei Methoxygruppen und Absorptionsmaxima bei 217, 274 und 396 m μ (in Methanol). Schwach sauer gepuffert, geht II b in die beiden roten Verbindungen $C_{16}H_{17}NO_4$ und $C_{24}H_{26}N_2O_4$ über, von denen die zweite durch oxydative Kupplung der ersten mit dem Ausgangsamin II b zustande kommt. Diese Stoffe absorbieren maximal bei 281, 331 und 525 m μ bzw. bei 282, 370 und 510 m μ , wobei die Extinktionen auffallend niedrig sind (sterische Mesomeriebehinderung).

Aus 3,5-Dimethoxy-anilin (IIc) wurde kein 2,6-Dimethoxy-chinon, sondern ein brauner, schwer löslicher Stoff isoliert. Auch 2,3-Dimethyl-anilin (IVa) ergibt ein braunes, kristallines Produkt, das nicht mit dem erwarteten 2,3-Dimethyl-benzochinon-(1,4) identisch ist. 2,3-Dimethoxy-anilin (IVb) liefert ebenfalls kein p-Chinon, jedenfalls nicht aus acetatgepufferter Lösung. Die isolierte dunkle Verbindung, die sich in organischen Mitteln braunrot löst, soll noch näher untersucht werden.

2,5-Disubstituierte Aniline (III, a–f) gehen in p-Chinone über. Die Ausbeuten im Falle des 5-Äthoxy-2-methyl- und des 2-Äthoxy-5-methyl-anilins (III d und e)^{7a)} betragen 93% bzw. 86% d. Th. an VII:



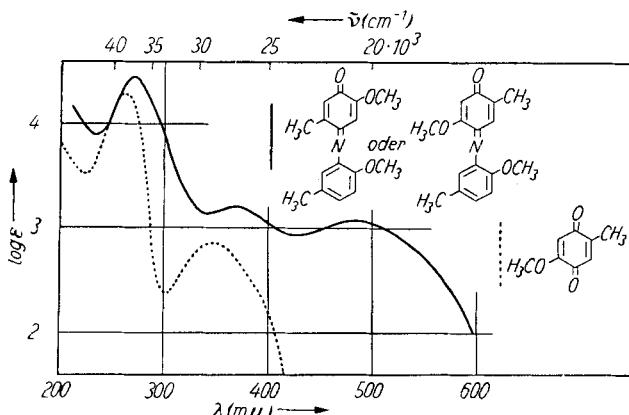
Wird der Äthoxyrest durch eine Methoxygruppe ersetzt (III c und b), so liegen die Ausbeuten tiefer (37% bzw. 76% VIII). Bei zwei Methoxygruppen im Kern (III f) entsteht das zugehörige Chinon, 2,5-Dimethoxy-benzochinon-(1,4), zu 88%. Die gelb-grüne Verbindung wurde u. a. durch die Überführung in das Diacetyl derivat des entsprechenden Hydrochinons gekennzeichnet.

2,5-Dimethyl-anilin (III a) reagiert nur mangelhaft zum entsprechenden Chinon. Hauptsächlich entsteht ein rotes, chinonanilartiges Produkt, das bisher nicht kristallin erhalten wurde. Auch in den anderen Fällen werden rote Begleitsubstanzen gebildet, die gewöhnlich in kaltem Äther löslich sind, und so von den gelben, schwerer löslichen Chinonen abgetrennt werden können.

Der rote Stoff aus 2-Methoxy-5-methyl-anilin (III b) wurde in kristalliner Form gewonnen. Die noch etwas p-chinon-haltige, in konz. Schwefelsäure violettrot lösliche Verbindung, $C_{16}H_{17}NO_3$, dürfte die Konstitution IX oder X besitzen. Der Chinon-

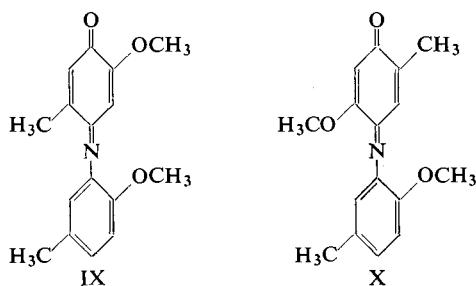
^{7a)} Zur Darstellung des unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschriebenen Amins III d vgl. den experimentellen Teil.

anil-Charakter wird durch das Absorptionsspektrum (Abbild. 1) bestätigt. Da 2,5-Dimethyl- und 2,5-Dimethoxy-phenol zu mehr als 90% die entsprechenden *p*-Chinone bilden³⁾, ist eine *o*-chinoide Struktur unwahrscheinlich, wegen der Ausbeute von nur



Abbild. 1. Absorptionsspektren (in Methanol) des roten Oxydationsprodukts $C_{16}H_{17}NO_3$ (IX oder X) aus 2-Methoxy-5-methyl-anilin (III b) (—) und von 5-Methoxy-2-methylbenzochinon-(1,4) (VIII) (····). Der rote Stoff (IX, X) enthält noch etwas VIII

11% im vorliegenden Fall jedoch nicht ausgeschlossen. Das UV-Spektrum gibt hierüber keine Auskunft, da *o*-Chinonanile als Vergleichssubstanzen fehlen. Vorläufige Beobachtungen deuten darauf hin, daß sich substituierte *o*- und *p*-Chinonanile spektroskopisch nicht stark unterscheiden.



Die Analysen des roten Stoffs stimmen eher auf die Formel $C_{15}H_{17}NO_3$ als auf die für die angenommene Konstitution IX bzw. X berechnete, $C_{16}H_{17}NO_3$. Der zu niedrige Kohlenstoffgehalt kommt jedoch durch eine Beimengung von etwas Methoxy-toluchinon (VIII) zustande, die selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht beseitigt werden konnte. Die Gegenwart von VIII folgt, abgesehen vom UV-Spektrum (Abbild. 1), aus den Analysen des lufttrockenen und getrockneten Stoffs. Aus letzterem ist ein Teil von VIII heraussublimiert, wodurch der C-Wert steigt. Da zwei Methoxygruppen vorhanden sind, würde eine C_{15} -Formel den Verlust einer C-Methylgruppe bedeuten. Bei der Säurehydrolyse wurde jedoch ausschließlich das Chinon VIII und kein Methoxychinon isoliert. Eine C-Methyl-Bestimmung ergab 8% statt 11% CH₃; eine Monomethylverbindung würde nur 6% verlangen.

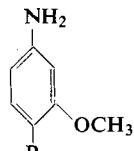
Die Annahme eines Mischkristalls (1:1) zwischen der Verbindung $C_{16}H_{17}NO_3$ und einem sauerstoffreicherem Anilinochinon, $C_{16}H_{17}NO_4$, würde zwar die CH-Analyse der getrockneten

Substanz befriedigen, stünde jedoch in Widerspruch zu den bereits erwähnten Beobachtungen, die auf die Gegenwart von etwas Chinon VIII hinweisen.

2.5-Dichlor-anilin reagiert nicht mit dem Fremyschen Radikal, ebensowenig das über Substituenten I. und II. Ordnung verfügende 4-Nitro-2-methoxy-anilin.

Über die aus *m,p-disubstituierten Anilinen* wie 4-Amino-veratrol (XIa) und 3-Methoxy-4-methyl-anilin (XIb) erhaltenen roten Chinonanile, $C_{15}H_{16}N_2O_4$ bzw. $C_{15}H_{16}N_2O_2$, wird an anderer Stelle berichtet. Da diese Stoffe in über 95-proz. Ausbeute anfallen, liefern XIa und XIb keine isolierbaren Chinone.

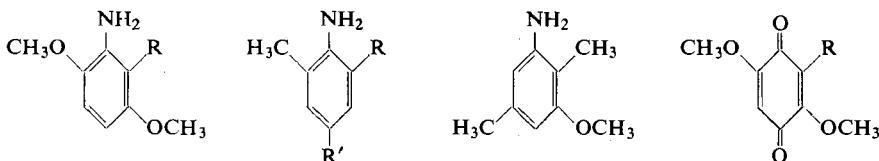
In diesen Fällen wird ähnlich wie beim 5-Methoxy-3-methyl-anilin (IIb) die Bildung von Chinonanilen gegenüber der bloßen Kupplung zu Anilinochinonen bevorzugt. Dies hat konstitutionelle Gründe und ist nicht in dem Maße vom p_H -Wert abhängig, wie dies von der Reaktion zwischen unsubstituiertem *p*-Benzochinon und Anilin her bekannt ist⁸⁾.



XIa: R = OCH₃
XIb: R = CH₃

TRISUBSTITUIERTE ANILINE

2.3.6-Trimethoxy-anilin (XIIa), über dessen Darstellung aus Vanillin der experimentelle Teil Auskunft gibt, geht mit Kalium-nitrosodisulfonat in 87-proz. Ausbeute in das orangefarbene 2.3.6-Trimethoxy-benzochinon-(1.4) (XVa) über, das sich in konz. Schwefelsäure tiefblau löst und von schwefriger Säure bei 20° nicht reduziert wird.



XIIa: R = OCH₃ XIIIa: R = R' = CH₃ XIV XVa: R = OCH₃
XIIb: R = CH₃ XIIIb: R = CH₃, R' = OCH₃ XVb: R = CH₃
 XIIIc: R = OCH₃, R' = CH₃

Dimethoxy-toluidin XIIb lässt 85% d. Th. gelbes Dimethoxy-toluchinon XVb entstehen, das erstmals von L. F. FIESER⁹⁾ aus 2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4) und Diacetylperoxyd dargestellt worden war.

Das Amin XIIb konnten wir aus 2.6-Dinitro-toluol durch partielle Reduktion zum nitrierten Tolylhdroxylamin, anschließende Bamberger-Umlagerung und Reduktion sowie Methylierung des mit Bleidioxyd erhaltenen Nitro-toluchinons gewinnen.

XVa absorbiert erwartungsgemäß bei höheren Wellenlängen als XVb (Abbild. 2), jedoch sind die Extinktionen niedriger, entsprechend der größeren Symmetrie (geringeres Übergangsmoment) von XVa verglichen mit XVb.

Sind die *p*- und *o*-Stellungen des Ausgangsamins blockiert, so werden verschiedene Reaktionen beobachtet je nach Art der Substituenten. Mesidin (XIIIa) wird zu 95%

8) Vgl. etwa Z. E. JOLLES, Chemistry of Carbon Compounds (E. H. RODD), Bd. III B, S. 700 und 724, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1956.

9) L. F. FIESER, Amer. Pat. Nr. 2398418 (16. April 1946); C. A. 40, 4082 [1946].

in Nitroso-mesitylen¹⁰⁾ übergeführt. Hier wird der Sauerstoff in ebenfalls stöchiometrischer Reaktion statt am aromatischen Kern am Stickstoff angegliedert.

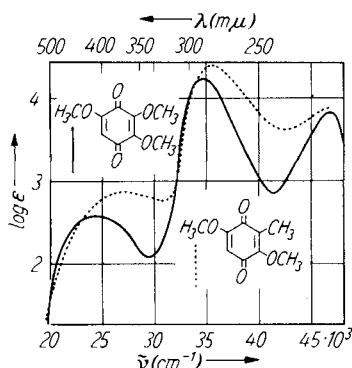


Abbildung 2. Absorptionsspektren
(in Methanol) von
2,3,6-Trimethoxy-benzochinon-(1,4)
(XVa) (—) und von
3,6-Dimethoxy-toluchinon
(XVb) (·····)

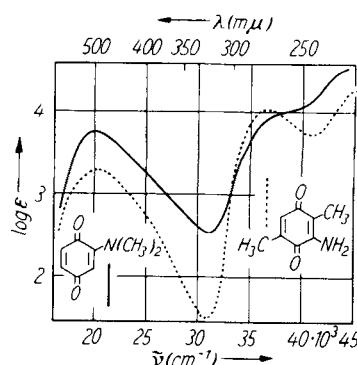


Abbildung 3. Absorptionsspektren
(in Methanol) von
2-Dimethylamino-benzochinon-(1,4)
(XVII) (—) und von
3-Amino-2,5-dimethyl-benzochinon-(1,4)
(XVI) (·····)

Daß diese Umsetzung nicht besonders „leicht“ vorstatten geht, kann u. a. daraus gefolgert werden, daß der bloße Ersatz einer *o*-ständigen Methyl- durch eine Methoxygruppe genügt, um statt der Oxydation am Stickstoff die *p*-ständige CH_3 -Gruppe zu eliminieren und gegen Sauerstoff auszutauschen. 6-Methoxy-2,4-dimethyl-anilin (XIIIc) bildet so das Chinon Vb, das mit dem aus 6-Methoxy-2-methyl-anilin (Ib) und Kalium-nitrosodisulfonat gewonnenen identisch ist. Da die Ausbeute nur 49% beträgt, dürften noch andere Reaktionen ablaufen; z. B. könnte durch Ätherspaltung das entsprechende *o*-Chinon entstehen, vielleicht auch die Amino- zur Nitrosogruppe oxydiert werden.

Wir haben es hier in unseren Untersuchungen mit dem ersten Fall zu tun, daß ein am aromatischen Ring befindlicher Alkylrest durch die Einwirkung des Fremyschen Radikals mit Sicherheit abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt wird, ähnlich wie dies von der Oxydation von *p*-Tolidinen mit Chromsäure her bekannt ist¹¹⁾.

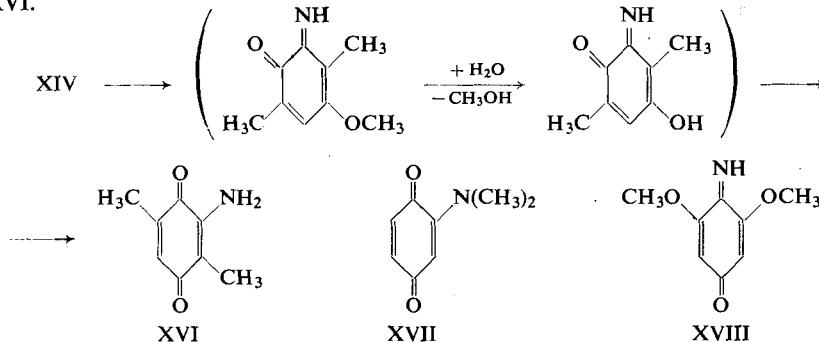
Bezüglich des Reaktionsverlaufs wird man anzunehmen haben, daß statt Imidodisulfonat³⁾, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, die entsprechende *N*-Methylverbindung, $\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, aus dem zwischendurch gebildeten, chinitrolartigen Substitutionsprodukt eliminiert wird. Dabei muß in XIIIc dem zur Aminogruppe *o*-ständigen Methoxylrest ein besonderer Einfluß zukommen, weil Mesidin nicht entmethyliert wird. Das zunächst gebildete Stickstoffradikal reagiert möglicherweise aus sterischen Gründen mit einem zweiten Fremyschen Radikal nicht am Stickstoff, sondern stabilisiert sich durch eine entsprechende Reaktion in *p*-Stellung.

¹⁰⁾ L. HORNER und K. STURM⁵⁾ erhalten bei der gleichen Reaktion nur 35% Nitroso-mesitylen.

¹¹⁾ E. NÖLTING und TH. BAUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1150 [1885]; TH. ZINCKE, W. SCHNEIDER und W. EMMERICH, Liebigs Ann. Chem. **328**, 314 [1903] (Wanderung einer *p*-ständigen Methylgruppe in die *m*-Stellung bei der Einwirkung von Salpetersäure).

Ersetzt man im Mesidin den *p*-ständigen Alkylrest durch eine Methoxygruppe, so wird die Ätherbindung gespalten¹²⁾. 4-Methoxy-2,6-dimethyl-anilin (XIII b) geht zu 75% in 2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (Va) über; außerdem entsteht ein rotes Nebenprodukt. Bei der Oxydation wird eine intensiv blaue Zwischenstufe durchlaufen, ehe der übliche Farbumschlag nach Rot eintritt.

Im Falle des Amins XIV, das über eine freie *p*- und *o*-Stellung verfügt, wird (ähnlich wie in XIIIc die Oxydation am Stickstoff) die Einführung des Sauerstoffs in die von einer Methoxygruppe flankierte *p*-Stellung anscheinend gestört; denn in XIV reagiert die freie *o*-Stellung. Man erhält das dunkelrote, methoxylfreie Aminochinon XVI.



Die Ausbeute an XVI beträgt nur etwa 10% d. Th., so daß andere Reaktionen, z. B. in *p*-Stellung, nicht ausgeschlossen sind. Der Verbleib des Stickstoffatoms im Chinon beweist, daß die Zwischenstufe eines Chinonimins durchlaufen wird. Diese stabilisiert sich, statt zu hydrolyseren, zum Amino-*p*-chinon.

Zur Bestätigung der Konstitution XVI haben wir aus *m*-Dimethylamino-phenol mit Kalium-nitrosodisulfonat das bislang nicht bekannte, zu XVI isomere und ebenfalls dunkelrote Aminochinon XVII dargestellt, das durch ein ähnliches Absorptionspektrum gekennzeichnet ist (Abbild. 3). Bezüglich der Lage der Absorptionsmaxima sind die beiden Methylgruppen am Stickstoff den am chinoiden Ring befindlichen nahezu gleichwertig; denn die erste Bande liegt bei 492 bzw. 495 m μ .

Das Amin XIV ist ein Beispiel dafür, daß außer *p*-ständigen Methoxygruppen auch solche in *m*-Stellung vom Fremyschen Radikal eliminiert werden. Allerdings ist dies nur dann der Fall, wenn eine *o*-chinoide Zwischenstufe durchlaufen wird, in der sich die neue Sauerstofffunktion in *p*-Stellung zur Methoxygruppe befindet.

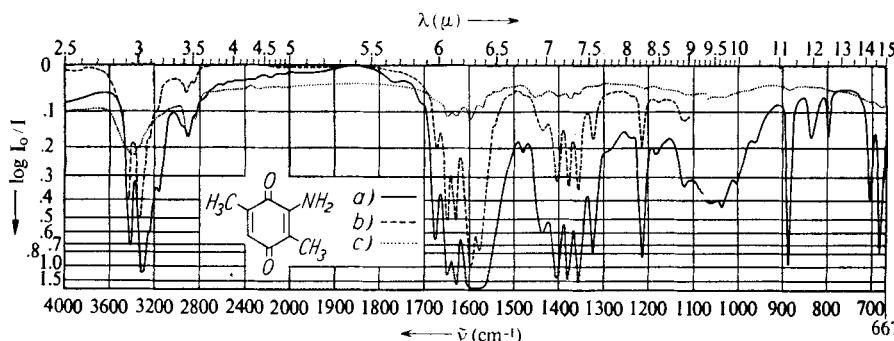
Über das aus 2,6-Dimethoxy-anilin gewonnene Chinonimin XVIII sowie über die Bildung von *o*-Chinonen und Chinonanilen aus aromatischen Aminen wird gesondert berichtet werden.

INFRAROTSPEKTREN DER AMINOCHINONE XVI UND XVII

Die Infrarotspektren der beiden Aminochinone (Abbild. 4 und 5) interessieren einerseits als Chinonspektren, andererseits im Hinblick auf die Kombination von

¹²⁾ Bezüglich der zahlreichen Analogien vgl. etwa L. A. WILES, Chem. Reviews **56**, 329 [1956]; J. CASON, Org. Reactions (R. ADAMS), Bd. IV, S. 305, John Wiley & Sons, New York 1948.

Chinoncarbonylen mit einer Aminogruppe unter Zwischenschaltung einer Vinylgruppierung nach Art ungesättigter β -Aminoketone oder vinyloger Säureamide.



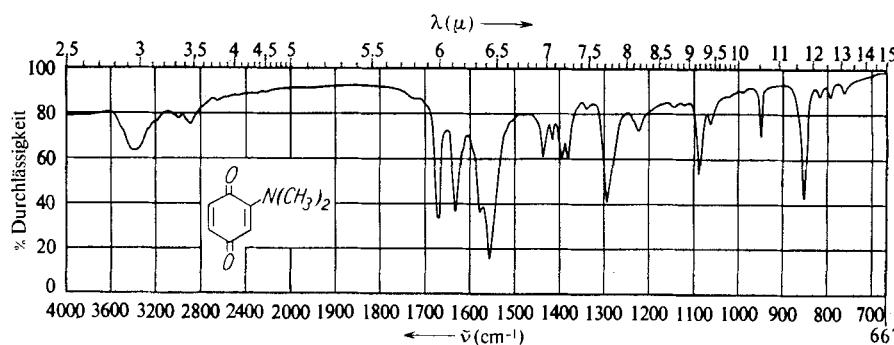
Abbild. 4. Infrarotspektrum von 3-Amino-2,5-dimethyl-benzochinon-(1,4) (XVI).

Kurve a): 1.5 mg XVI + 300 mg KBr.

Kurve b): 1/4 Tablette (Präparat der Kurve a)) 3 Tage an der Luft aufbewahrt, dann mit 300 mg KBr verdünnt (violette Tablette).

Kurve c): 1/4 Tablette (Präparat der Kurve a)) gepulvert, bei 20°/0.03 Torr 2 Tage über Diphosphorpentooxyd getrocknet, dann mit 300 mg KBr verdünnt: Fast farblose Tablette.

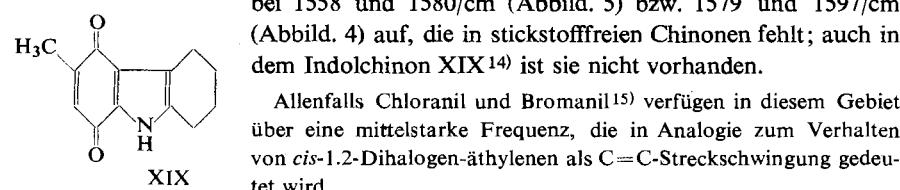
Über die Art der eingetretenen Umwandlung können wir noch keine Aussage machen.



Abbild. 5. Infrarotspektrum von 2-Dimethylamino-benzochinon-(1,4) (XVII) (fest, in KBr)

Ein Vergleich mit den Spektren stickstofffreier *p*- und *o*-Benzochinone¹³⁾ lässt deutliche Unterschiede erkennen. Außer zwei Frequenzen im Bereich von 1630–1680/cm (von denen die eine aufgesplittet sein kann; vgl. Abbild. 4) fällt eine starke Doppelbande

bei 1558 und 1580/cm (Abbildung. 5) bzw. 1579 und 1597/cm (Abbildung. 4) auf, die in stickstofffreien Chinonen fehlt; auch in dem Indolchinon XIX¹⁴⁾ ist sie nicht vorhanden.



Allenfalls Chloranil und Bromanil¹⁵⁾ verfügen in diesem Gebiet über eine mittelstarke Frequenz, die in Analogie zum Verhalten von *cis*-1,2-Dihalogen-äthylenen als C=C-Streckschwingung gedeutet wird.

¹³⁾ P. YATES, M. I. ARDAO und L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 650 [1956]; dort weitere Lit.-Angaben. W. OTTING und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 828 [1955].

¹⁴⁾ H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. **89**, 489 [1956].

¹⁵⁾ P. YATES, M. I. ARDAO und L. F. FIESER¹³⁾.

Während sich die Spektren der Aminochinone (Abbild. 4 und 5) von denjenigen anderer Chinone somit erheblich unterscheiden, ähneln sie den Spektren von Säureamiden (XVI) bzw. α,β -ungesättigten β -Aminoketonen (XVI und XVII). Nach N. H. CROMWELL und Mitarbb.¹⁶⁾ sind die Spektren der letztgenannten Stoffklasse, besonders wenn die Aminogruppe tertiär ist, durch eine intensive Absorption um 1550/cm gekennzeichnet, die uns auch bei XVII (Abbild. 5) begegnet und die nicht durch einen Chelatisierungseffekt bedingt ist¹⁷⁾. Beim Chinon XVI mit primärer Aminogruppe wird keine Bande im Gebiet von 1550/cm beobachtet¹⁸⁾, jedoch sind Frequenzen bei 1579 und 1597/cm vorhanden, von denen die eine als NH-Deformationsschwingung aufgefaßt werden kann. Uns scheint hier eine gewisse Analogie zu den Spektren von Säureamiden¹⁹⁾ gegeben zu sein. Auf die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen in XVI (intra- oder zwischenmolekular) deuten Lage, Zahl und Intensität²⁰⁾ der NH-Frequenzen im 3- μ -Gebiet hin (Abbild. 4).

Im übrigen Spektrum verraten sich die Methylgruppen von XVI durch ein Triplet bei 1350–1400/cm (Abbild. 4), das im Falle von XVII nach kürzeren Wellen verlagert ist. Die intensive Bande bei 1215/cm (Abbild. 4) ist möglicherweise einer C—N-Streckschwingung zuzuordnen. Die γ -Schwingungen bei 887 bzw. 853/cm (Abbild. 4 und 5) entsprechen der Gegenwart eines penta- bzw. 1,2,4-trisubstituierten Benzolringes, im vorliegenden Fall seinem chinoiden Äquivalent²¹⁾. Die N-Methylgruppen von XVII lassen sich in Abbild. 5 nicht diagnostizieren, da eine ausreichende Absorption bei 2800/cm fehlt²²⁾.

Es ist unsere Absicht, durch die Aufnahme von Lösungsspektren sowie an Hand eines größeren Materials das Studium der Aminochinone fortzusetzen.

Den FARBWERKEN HOECHST haben wir für die Überlassung zahlreicher, als Ausgangsmaterial benötigter Amine zu danken, den Herren Professor Dr. W. SIEDEL und Dr. P. HARTMANN für die Möglichkeit der Aufnahme von Infrarotspektren. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, haben die vorliegende Untersuchung durch die Bereitstellung eines Spektrographen erheblich gefördert.

¹⁶⁾ N. H. CROMWELL, F. A. MILLER, A. R. JOHNSON, R. L. FRANK und D. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3337 [1949]; vgl. auch B. WITKOP, ebenda **78**, 2873 [1956] (β -Aminocrotonäureester); W. v. PHILIPSBORN, H. MEYER, H. SCHMID und P. KARRER, Helv. chim. Acta **41**, 1257 [1958], dort S. 1265.

¹⁷⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang R. D. CAMPBELL und N. H. CROMWELL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3456 [1957].

¹⁸⁾ Ebenso wenig bei konjugiert ungesättigten β -Aminoketonen, falls die Aminogruppe sekundär ist¹⁶⁾.

¹⁹⁾ R. E. RICHARDS und H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1248; R. MECKE jr. und R. MECKE sen., Chem. Ber. **89**, 343 [1956]; A. GIERER, Z. Naturforsch. **8b**, 644, 654 [1953]; auch ist eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zum γ -Chinolon-Spektrum vorhanden: B. WITKOP, J. B. PATRICK und M. ROSENBLUM, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2641 [1951].

²⁰⁾ T. L. BROWN, Chem. Reviews **58**, 581 [1958].

²¹⁾ W. OTTING und G. STAIGER¹³⁾.

²²⁾ R. D. HILL und G. D. MEAKINS, J. chem. Soc. [London] **1958**, 760; J. T. BRAUNHOLTZ, E. A. V. EBSWORTH, F. G. MANN und N. SHEPPARD, ebenda **1958**, 2780.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²³⁾

2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (*Va*)

a) Aus 2.6-Dimethyl-anilin (*Ia*): 605 mg (5mMol) *Ia* wurden in 25 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat (10mMol + 10% Überschuß) in 50 ccm *m*/6 KH₂PO₄ + 100 ccm Wasser versetzt (Farbumschlag nach Gelbrot). Nach 5/4 Stdn. war das Oxydationsmittel verbraucht, worauf mehrmals mit insgesamt 120–150 ccm Chloroform extrahiert wurde. Die vereinigten Auszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei 40–50° eingedampft. Als Rückstand erhielt man 560 mg (82% d. Th.) bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 63–65° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 50–60°/15 Torr sublimiert, dann aus Äther durch Tieftemperatur-Kristallisation umgelöst und noch 2mal i. Vak. sublimiert. Schmp. 72–73°. Misch-Schmp. mit dem aus 5-Hydroxy-1.3-dimethyl-benzol³⁾ dargestellten 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) 73°.

C₈H₈O₂ (136.1) Ber. C 70.32 H 6.33 Gef. C 70.70 H 5.98

Bei der zweiten Sublimation ging gegen Ende etwas farblose, nicht deutlich krist. Substanz über, die sich bei 138° zersetzte (Lit.-Angabe⁵⁾ für 2-Nitroso-1.3-dimethyl-benzol (VI): 142°).

b) Aus 3.5-Dimethyl-anilin (*IIa*): 240 mg *IIa* (Sdp. 220–221°) in 20 ccm Aceton wurden mit der Lösung von 1.2 g Kalium-nitrosodisulfonat in 20 ccm *m*/6 NaH₂PO₄ + 40 ccm Wasser oxydiert (Farbumschlag nach Tiefrot). Die alsbald trübe Mischung schied beim Stehenlassen ein schwarzbraunes Pulver ab, nach 1 Stde. (0°) 200 mg vom Schmp. 87–91°.

Die Mutterlauge wurde mit insgesamt 40 ccm Chloroform extrahiert und der Auszug an der Luft eingedunstet, wodurch gelbe Nadeln (~ 5% d. Th.) vom Schmp. 71–72° erhalten wurden. Nach Umkristallisieren aus Äther schmolz *Va* bei 72–73°; Misch-Schmp. ebenso.

6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) (*Vb*)

a) Aus 6-Methoxy-2-methyl-anilin (*Ib*): 1.37 g *Ib* (10mMol), in 30 ccm Aceton gelöst, wurden durch Zusatz der Lösung von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 100 ccm *m*/6 NaH₂PO₄ + 150 ccm Wasser oxydiert (Farbumschlag nach Rot, später Rotgelb). Als bald kristallisierten gelbe Nadeln vom Schmp. 148–149°, nach 1 Stde. 250 mg. Durch Chloroformextraktion wurden weitere 1.21 g rotgelbe Nadeln vom Schmp. 136–137° (Zers.) isoliert; insgesamt 96% d. Th. *Vb*. Zur Analyse wurde 3 mal aus Benzin (80–110°) umkristallisiert. Schmp. 152° (Lit.²⁴⁾: 151°).

C₈H₈O₃ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.86 H 5.60

b) Aus 5-Methoxy-3-methyl-anilin (*IIb*): Aus *IIb* wurden etwa 2% d. Th. *Vb* isoliert (s. unten).

Oxydationsversuch mit 2.3-Dimethyl-anilin (*IVa*): 240 mg *IVa* (Sdp. 223°) wurden in 10 ccm Aceton gelöst und mit 1.2 g Kalium-nitrosodisulfonat in 30 ccm Wasser + 20 ccm *m*/6 KH₂PO₄ oxydiert (Farbumschlag nach Rot). Die rote Lösung wurde im Verlauf von 10 bis 15 Min. zunehmend violettblau. Nach 1½ Stdn. wurde sie mit Chloroform extrahiert, das nach Abdampfen i. Vak. und Anreiben des Rückstands mit trockenem Äther Prismen, Blättchen und Keile lieferte; in dünner Schicht hellbraun-gelb, in dickerer Schicht dunkel rotbraun; Schmp. 122–126° (Zers.).

Es gelang nicht, aus dem Oxydationsprodukt durch Vakuumsublimation oder Auskochen mit Äther das erwartete 2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4) zu isolieren.

2.3-Dimethoxy-anilin (*IVb*), als Hydrochlorid in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Acetatpuffer umgesetzt, ergab ein dunkles, violettblauiges Pulver, das sich in Aceton oder

²³⁾ Schmpp. unkorrigiert in Schwefelsäure.

²⁴⁾ Y. ASAHIWA und F. FUZIKAWA, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 163 [1934].

Methanol braunrot löste. Es fiel unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch aus, war jedoch noch nicht einheitlich.

Oxydationsversuch mit 3,5-Dimethoxy-anilin (IIc): 380 mg *IIc-Hydrochlorid*, in 20 ccm Wasser gelöst, wurden mit 1.2 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 20 ccm $m/6$ KH_2PO_4 + 50 ccm Wasser oxydiert. Die Lösung färbte sich sofort violettrot und wurde bald gelbbraun. Nach 1 Stde. wurde das ausgeschiedene, dunkelbraune Pulver abgesaugt und auf Ton getrocknet; Schmp. 186–188° (Zers.; schnelles Erhitzen); bei langsamem Erhitzen war der Stoff bis 240° nicht geschmolzen. Er konnte aus keinem der üblichen organischen Mittel umkristallisiert werden. Nur in Chloroform war er einigermaßen gut löslich. In Methanol, Äthanol und Aceton war er schwer bis sehr schwer löslich, in Benzol, Äther, Petroläther und Ligroin fast unlöslich.

2,5-Dimethyl-benzochinon-(1,4) aus 2,5-Dimethyl-anilin (IIIa): 240 mg *IIIa* (2mMol; Sdp. 213°) wurden in 12 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 1.2 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 30 ccm Wasser + 20 ccm $m/6$ NaH_2PO_4 versetzt (Farbumschlag nach Rot). Nach wenigen Minuten schied sich ein rotes Öl ab. Nach 10–12 Min. wurde mit Chloroform extrahiert. Dessen Abdampfrückstand, ein rotes Harz, konnte durch Anreiben mit Äther nicht zur Kristallisation gebracht werden, ebensowenig mit Benzol, Aceton oder Äthanol.

Der Kolben mit dem Oxydationsprodukt wurde 8 Stdn. an die Wasserstrahlpumpe angegeschlossen. Danach hatten sich am oberen Rand des Gefäßes gelbe Nadeln abgeschieden (~ 1%), die bei 124–125° schmolzen. Sie wurden nochmals sublimiert; Schmp. dann 125°; ebenso der Misch-Schmp. mit dem aus 2,5-Dimethyl-phenol dargestellten 2,5-Dimethyl-benzochinon-(1,4)³⁾.

5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VIII)

a) Aus 5-Methoxy-2-methyl-anilin (IIc): 1.37 g *IIc* wurden in 50 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 300 ccm Wasser + 100 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach 5/4 Stdn. wurde 5 mal mit 50 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Auszüge wurden i. Vak. auf 15 ccm eingeengt, dann in Eis/Kochsalzmischung abgekühlt. Dabei kristallisierten rote Blättchen und Prismen, die nach 1/2 Stde. abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen wurden. Hierbei ging die rote Komponente des isolierten Stoffes in Lösung, und es blieben 380 mg (25% d. Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 168° zurück. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 171° (Zers.). Misch-Schmp. mit dem aus *IIIb* gewonnenen 5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VIII) ebenso.

Jene Chloroform-Mutterlauge lieferte nach Eindampfen i. Vak. 620 mg dunkelrote Kristalle, die bei wiederholtem Waschen mit kaltem Äther bis auf 180 mg (11.8% d. Th.) gelbes Chinon in Lösung gingen. Die Gesamtausb. an Chinon betrug 37% d. Th.

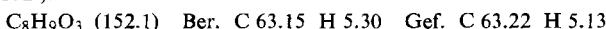
Die äther. Waschflüssigkeiten der 380 + 180 mg wurden vereinigt und unter verminderter Druck zur Trockne gebracht. Das so erhaltene rotschwarze Harz wurde auf Ton getrocknet (460 mg), gepulvert und in Benzol gelöst. Beim Chromatographieren an Aluminiumoxyd trat Zersetzung ein.

In einem zweiten Ansatz wie zuvor wurde bereits nach 15 Min. mit Chloroform extrahiert und die gelbe sowie rote Komponente des isolierten Produkts wie oben durch Waschen mit kaltem Äther getrennt. Das Verhältnis von Chinon zu roter Substanz war hier zu Gunsten der letzteren verschoben. Man gewann 310 mg (20% d. Th.) *VIII* und 580 mg dunkles Harz.

b) Aus 2-Methoxy-5-methyl-anilin (*IIIb*): Versetzte man die Lösung von 1.37 g *IIIb* (10 mMol; Schmp. 51.5°) in 50 ccm Aceton mit der Lösung von 6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 300 ccm Wasser + 100 ccm $m/6$ Phosphatpuffer ($p_{\text{H}} 7$), so schlug die Farbe der zunächst

violetten Mischung in 1–2 Min. nach Rot. um. Nach $\frac{5}{4}$ Stdn. wurde mehrmals mit insgesamt 300 ccm Chloroform extrahiert und der getrocknete Auszug i. Vak. eingedampft. Aus dem krist. Rückstand ließ sich ein roter Anteil mit kaltem Äther herauslösen. Es blieben 1.07 g hellgelbe, etwas grünstichige Kristalle vom Schmp. 163° zurück, nach Umkristallisieren aus Methanol und Äther grünlichgelbe Prismen und Blättchen. Die Ausbeute an *5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)* (VIII) betrug 70.3 % d. Th.

Zur Analyse wurde 3 mal aus Methanol und 1 mal aus Äther umkristallisiert, indem die äther. Lösung auf –18° abgekühlt wurde. Schmp. der grünstichig gelben Verbindung 171° (Lit.²⁵⁾: 170–172°).



UV-Spektrum (in Methanol, vgl. Abbild. 1): $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 261 (4.29), 346 (2.85) m μ ; $\lambda_{\min} (\log \epsilon)$ 225 (3.52), 302 (2.37) m μ .

Die acetonische Lösung des Chinons gab mit 2n HCl keinen Farbumschlag; sie wurde beim Zusatz von Lauge braun und dann olivgrün.

Durch Reduktion des in Aceton gelösten Chinons mit schwefliger Säure entstand das entsprechende *Hydrochinon*, fast farblose Blättchen und Keile (aus Petroläther) vom Schmp. 126° (Lit.: 124°).

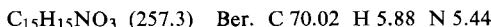
In einem *sauer gepufferten* Ansatz konnte der rote Stoff kristallin erhalten werden: 2.74 g IIIb, in 100 ccm Aceton gelöst und mit 12 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 200 ccm $m/6$ KH₂PO₄ + 500 ccm Wasser umgesetzt, ergaben durch Chloroformextraktion (nach 15 Min.) rotgelbe Kristalle, die mit kaltem Äther gewaschen wurden; der rote Anteil ging dabei in Lösung. Man erhielt 2.32 g (76 % d. Th.) Chinon vom Schmp. 164° (Zers.).

Die ätherische Waschflüssigkeit wurde i. Vak. eingeengt. Bei –20° kristallisierten 0.29 g dunkelrote Prismen (Schmp. 104°; 11 % d. Th.), die mit etwas Chinon verunreinigt waren. Sie wurden aus Äther umkristallisiert und schmolzen dann konstant bei 110° (Zers.). Verlust bei 50–60% Hochvak. 20–38 % durch Sublimation.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \quad (271.3)$	Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 2OCH ₃ 22.90 2C-CH ₃ 11.10
	Gef. C 69.10 H 6.19 N 5.31 C-CH ₃ 8.07 **)
	69.55 6.78 5.41
	67.64 *) 6.15 *) OCH ₃ 21.95 *)

*) Analysen der lufttrockenen Substanz (gleiche Charge)

**) Nach Trockenverlust von 31%



Der hohe Verlust des auch mikroskopisch nicht einheitlichen Stoffs dürfte sich aus der Gegenwart von 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) erklären, das beim Trocknen sublimiert.

UV-Spektrum (in Methanol; vgl. Abbild. 1): $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 271 (4.42), 369 (3.16), 485 (3.04) m μ ; $\lambda_{\min} (\log \epsilon)$ 232 (3.86), 340 (3.11), 428 (2.90) m μ .

Das Chinonanil (IX, X?) löst sich in 2n HCl rot (gelbrot werdend), in konz. Schwefelsäure tief violettrot; 2n Lauge löst nicht und bewirkt auch keinen Farbumschlag in der methanol. Lösung.

Zur *Hydrolyse* wurden 250 mg Chinonanil (Schmp. 108–109°) mit 15–20 ccm 2n H₂SO₄ übergossen. Die Farbe der roten Lösung ging in wenigen Minuten in ein gelbliches Grün über. Dann wurde 10 Min. erwärmt und anschließend mit Äther extrahiert, der nach Abdampfen krist. *5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)* (VIII) vom Schmp. und Misch-Schmp. 170–171° hinterließ.

²⁵⁾ G. AULIN und H. ERDTMAN, Svensk kem. Tidskr. **50**, 42 [1938], dort S. 47.

5-Äthoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VII)

a) Aus 5-Äthoxy-2-methyl-anilin (III d): Das Ausgangsamin III d wurde aus Nitro-p-kresol durch Umsetzung mit Diäthylsulfat und Reduktion mit Natriumsulfid wie folgt gewonnen.

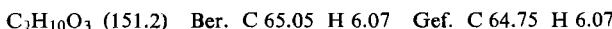
2-Nitro-4-äthoxy-toluol: 153 g 2-Nitro-p-kresol wurden mit 56 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser gelöst. Bei 80° ließ man 148 g Diäthylsulfat zutropfen. Anschließend wurde 2 Stdn. gekocht, dann mit weiterem Diäthylsulfat (50 ccm) und Kaliumhydroxyd (30 g) in wenig Wasser versetzt, noch 1 Stde. gekocht, mit konz. Kaliumhydroxyd (~ 50 g KOH) alkalisch gemacht und wiederum 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch Ätherextraktion gewann man 78 g 2-Nitro-4-äthoxy-toluol vom Sdp.₁₂ 141° oder Sdp.₁₈ 154°.

5-Äthoxy-2-methyl-anilin (III d): 25 g 2-Nitro-4-äthoxy-toluol wurden zusammen mit 75 g Natriumsulfid (mit 9 H₂O) in wenig Wasser 15 Stdn. gekocht. Nach Zugabe von weiteren 25 g Natriumsulfid und von so viel Methanol, daß eine in der Hitze homogene Lösung entstand, wurde weitere 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der anschließenden Wasserdampfdestillation, bei der das zunächst übergehende Methanol rechtzeitig abgetrennt wurde, säuerte man das Destillat mit Salzsäure an und extrahierte es mit Äther. Der äther. Auszug wurde verworfen. Anschließend wurde alkalisch gemacht und durch erneute Ätherextraktion das Amin isoliert: 14 g gelbliches, bald kristallisierendes Öl. Nadeln vom Schmp. 42°.

Oxydation von III d : 750 mg III d -Hydrochlorid (4mMol), in 20 ccm Wasser gelöst, wurden mit der Lösung von 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 50 ccm Wasser + 50 ccm m/6 KH₂PO₄ versetzt (Farbumschlag nach Rot, dann Gelbbraun, nach 20 Min. Dunkelgrün). Man schüttelte die so eben grün gewordene Mischung, die sich bei längerem Zuwarten zersetzt, mit Chloroform aus, wodurch die wässr. Schicht entfärbt wurde. Der Chloroformauszug lieferte 600 mg (92.5 % d. Th.) grüngelbe Nadeln vom Schmp. 94–95°. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40°) und Sublimieren i. Vak. Schmp. der rein gelben Kristalle 101° (Zers.); ebenso der Misch-Schmp. mit dem im folgenden Versuch b) erhaltenen 5-Äthoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VII).

b) Aus 2-Äthoxy-5-methyl-anilin (III e): 1.51 g III e (10 mMol; Schmp. 40–41°) wurden in 75 ccm Aceton gelöst und mit 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 300 ccm Wasser + 100 ccm m/6 KH₂PO₄ oxydiert (Farbumschlag nach Rot). Nach 3 stdg. Aufbewahren bei 20° wurde mit Chloroform (5×40 ccm) extrahiert, wodurch nach Eindampfen i. Vak. braungelbe Kristalle vom Schmp. 89–94° erhalten wurden: 1.42 g (85.5 % d. Th.).

Zur Analyse wurde das rohe 5-Äthoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (VII) 3 mal aus Petroläther umkristallisiert (hellgelbe Würfel), i. Vak. sublimiert (Nadeln) und nochmals umkristallisiert, wonach der Schmp. bei 101° (Zers.) lag (Lit.²⁶⁾: 101°).



2,5-Dimethoxy-benzochinon-(1,4) aus 2,5-Dimethoxy-anilin (III f): Die Lösung von 1.89 g III f -Hydrochlorid (10 mMol) in 100 ccm Wasser wurde mit 6 g Kalium-nitrosodisulfonat versetzt, die in 100 ccm m/6 Na₂HPO₄ + 150 ccm Wasser gelöst waren. Im Laufe von 1 Stde. fielen 1.39 g graublaues Pulver aus, die abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurden. Das Produkt zeigte keinen definierten Schmp., sondern verkohlte oberhalb 260°.

Die Mutterlauge wurde mit Chloroform extrahiert, der rote Auszug eingedampft und der Rückstand mit trockenem Äther behandelt, um rote Anteile herauszulösen. Ungelöst blieben 80 mg rotgelbe Prismen und Blättchen, die ebenfalls keinen Schmp. zeigten. Gesamtausb. an Rohprodukt 1.47 g (88 % d. Th.).

²⁶⁾ P. JAKOBSON, Liebigs Ann. Chem. 369, 1 [1909], dort S. 20.

Zur Analyse wurde 2 mal aus Eisessig umkristallisiert und einmal sublimiert oder auch nur umgelöst. *2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)* war gelbgrün; es wurde ab 290° dunkel und zersetzte sich bei 312° (Hochgehen; Kupferblock) (Lit.²⁷⁾: Verkohlen oberhalb 260°).

$C_8H_8O_4$ (168.1) Ber. C 57.14 H 4.79 N kein Gef. C 57.11, 56.58 H 4.95, 5.03 N kein

Reduktive Acetylierung: 850 mg *2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)* wurden mit 5 ccm Pyridin + 10 ccm *Acetanhydrid* + 2 ccm Eisessig gründlich verrieben und mit 3 g *Zink-Staub* versetzt. Die alsbald farblose Lösung kochte man knapp 10 Min. und ließ dann erkalten. Beim Verdünnen mit dem 10–12fachen Vol. Wasser kristallisierten 920 mg (72 % d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 185–186°. Zur Analyse wurde aus Äthanol umgelöst, Schmp. danach 188° (Lit.²⁸⁾: 187–188°).

$C_{12}H_{14}O_6$ (154.2) Ber. C 57.07 H 5.55 Gef. C 56.84, 56.91 H 5.81, 5.37

In einem Versuch, *2.5-Dichlor-anilin* in acetonisch-wäßr. Lösung bei Gegenwart von NaH_2PO_4 mit Kalium-nitrosodisulfonat zu oxydieren, war das Reaktionsgemisch noch nach 6 Stdn. unverändert violett. Mit Chloroform wurde nur Ausgangsmaterial isoliert, das nach Umkristallisieren aus Ligroin bei 50° schmolz (Misch-Schmp.).

Ein Oxydationsversuch mit *4-Nitro-2-methoxy-anilin* in acetonisch-wäßr. Lösung bei Gegenwart von KH_2PO_4 verlief negativ. Nach 4 Stdn. wurde mit Chloroform nur Ausgangsmaterial vom Schmp. 136–137°, nach Umkristallisieren 2° höher, isoliert. Misch-Schmp. 139°.

Trisubstituierte Aniline

2.3.6-Trimethoxy-benzochinon-(1.4) (XVa) aus 2.3.6-Trimethoxy-anilin (XIIa)

a) *Darstellung von 2.3.6-Trimethoxy-anilin (XIIa):* *3-Nitro-vanillin* wurde aus *Vanillin* durch Acetylieren, Nitrieren und anschließende Verseifung dargestellt²⁹⁾. Beim folgenden Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd³⁰⁾ entstand *3-Nitro-2-methoxy-hydrochinon*. Dieses ließ sich nicht, wie in der Literatur angegeben³¹⁾, über die Zwischenstufe der Acetylverbindung methylieren, um anschließend mit Zinn und Salzsäure reduziert zu werden, sondern die Synthese wurde wie folgt durchgeführt:

38 g *3-Nitro-2-methoxy-hydrochinon* wurden in 30 ccm 65-proz. Kalilauge gelöst und mit 60 ccm *Dimethylsulfat* kurze Zeit geschüttelt (Selbsterwärmung). Beim Erkalten schieden sich gelbe Kristalle ab: 36 g (83 % d. Th.) *3-Nitro-1.2.4-trimethoxy-benzol* vom Schmp. 44–45°.

Zur Reduktion wurden 36 g der vorstehenden *Nitroverbindung* in 400 ccm Äther gelöst und im Röhrautoklaven bei 20–30° mit Raney-Nickel und *Wasserstoff* (60 atü) hydriert. Nach beendeter Reduktion filtrierte man, leitete in die äther. Lösung Chlorwasserstoff und erhielt nach dem Trocknen im Exsikkator über Natriumhydroxyd 24 g (65 % d. Th.) *XIIa-Hydrochlorid*.

Das *Acetyl*derivat des *3-Amino-1.2.4-trimethoxy-benzols* (XIIa) schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 126° (Lit.³¹⁾: 126°).

b) *Oxydation von 2.3.6-Trimethoxy-anilin (XIIa):* 2.2 g *XIIa-Hydrochlorid* (10 mMol) wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 10 ccm *n* Natriumacetat + 240 ccm Wasser versetzt (Farbumschlag nach Hellrot, dann

²⁷⁾ R. FABINYI und T. SZÉKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2293 [1911].

²⁸⁾ H. O. HUISMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 1133 [1950].

²⁹⁾ I. J. PISOVSCHI, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2137 [1910].

³⁰⁾ H. D. DAKIN, Amer. chem. J. **42**, 477 [1909], dort S. 493.

³¹⁾ A. OLIVERIO und G. CASTELFRANCHI, Gazz. chim. ital. **80**, 276 [1950], dort S. 278.

Braunrot). Nach etwa 10 Min. kristallisierten 1.42 g (71.7 % d. Th.) zarte orangegelbe Nadeln vom Schmp. 158°. Der Chloroformextrakt ihrer Mutterlauge ergab nach Eindampfen i. Vak. 310 mg (16 % d. Th.) orangegelbe Kristalle, die 7° tiefer schmolzen; Gesamtausb. 87 % d. Th.

Das 2 mal aus Methanol umkristallisierte Analysenpräparat, leuchtend orangerote Nadeln, schmolz bei 160° (Zers.; Lit.³²⁾: 160—161°). Kein Verlust bei 60°/Hochvak.

$C_9H_{10}O_5$ (198.7) Ber. C 54.55 H 5.09 N kein Gef. C 54.74, 54.25 H 5.32, 5.16 N kein

UV-Spektrum (in Methanol): λ_{max} (log ε) 214 (3.83), 289 (4.23), 411 (2.58) mμ; λ_{min} (log ε) 241 (2.86), 340 (2.08) mμ.

2,3,6-Trimethoxy-benzochinon-(1,4) (XVa) ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Methanol, Äthanol und heißem Wasser, wenig löslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tiefblaue Lösung, deren Farbe auf Zusatz weniger Tropfen Wasser nach Dunkelrot umschlägt. Die methanol. Lösung des Chinons wird beim Zusatz von 2 n HCl mißfarben rotbraun. Verd. Natronlauge bewirkt einen Farbumschlag nach Tiefrot. Das Chinon wird durch schweflige Säure nicht reduziert, jedoch augenblicklich durch Dithionit; Luftsauerstoff oxydiert wieder.

3,6-Dimethoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (XVb) aus 3,6-Dimethoxy-2-methyl-anilin (XIIb)

a) Darstellung von 3,6-Dimethoxy-2-methyl-anilin (XIIb): 2,6-Dinitro-toluol wurde mit Zinkstaub und Calciumchlorid in Eisessig zu 6-Nitro-2-hydroxylamino-toluol reduziert³³⁾. Die anschließende BAMBERGER-Umlagerung³⁴⁾ gelang in 54-proz. Ausbeute. Dann wurde 6-Nitro-2-amino-5-hydroxy-toluol mit Bleidioxyd zu 3-Nitro-2-methyl-benzochinon-(1,4) oxydiert und dieses durch Reduktion mit schwefriger Säure in 3-Nitro-2-methyl-hydrochinon-(1,4) umgewandelt.

Die Methylierung und Reduktion, die noch nicht beschrieben sind, wurden folgendermaßen ausgeführt:

3-Nitro-2-methyl-hydrochinon-(1,4) wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 2.8 Moll. 70-proz. Kalilauge versetzt. Man fügte pro ccm KOH 2 ccm Dimethylsulfat hinzu und ließ dieses während 8 Stdn. einwirken. Beim Verdünnen mit Wasser fielen hellgelbe Nadeln vom Schmp. 123—124° aus. Ausb. quantitativ. Zur Analyse wurde 2 mal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 127.5°. Verlust bei 70°/Hochvak. 0.4 %.

$C_9H_{11}NO_4$ (197.2) Ber. C 54.82 H 5.62 N 7.10 OCH₃ 31.48
Gef. C 54.97 H 5.63 N 7.05, 6.98 OCH₃ 31.92

Zur Reduktion löste man 7.2 g 6-Nitro-2,5-dimethoxy-toluol in etwa 300 ccm Äther und ließ nach Zugabe von Aktivkohle und Raney-Nickel unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen. Die filtrierte Lösung wurde erneut mit Katalysator versetzt und im Röhrautoklaven bei 20—25° mit Wasserstoff (100 atü) hydriert. Die Reduktion war innerhalb weniger Minuten beendet. In die vom Katalysator befreite äther. Lösung wurde unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei fiel das Hydrochlorid des 3,6-Dimethoxy-2-methyl-anilins (XIIb) in farblosen Nadeln aus, die abgesaugt und im Vak.-Exsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet wurden: 6 g (81 % d. Th.) vom Schmp. 240—245° (Zers.).

Zur Analyse wurde das Hydrochlorid in 10—12 Tln. Methanol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Äther versetzt. Das so erhaltene Salz schmolz bei 248—252° (Zers.).

³²⁾ Vgl. Fußnote ²⁸⁾ sowie G. AULIN und H. ERDTMAN, Svensk kem. Tidskr. **49**, 208 [1937].

³³⁾ K. BRAND und A. MODERSON, J. prakt. Chem. [2] **120**, 160 [1929], dort S. 172.

³⁴⁾ J. B. COHEN und J. MARSHALL, J. chem. Soc. [London] **85**, I, 527 [1904]; E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1347 [1894].

Es wurde sowohl lufttrocken als auch nach Trocknen bei 80°/Hochvak. analysiert, wobei 0.81 % durch Sublimation verlorengegangen.

$C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl$ (203.7)	Ber. C 53.07	H 6.93	N 6.88
	Gef. C 52.98, 52.99	H 6.93	N 6.82

b) *Oxydation von 3,6-Dimethoxy-2-methyl-anilin (XIIb):* Die Lösung von 1.02 g *XIIb-Hydrochlorid* (5 mMol) in 50 ccm Wasser wurde mit 3 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 20 ccm m/6 Na₂HPO₄ + 75 ccm Wasser versetzt (Farbumschlag nach Rot, nach 1/2 Stde. Gelbrot). Nach 1 Stde. wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der rotgelbe Extrakt zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Äther aufgenommen. Durch Tieftemperatur-Kristallisation erhielt man 760 mg (85 % d. Th.) lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 118° (Zers.). Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 120°. Verlust bei 60°/Hochvak. 0.3 %.

$C_9H_{10}O_4$ (182.2)	Ber. C 59.34	H 5.53	Gef. C 59.05	H 5.73
------------------------	--------------	--------	--------------	--------

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} (log ε) 281 (4.40), 372 (2.88) mμ; λ_{min} (log ε) 235 (3.62), 324 (2.77) mμ.

3,6-Dimethoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (XVb) ist außer in Petroläther und Ligroin in allen gängigen organischen Mitteln löslich. Für gewöhnlich ist es im festen Zustand nur kurze Zeit haltbar. I. Vak. ist es mehrere Tage beständig.

Nitroso-mesitylen aus Mesidin: Die Lösung von 675 mg *Mesidin* (5 mMol; Sdp. 229 bis 230°) in Aceton wurde mit der Lösung von 3 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 50 ccm m/6 Na₂HPO₄ + 75 ccm Wasser versetzt. Fast augenblicklich wurde die Mischung milchig trübe, und nach 2–3 Min. begannen farblose Blättchen zu kristallisieren. Sie wurden nach 1/2 Stde. abgesaugt und getrocknet: 710 mg (95 % d. Th.) *Nitroso-mesitylen* vom Schmp. 123°. Das Analysenpräparat schmolz nach 3 maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 126°.

$C_9H_{11}NO$ (149.2)	Ber. C 72.50	H 7.44	N 9.40	Gef. C 72.41	H 7.23	N 9.26
-----------------------	--------------	--------	--------	--------------	--------	--------

6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (Vb) aus 6-Methoxy-2,4-dimethyl-anilin (XIIIC): *XIIIC* wurde aus *3,5-Dimethyl-phenol* durch Methylieren und Einführung einer Amino-gruppe über die Zwischenstufe des entsprechenden Acetophenons dargestellt (Friedel-Crafts-Reaktion mit Acetylchlorid, Oximierung und Beckmannsche Umlagerung)³⁵⁾. Schmp. des Acetyl derivats 149–150°. Das mehrfach umkristallisierte Hydrochlorid verlor durch Trocknen bei 70°/Hochvak. 0.1–0.3 % (Sublimation).

$C_8H_{13}NO \cdot HCl$ (187.6)	Ber. C 57.62	H 7.52	Cl 18.90	Gef. C 57.50	H 7.44	Cl 18.69
---------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Zur Oxydation wurden 1.87 g *XIIIC-Hydrochlorid*, in 100 ccm Wasser gelöst, mit 6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 100 ccm m/6 KH₂PO₄ + 200 ccm Wasser umgesetzt. Die Reaktion war nach 10 Min. beendet. Durch Ausziehen mit Chloroform, Eindampfen i. Vak. und Anreiben des Rückstandes mit Methanol wurden 740 mg (49 % d. Th.) *6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1,4) (Vb)*, gelbe Nadeln vom Schmp. 152°, isoliert. Aus Petroläther Schmp. 153° (Lit.²⁴⁾: 151°). Kein Verlust bei 26°/Hochvak./3 Stdn.

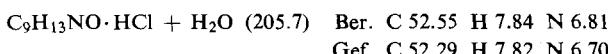
$C_8H_8O_3$ (152.1)	Ber. C 63.15	H 5.30	Gef. C 63.26	H 5.44
---------------------	--------------	--------	--------------	--------

2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (Va) aus 4-Methoxy-2,6-dimethyl-anilin (XIIIB): 1.87 g (10 mMol) *XIIIB-Hydrochlorid*, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 20 ccm n Natriumacetat + 240 ccm Wasser oxydiert. Die Farbe schlug zunächst nach intensiv Blau um, wurde innerhalb von 3–5 Min. rot und schließlich braungelb.

³⁵⁾ K. v. AUWERS, M. LECHNER und H. BUNDESMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 36 [1925], dort S. 47; K. v. AUWERS und E. BORSCHE, ebenda **48**, 1698 [1915], dort S. 1706.

Nach 1/2 Stde. filtrierte man eine geringe rote Abscheidung ab, schüttelte die Lösung mit Chloroform aus und erhielt nach dem Eindampfen i. Vak. 1.1 g rote Nadeln. Diese wurden 2 mal mit je 5 ccm Petroläther (Sdp. 40°) durchgearbeitet, wodurch eine rote Beimengung gelöst wurde. Das Ungelöste, 1.02 g braungraue Nadeln (75 % d. Th.), schmolz bei 66–68°. Nach Sublimation i. Vak. und Umlösen aus Äther (Tieftemperatur-Kristallisation) wurde nochmals sublimiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus 5-Hydroxy-1,3-dimethylbenzol³⁾ dargestellten 2,6-Dimethyl-benzochinon-(1,4) (Va) 72–73°.

3-Amino-2,5-dimethyl-benzochinon-(1,4) (XVI) aus 3-Methoxy-2,5-dimethyl-anilin (XIV): Das Ausgangsamin XIV wurde aus 2,5-Dimethyl-anilin durch Nitrieren in 4- und 6-Stellung, Eliminierung der Aminogruppe zum Dinitroxylol, Überführung der einen Nitro- in eine Methoxy-Gruppe und Reduktion zum Amin dargestellt³⁶⁾. Das Hydrochlorid wurde aus 10 Tln. heißem Wasser (Tierkohle) zur Analyse umkristallisiert.

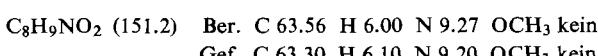


Verlust bei 20°/15 Torr 8.7 %, entspr. 1 Mol. H₂O.

Beim Erhitzen i. Vak. sublimierte das Salz.

2.05 g XIV-Hydrochlorid vom Schmp. 248–249° (Zers.; Lit. ~250°) wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 100 ccm m/6 KH₂PO₄ + 250 ccm Wasser umgesetzt. Die nach 5 Min. tiefrote Mischung änderte ihren p_H-Wert im Laufe von 1/4 Stde. von p_H 6 nach p_H 4; dieser Wert blieb dann erhalten. Nach 3/4 Stdn. wurde mit Chloroform extrahiert, der tiefrote, getrocknete Auszug i. Vak. eingedampft und der zum Teil krist. Rückstand mit 5 ccm kaltem, trockenem Äther angewieben: 120 mg (8 % d. Th.) dunkelbraunrote Stäbchen vom Schmp. 186–188° (Zers.) blieben ungelöst. Verd. Mineralsäuren lösten rotviolett.

Zur Analyse wurde 2 mal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 192° (unverändert nach 3 Monaten).



UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} (log ε) 273 (4.03), 492 (3.29) m μ ; λ_{\min} (log ε) 246 (3.73), 325 (1.50) m μ .

3-Amino-2,5-dimethyl-benzochinon-(1,4) (XVI) ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Methanol und Äthanol (rot), mäßig löslich in Benzol, Äther, Petroläther und Ligroin (rotgelb).

Wurde die Oxydation in acetatgepufferter Lösung durchgeführt, so war das Fremysche Salz bereits nach 1/2 Stde. verbraucht. Der Chloroformrückstand, ein dunkelrotes Öl, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

2-Dimethylamino-benzochinon-(1,4) (XVII) aus m-Dimethylamino-phenol

1.37 g *m*-Dimethylamino-phenol (10 mMol, Schmp. 85°), in 100 ccm Aceton gelöst, wurden mit der Lösung von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 300 ccm Wasser + 50 ccm m/6 KH₂PO₄ vereinigt und sofort in Eis gestellt (Farbumschlag nach tief Rotviolett).

Man extrahierte nach 5 Min. 8–10 mal mit insgesamt 600 ccm Chloroform. Jeweils nur ein Teil des gut wasserlöslichen Reaktionsproduktes ging dabei in die organische Phase. Die ersten Chloroformfraktionen waren dunkelrot, die weiteren Extrakte tiefviolettfarbt. Die verschieden gefärbten Auszüge wurden getrennt aufgearbeitet. Beide wurden 15–20 Min.

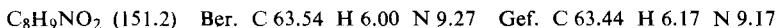
³⁶⁾ ST. v. KOSTANECKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2318 [1886]; A. SONN, ebenda **49**, 2589 [1916]; A. ROBERTSON und R. J. STEPHENSON, J. chem. Soc. [London] **1930**, 313.

über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbad bei 40–45° i. Vak. eingedampft.

Der schwarzrote, pulvige Rückstand des *tieffroten* Extraktes wurde wiederholt mit etwa 50 ccm trockenem Äther durchgearbeitet und die dunkelrote Lösung dekantiert. Insgesamt wurden 300 ccm Äther verwendet, wobei nur ein Teil des Rückstandes gelöst wurde. Man engte die äther. Lösung unter verminderterem Druck auf ungefähr 50 ccm ein. Sie darf höchstens 40–45° warm werden, da sich das Reaktionsprodukt sonst zersetzt. Beim Kühlen in einer Trockeneis/Methanol-Kältemischung schieden sich tieffrote Nadeln und Prismen ab. Diese wurden abgesaugt und mehrmals mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen: 680 mg (45 % d. Th.) vom Schmp. 102°, die im Vak.-Exsikkator getrocknet wurden. Dabei sublimierte die Substanz etwas.

Beim Eindampfen der Mutterlauge blieb ein zähes, schwarzes Harz zurück, das nicht kristallisierte.

Zur Analyse wurde das *2-Dimethylamino-benzochinon-(1,4)* (XVII) 5 mal aus Äther durch Tieftemperatur-Kristallisation umgelöst. Nach Sintern bei 106° Schmp. 112° (Zers.). XVII wurde lufttrocken analysiert.



UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} ($\log \epsilon$) 495 (3.76) μ , λ_{\min} ($\log \epsilon$) 322 (2.54) μ .

Beim Stehenlassen der methanol. Lösung während 3 Monaten nahm die Intensität des Maximums bei 495 μ laufend ab, und es bildeten sich zwei neue Maxima bei 345 und 265 μ aus.

2-Dimethylamino-benzochinon-(1,4) (XVII) ist in Wasser gut löslich (violettstichig rot), in allen anderen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Aceton, Methanol und Äthanol, mit purpurroter Farbe ebenfalls leicht löslich. In Äther ist es mäßig, in Petroläther nur sehr schwer löslich.

Fügt man zur wäßrigen Lösung von XVII 2 n HCl, so wird die Lösung gelbrot. Beim Neutralisieren mit Natriumcarbonat tritt die ursprüngliche Farbe nicht wieder auf. Durch Zusatz von Lauge wird die Lösung zuerst fast farblos, dann zunehmend dunkelgelb. In alkoholischer oder acetonischer Lösung läßt sich das Chinon in der Kälte mit schwefliger Säure zum farblosen Hydrochinon reduzieren.

Die analysenreine Substanz ist gewöhnlich nicht beständig, wie insbesondere der Schmp. zeigt. Nach 3 Monaten wurden 110 mg in Äther gelöst, wobei 60 mg eines dunkelbraunen nicht krist. Pulvers zurückblieben, deren Schmp. höher als 315° lag.

Der bei der Behandlung des ursprünglichen Chloroformrückstandes mit Äther (300 ccm) unlösliche Anteil (40 mg) war eine bräunlich-violette, pulvige Substanz, die bei schnellem Erhitzen bei 168–172° schmolz (Zers., Hochgehen). Bei langsamem Erhitzen wandelte sich der Stoff in ein dunkelbraunes Produkt um, das bis 315° nicht geschmolzen war. Auch unter gewöhnlichen Bedingungen war das Produkt nur kurze Zeit haltbar. Innerhalb von 10 bis 12 Std. ging es in ein dunkelbraunes Pulver über, wobei man alle Übergänge von Violett nach Braun beobachten konnte.

Das braune Pulver ergab nach wiederholtem Umfällen aus Chloroform mit Petroläther folgende Werte, die dafür sprechen, daß mehr Sauerstoff und weniger Stickstoff als im Chinon XVII vorhanden sind:



Der *violette* Chloroformextrakt ließ nach dem Eindampfen i. Vak. bei 40–45° 120 mg violettes Pulver zurück. Löslichkeiten und Schmp. machen wahrscheinlich, daß es sich um die gleiche Substanz handelt, die als ätherunlöslicher Anteil des dunkelroten Chloroform-

auszuges isoliert wurde. Auch hier erfolgte die Umwandlung in das dunkelbraune Polymere nach mehreren Stdн.

Offenbar dasselbe hochschmelzende, dunkelbraune Produkt entsteht auch, wenn man den währ.-acetonischen Oxydationsansatz des *m*-Dimethylamino-phenols 6–8 Stdн. stehenläßt.

Aus einem anderen Ansatz wurden nach 20 Min. bei 25° nur 420 mg (28 % d. Th.) 2-Dimethylamino-benzochinon-(1.4) (XVII) und 480 mg dunkelbraunes Pulver isoliert. Es gelang in diesem Fall nicht, jenen dritten, violetten Stoff vom Schmp. 168–172° zu isolieren (den 120 mg entsprechend), der eine Zwischenstufe bei der Bildung des braunen Polymeren zu sein scheint.

WALTER HÜCKEL und OTTRAUD FECHTIG

Die Bestimmung von $\Delta^{1.9}$ - und $\Delta^{9.10}$ -Octalin nebeneinander

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 24. November 1958)

Die UV-Absorption der Jodkomplexe von Cycloolefinen wird gemessen und nach der von LONG und NEUZIL für Olefine entwickelten Methode zur Analyse von $\Delta^{1.9}$ - und $\Delta^{9.10}$ -Octalingemischen verwendet.

Im Zusammenhang mit dem Studium der Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern der α -Decalole erwies es sich als notwendig, $\Delta^{1.9}$ - und $\Delta^{9.10}$ -Octalin nebeneinander genauer zu bestimmen, als dies früher¹⁾ geschehen war. In einer kürzlich erschienenen Arbeit²⁾, welche sich mit der Reindarstellung von $\Delta^{9.10}$ -Octalin befaßt, sind nur *Ungefähr*-Werte angegeben, aus denen immerhin so viel hervorgeht, daß aus β -Decalol durch Abspaltung mit sauren Mitteln kein auch nur einigermaßen reines $\Delta^{9.10}$ -Octalin erhalten werden kann.

Dies Ergebnis war vorauszusehen, da schon lange bekannt ist, daß sich $\Delta^{1.9}$ -Octalin mit Toluolsulfonsäure weitgehend, aber nicht vollständig in $\Delta^{9.10}$ -Octalin umlagert³⁾; weil sich beide in ihrer Verbrennungswärme kaum unterscheiden⁴⁾, ist eine praktisch vollständige Umlagerung auch nicht zu erwarten. Es ist daher eigentlich unverständlich, wie sich so lange die Meinung halten konnte, man könne auf diesem Wege reines $\Delta^{9.10}$ -Octalin gewinnen⁵⁾.

Auf die Zusammensetzung von Octalingemischen ist früher¹⁾ aus den Mengen der daraus erhaltenen Nitrosochloride — $\Delta^{1.9}$ - farblos, Schmp. 127° bzw. 135°; $\Delta^{9.10}$ - blau, Schmp. 91°; $\Delta^{1.2}$ - und $\Delta^{2.3}$ -Octaline grünlichblau, flüssig — geschlossen worden. Dieses Verfahren kann naturgemäß nur ungefähre Anhaltspunkte geben. Außerdem ist

¹⁾ a) W. HÜCKEL, R. DANNEEL, A. SCHWARTZ und A. GERCKE, Liebigs Ann. Chem. **474**, 121 [1929]. b) W. HÜCKEL und H. NAAB, Liebigs Ann. Chem. **502**, 136 [1933].

²⁾ W. G. DAUBEN, E. C. MARTIN und G. J. FONKEN, J. org. Chemistry **23**, 1205 [1958].
³⁾ l. c.^{1b)}, S. 149. ⁴⁾ l. c.^{1b)}, S. 141. ⁵⁾ Literaturangaben dazu in²⁾.