

*3,5-Dimethyl-4-phenäthyl-diphenylamin (XIIIf):* XIIIf wird mit Raney-Nickel in Methanol hydriert. Nach Aufnahme von 3 Moll. *Wasserstoff* innerhalb von etwa 3 Stdn. wird die Lösung filtriert und eingeeengt. Durch Anreiben erhält man ein krist. Rohprodukt, das aus wenig Methanol umkristallisiert wird. Derbe, farblose Kristalle, Schmp. 82.5°.

$C_{22}H_{23}N$  (301.4) Ber. C 87.66 H 7.69 N 4.65  
Gef. C 87.73, 87.89 H 7.93, 7.74 N 4.61, 4.79

WALTER RIED und ROLAND DIETRICH<sup>1)</sup>

## Über die Darstellung von *o*- und *p*-Chinondiaziden aus den Chinonen

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

(Eingegangen am 29. Juli 1960)

Es wird gezeigt, daß die Beobachtungen von W. BORSCHÉ und R. FRANK, sowie die von M. P. CAVA und Mitarbb. eine Reaktion von allgemeiner Gültigkeit betreffen, die es gestattet, isocyclische wie heterocyclische Diazoketone aus den entsprechenden *o*-Diketonen sowie *o*- und *p*-Chinondiazide aus ein- oder mehrkernigen *o*- bzw. *p*-Chinonen darzustellen.

W. BORSCHÉ und R. FRANK<sup>2)</sup> stellten bei der Untersuchung des von ihnen dargestellten Mono-*p*-toluolsulfonylhydrazons des *p*-Benzochinons fest, daß dieses in wäßriger Lösung leicht zersetzt wird unter Bildung des nicht isolierbaren *p*-Benzochinondiazids, dessen Anwesenheit zweifelsfrei erwiesen wurde. W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS<sup>3)</sup> fanden, daß in einer ähnlichen Reaktion durch Zerfall der *p*-Tosylhydrazone aromatischer Aldehyde und Ketone Aryldiazomethane und Sulfinssäure gebildet werden. M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER<sup>4)</sup> griffen diese Beobachtungen wieder auf und konnten zeigen, daß es gelingt, kondensierte cyclische Diazoketone auf dem Weg über Monotosylhydrazone der entsprechenden *o*-Diketone zu erhalten. Das einzige von ihnen untersuchte vollaromatische System, das Phenanthrenchinon-(9.10)-diazid, wurde direkt aus dem Phenanthrenchinon erhalten, ohne daß die Zwischenstufe des Hydrazons gefaßt werden konnte. O. SÜS, H. STEPPAN und R. DIETRICH<sup>5)</sup> wandten diese Reaktion auf andere hochkondensierte *o*-Chinone an und konnten zeigen, daß auch in allen von ihnen untersuchten Fällen die Reaktion mit *p*-Toluolsulfonyldiazid direkt zum entsprechenden *o*-Chinondiazid führt. Die Hydrazone dieser kondensierten aromatischen Systeme zerfallen unmeßbar rasch, so daß auch bei Unterbrechung der Reaktion und Einfrieren des Systems nur Endprodukt neben Ausgangsmaterial nachgewiesen werden konnte<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> R. DIETRICH, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1960.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **450**, 75 [1926].

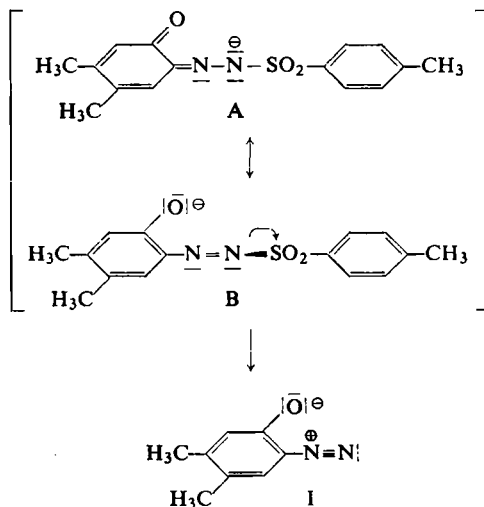
<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **1952**, 4735.

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958].

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **617**, 20 [1958].

Wir haben nun festgestellt, daß dieser Reaktion ganz allgemeine Bedeutung zukommt und daß sie sich bei geeigneter Variation der präparativen Arbeitsmethode auch auf einkernige *o*-Chinondiazide sowie auf ein- und mehrkernige *p*-Chinondiazide übertragen läßt.

Die *p*-Toluolsulfonylhydrazone der verschiedenen Reihen haben eine sehr unterschiedliche Beständigkeit. Während im Falle der höherkondensierten Aromaten die Bildungstendenz der *o*-Chinondiazide als hoch mesomeriestabilisierter aromatischer Systeme so groß ist, daß die Hydrazone schon in saurer Lösung in statu nascendi zerfallen, lassen sich die Sulfonylhydrazone ein- und zweikerniger Systeme häufig fassen. Erst ihre Alkalisalze zerfallen spontan in gleicher Weise. So konnten durch minutenlange Einwirkung von Alkali auf die Hydrazone das 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)-diazid (I), das 4.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) (II)<sup>6)</sup>, das 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-diazid sowie das 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) und das 2-Methyl-naphthochinon-(1.4)-diazid erhalten werden. Die Stellung der Diazogruppe in 1- oder 4-Stellung ist in letzterem Falle noch nicht entschieden.

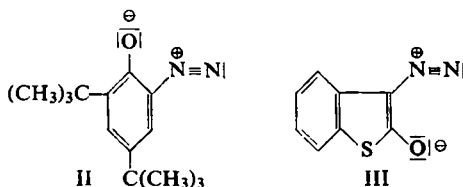


Das tieffarbige mesomere Anion  $A \leftrightarrow B$  erleidet Zerfall in das Chinondiazid I und das Sulfination. Die Mesomeriestabilisierung von I erhöht noch die Triebkraft der Spaltung. Die Reaktion ist auch bei größeren Substanzmengen im allgemeinen in wenigen Sekunden quantitativ. Die tiefe Farbe der Alkalisalze ermöglicht es, den raschen Zerfall rein optisch an der schnell verschwindenden Färbung bequem zu erkennen.

Bei den nichtaromatischen cyclischen Diazoketonen ist die Bildungstendenz offensichtlich wesentlich geringer. Die Hydrazone sind in allen Fällen faßbar und von erheblicher Stabilität. Der Zerfall ihrer Alkalisalze erfordert mehrere Stunden, wie bereits aus den Arbeiten von M. P. CAVA<sup>4)</sup> ersichtlich ist und am Beispiel des Thio-

<sup>6)</sup> Siehe Diplomarb. R. DIETRICH, Univ. Frankfurt a. M. 1960.

naphthendiazoketons(III) erneut belegt wurde. Bei diesem heterocyclischen Diazoketon ist besonders interessant, daß es zur Kupplung mit Phenolen befähigt ist.



Die beschriebene Methode der Darstellung von Chinondiaziden stößt auf Schwierigkeiten, wenn das Oxydationspotential des angewandten Chinons so hoch ist, daß selbst bei starker Kühlung Oxydation des Sulfhydrazids unter  $N_2$ -Entwicklung eintritt. Ferner sind die Monohydrazone besonders bei den einkernigen Systemen außerordentlich leicht löslich und daher schwer rein zu erhalten. Schließlich kann das gebildete Chinondiazid derart hydrophil sein, daß es nicht gelingt, es aus der wäßrigen Phase zu extrahieren. In diesen Fällen wird die Hydrolyse mit der äquivalenten Menge Alkali unter starker Kühlung in wenigen Tropfen Wasser vorgenommen, das Wasser dann sofort durch Zusatz eines Trockenmittels gebunden und die trockene Masse mit Lösungsmitteln extrahiert.

Alle dargestellten Verbindungen zeigen die für Diazocarbonylverbindungen typischen Banden im IR-Spektrum, die in der Tabelle nochmals zusammengestellt sind.

Typische IR-Banden von Chinondiaziden

	NN (cm <sup>-1</sup> )	CO (cm <sup>-1</sup> )
4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)-diazid	2135 (und 2180)	1637
4.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2)-diazid-(2)	2120	1622
Fluoranthenchinon-(2.3)-diazid	2095	1635
3-Diazo-thionaphthenon-(2)	2095	1625
2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-diazid	2105	1610
2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-diazid-(4)	2090	1615
2-Methyl-naphthochinon-(1.4)-diazid	2090	1625

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST AG, besonders Herrn Dr. H. RUSCHIG, sowie Herrn Dr. F. ENDERMANN und Herrn Dr. O. SÜS von der Fa. KALLE & Co. AG, Wiesbaden-Biebrich, ferner Herrn Dr. H. HAEUSSLER von der Fa. RIEDEL-DE HAEN AG, Seelze bei Hannover, für die freundliche Überlassung einer Reihe von Ausgangsmaterialien und schließlich Fräulein R. WETZEL, Frankfurt, für die sorgfältige Aufnahme der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)-diazid (I): 2.8 g 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2), gelöst in 40 ccm Methanol, läßt man zu einer auf  $-10$  bis  $-15^\circ$  gekühlten Lösung von 3.9 g Tosylhydrazid in 20 ccm Methanol und 2 ccm konz. Salzsäure unter heftigem Umschütteln zutropfen. Nach kurzer Zeit scheidet sich schon während des Eintropfens das orangegelbe Tosylhydrazon aus. Das scharf abgesaugte und ausgewaschene Produkt ist so instabil, daß schon nach wenigen Minuten selbst im Vakuumexsiccator die Zersetzung unter Braunfärbung und Sintern beginnt. Gleichzeitig läßt sich ein immer stärkeres Kupplungsvermögen mit Phenolen feststellen. Rohausb. 2.5 g.

2.5 g des frisch dargestellten Tosylhydrazons werden im Scheidetrichter in 50 ccm Methylencchlorid gelöst, mit 25 ccm Wasser, einigen Stückchen Eis und 10 ccm 1 n NaOH versetzt

und einige Zeit geschüttelt. Die tief purpurne Färbung geht augenblicklich wieder zurück. Nach üblichem Aufarbeiten und Trocknen wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, und es werden so 0.7 g Rohprodukt des Chinondiazids erhalten (57% d. Th.). Schmp. 56°, gelbe bis orangefarbene Nadeln und Prismen aus Petroläther bei -40° unter erheblichen Verlusten. Die überaus lichtempfindliche Verbindung kuppelt schwarzrot mit Phenolen. Typische IR-Banden: 2135, 2180 und 1637/cm. Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz konnte keine Analyse gemacht werden.

**4.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) (II):** 1.9 g *p*-Tosylhydrazid werden mit 1 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Methanol versetzt und der auf -8 bis -12° gekühlten Lösung tropfenweise 2.2 g des handelsüblichen **4.6-Di-tert.-butyl-benzochinons-(1.2)**<sup>7)</sup> in 35 ccm Methanol zugesetzt. Das nach anfänglichem Schmieren rasch auskristallisierende *Hydrazon* wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Sehr feine, orangegelbe Prismen. Ausb. 3.1 g. Schmp. 89° (Zers.).

15 g des reinen *Tosylhydrazons* werden in 60 ccm Methylenchlorid gelöst und in einem Scheidetrichter mit 100 ccm kaltem Wasser und 50 ccm 1 *n* NaOH sowie einigen Stückchen Eis versetzt. Es wird ca. 2 Min. geschüttelt, wobei die spontan aufgetretene purpurne Färbung verschwindet. Die orangegelbe organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Schicht nochmals extrahiert und nach Trocknen der Auszüge über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das hinterbleibende dunkle Öl kristallisiert rasch durch. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 76°, orangefarbene Blätterrosetten aus Petroläther bei -60°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, schwerlöslich in Wasser. Kuppelt nicht mit Phenolen. Typische IR-Banden: 2120 und 1622/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (232.3) Ber. C 72.38 H 8.68 N 12.06 Gef. C 72.86 H 8.76 N 11.71

**Fluoranthenchinon-(2.3)-diazid:** 2.0 g des nach R. FITTIG und H. LIEPMANN<sup>8)</sup> dargestellten *Fluoranthenchinons*-(2.3) werden mit 1.8 g *p*-Toluolsulphydrazid in 40 ccm Methanol in der Wärme digeriert. Nach wenigen Minuten schlägt die Farbe nach Braungelb um, und die Reaktionsmischung erstarrt zu einem dicken Brei. Es wird noch ca. 15 Min. heiß gehalten unter häufigem Umschütteln, wobei die Farbe rein gelb wird. Nach Kühlung in Eis können 1.85 g (85.6% d. Th.) des *Chinondiazids* isoliert werden. Schmp. 165° (Zers.), lange, feine, bräunliche Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther. Löslich in Chloroform, kaum löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Kuppelt nicht mit Phenolen. Typische IR-Banden: 2095 und 1635/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (244.2) Ber. C 78.60 H 3.30 N 11.46 Gef. C 78.74 H 3.35 N 11.86

**3-Diazo-*thionaphthenon*-(2) (III):** 3.2 g *Thionaphthenchinon* werden in 15 ccm Methanol zum Sieden erhitzt und 3.7 g *p*-Tosylhydrazin zugegeben. Die rasch klar werdende Lösung wird abgesaugt und kristallisiert danach sofort durch. Ausb. 4.0 g. Schmp. 176°, kanariengelbe Prismenbüschel aus Essigester.

2 g reines *Tosylhydrazon* werden mit 100 ccm Methylenchlorid, 70 ccm Wasser und 0.7 g Natriumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser, versetzt und 4 Stdn. bei Raumtemperatur mechanisch gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Schicht nochmals mit wenig Methylenchlorid ausgeschüttelt und nach Trocknen der vereinigten organischen Lösungen über Kaliumcarbonat das Lösungsmittel abdestilliert. Die hochkonzentrierte warme Lösung wird mit überschüssigem Petroläther versetzt und weiter eingeeengt. Beim Abkühlen erstarrt der Ansatz zu cm-langen, derben orangebraunen Nadeln. Ausb. 0.8 g

<sup>7)</sup> RIEDEL-DE HAEN, Seelze bei Hannover.

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. 200, 2 [1880].

(75 % d. Th.). Schmp. 68°. Kuppelt mit Phenolen in rotvioletten Tönen. Typische IR-Banden: 2095 und 1625/cm.

$C_8H_4N_2OS$  (176.1) Ber. C 54.6 H 2.29 N 15.9 Gef. C 54.6 H 2.50 N 16.5

**2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-diazid:** Zu 5.6 g *p*-Tosylhydrazid in 30 ccm Methanol und 3 ccm konz. Salzsäure läßt man bei  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  4.1 g 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4), gelöst in 170 ccm Methanol, zutropfen. Ein kleiner Teil des Chinons kristallisiert dabei in der Reaktionslösung aus, löst sich jedoch rasch beim Auftauen wieder. Das Lösungsmittel wird nun bei  $30^\circ$  Badtemperatur i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit Äther versetzt und auf  $-30^\circ$  gekühlt. Das Hydrazon kristallisiert cremefarben aus. Ausb. 3.4 g. Schmp.  $135^\circ$  (Zers.), farblose, radialstrahlige Prismenbüschel aus Methanol/Äther bei  $-30^\circ$ .

1 g des Tosylhydrazons versetzt man in einer auf  $-20^\circ$  gekühlten Reibschale mit wenigen Tropfen Äther und gibt rasch 0.2 g Natriumhydroxyd, in 1 ccm Wasser gelöst, zu. Es wird schnell innig verrieben, dann werden sofort ca. 5 g festes Kaliumcarbonat und 30 ccm Äther von  $-20^\circ$  zugefügt. Nach kurzem Verreiben wird der Äther abgegossen und noch 10mal mit kleinen Mengen Äther extrahiert. Die gesammelten Extrakte (ca. 300 ccm) werden auf  $-40^\circ$  gekühlt, wobei das Chinondiazid zur Abscheidung kommt. Ausb. 0.4 g (82 % d. Th.). Schmp.  $120^\circ$  (Zers.), gelbe, wattig verfilzte Nadeln und Prismen aus Äther bei  $-40^\circ$ . Spielend leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Lösungsmitteln. Kuppelt mit Phenolen in rotbraunen Tönen. Typische IR-Banden: 2105 und 1610/cm.

**2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-diazid-(4):** 5.6 g 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4), gelöst in 40 ccm Methanol, läßt man bei  $-10^\circ$  in eine Lösung von 7.6 g *p*-Tosylhydrazid in 30 ccm Methanol und 4 ccm konz. Salzsäure eintropfen. Gegen Ende setzt bereits die Abscheidung des gelben pulvrigen Hydrazons ein. Ausb. 7.8 g (62 % d. Th.), Schmp.  $121^\circ$ . Leuchtend gelbe Prismenbüschel aus Methanol.

6.0 g des Tosylhydrazons werden fein zerteilt und mit 100 ccm Methylenchlorid, 50 ccm Wasser und 50 g Eis in einem Scheidetrichter versetzt. Nach Zugabe von 20 ccm 1 *n* NaOH wird wenige Minuten geschüttelt, wobei die anfänglich rotorange gefärbte Lösung sich rasch aufhellt. Man trennt die Phasen, extrahiert nochmals nach, wäscht kurz mit Wasser und trocknet die organische Phase mit  $Na_2SO_4$ . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bei  $40^\circ$  hinterbleiben 2.6 g fleischrotes Chinondiazid (89 % d. Th.). Schmp.  $121^\circ$  (Zers. unter Gasbildung). Orangerote, lange Nadeln aus Petroläther. Kuppelt mit Phenolen. Typische IR-Banden: 2090 und 1615/cm.

**2-Methyl-naphthochinon-(1.4)-diazid:** 4.3 g 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) werden zusammen mit 4.7 g *p*-Tosylhydrazid in 40 ccm Methanol bei  $30^\circ$  2 Stdn. gerührt. Das Chinon geht langsam in Lösung, und die Abscheidung des Hydrazons in Form blitzender Prismen und Nadeln beginnt und wird durch Kühlung vervollständigt. Ausb. 6.5 g. Schmp.  $126^\circ$  (Zers. unter Gasbildung).

4 g des Tosylhydrazons versetzt man in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Wasser, 50 ccm Methylenchlorid, einigen Stückchen Eis und 12 ccm 1 *n* NaOH und schüttelt ca. 2 Min. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Lösung nochmals mit wenig Methylenchlorid, trocknet die vereinigten Auszüge und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das kristallin hinterbleibende Chinondiazid wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (97 % d. Th.). Schmp.  $142^\circ$  (Zers. unter Gasbildung), orangerote, flache, perlmutterglänzende Prismen aus Methanol. Kuppelt sehr schwer mit Phenolen. Typische IR-Banden: 2090 und 1625/cm.