

## 124. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

46. Mitteilung<sup>1)</sup>.

## 2,6-Polymethylen-benzochinone

von V. Prelog und K. Wiesner.

(19. III. 48.)

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir über die Herstellung von 2,6-Tetradecamethylen-benzochinon berichtet. Da die Benzochinon-Derivate mit einer Polymethylen-Brücke in m-Stellung für Untersuchungen über die Eigenschaften des Kohlenstoffringes von Interesse waren<sup>3)</sup>, stellten wir mehrere Ringhomologen der erwähnten Verbindung her.

Aus den bekannten 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen (I, n = 10—19)<sup>2)</sup> erhielten wir durch Reduktion mit Natriumdithionit die 2,6-Polymethylen-4-amino-phenole (II), welche durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig die entsprechenden 2,6-Polymethylen-benzochinone (III) gaben.

Die Reduktion von 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol (I, n = 9) zu dem entsprechenden Amino-phenol gelang weder mit Natrium-dithionit, noch mit *Raney*-Nickel in Feinsprit. In beiden Fällen entstanden ölige Produkte, deren Analyse zeigte, dass die Reduktion zu weit gegangen ist. Das 2,6-Hexamethylen-benzochinon (III, n = 9) konnte jedoch direkt aus 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol mit Blei(IV)-acetat in Eisessig nach *E. Ch. S. Jones* und *J. Kenner*<sup>4)</sup> erhalten werden.

Tabelle 1.

| n  | Name                         | Smp.       |
|----|------------------------------|------------|
| 9  | 2,6-Hexamethylen-benzochinon | ölig       |
| 10 | 2,6-Heptamethylen-,,         | 53—55°     |
| 11 | 2,6-Octamethylen-,,          | ca. 200°   |
| 12 | 2,6-Nonamethylen-,,          | 111,5—112° |
| 13 | 2,6-Decamethylen-,,          | 95—96°     |
| 14 | 2,6-Undecamethylen-,,        | 164—165°   |
| 15 | 2,6-Dodecamethylen-,,        | 94,5—97,5° |
| 16 | 2,6-Tridecamethylen-,,       | 89—90°     |
| 17 | 2,6-Tetradecamethylen-,,     | 63°        |
| 18 | 2,6-Pentadecamethylen-,,     | 48—50°     |
| 19 | 2,6-Hexadecamethylen-,,      | ölig       |

<sup>1)</sup> 45. Mitt. Helv. 31, 92 (1948).<sup>2)</sup> Helv. 30, 1465 (1947).<sup>3)</sup> Vgl. Helv. 31, 877 (1948).<sup>4)</sup> Soc. 1931, 1842.

Eine Zusammenstellung der hergestellten 2,6-Polymethylen-benzochinone (III) findet sich in der Tabelle 1.

Die 2,6-Polymethylen-benzochinone besitzen charakteristische Absorptionsspektren im Ultraviolett (vgl. Fig. 1, Kurven 9, 10, 14, 18), welche denjenigen von p-Benzochinon (Fig. 1, Kurve a) bzw. 2,6-Diäthyl-benzochinon (Fig. 1, Kurve b) sehr ähnlich sind. Durch Reduktion mit Natriumdithionit oder durch katalytische Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator gehen sie erwartungsgemäß in die entsprechenden 2,6-Polymethylen-hydrochinone (IV) über<sup>1)</sup>.

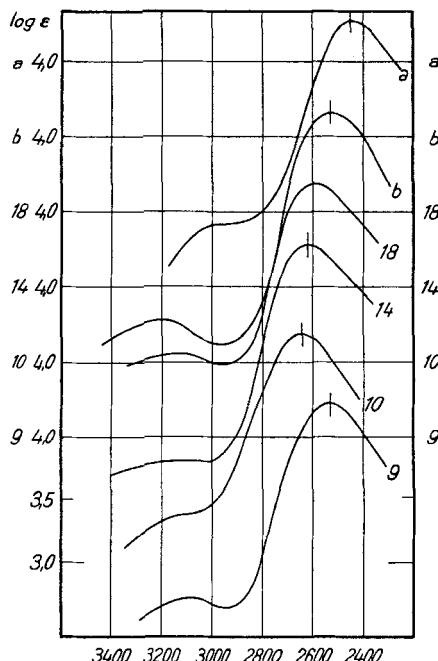
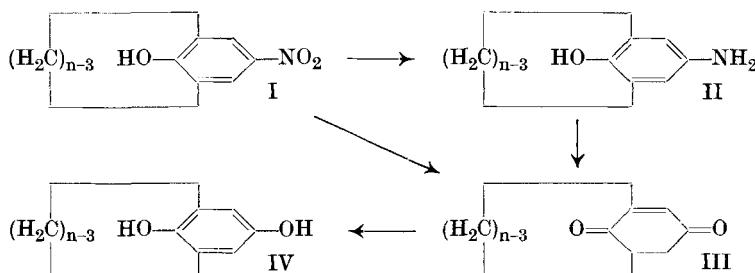


Fig. 1.



Wir danken der *Rockefeller-Foundation* in New York für das Fellowship, welches einem von uns (K. W.) die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

<sup>1)</sup> Über das polarographische Verhalten vgl. die folgende 47. Mitteilung, *Helv. 31*, 877 (1948).

Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

## A. 2,6-Polymethylen-3-amino-phenole (II).

Die Reduktion der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole<sup>2)</sup> wurde nach folgender allgemeinen Vorschrift ausgeführt: 100 mg des Nitro-phenols wurden in 5 cm<sup>3</sup> 6-proz. wässriger Natronlauge unter Zugabe von 2,5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst. Zu der siedend heissen Lösung gab man in kleinen Portionen Natriumdithionit bis zur Entfärbung des gelben Reaktionsgemisches zu. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert oder aus Petroläther bzw. Benzin in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre umkristallisiert.

## 2,6-Heptamethylen-4-amino-phenol (n = 10).

Aus 100 mg 2,6-Heptamethylen-4-nitro-phenol liessen sich durch Sublimation des rohen Reduktionsproduktes im Hochvakuum 80 mg des farblosen Amino-phenols vom Smp. 137—138° erhalten.

3,583 mg Subst. gaben 9,962 mg CO<sub>2</sub> und 2,967 mg H<sub>2</sub>O

2,940 mg Subst. gaben 0,180 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 726 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. C 76,05 H 9,33 N 6,82%

Gef. „, 75,88 „, 9,27 „, 6,86%

## 2,6-Nonamethylen-4-amino-phenol (n = 12).

200 mg 2,6-Nonamethylen-4-nitro-phenol gaben 172 mg eines farblosen, ölichen Reduktionsproduktes, welches nach einigem Stehen krystallin erstarrte. Durch Umlösen aus Benzin erhielten wir daraus farblose Krystalle vom Smp. 82—83°, welche zur Analyse im Hochvakuum destilliert wurden.

2,263 mg Subst. gaben 6,404 mg CO<sub>2</sub> und 2,023 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON Ber. C 77,20 H 9,94%

Gef. „, 77,23 „, 10,00%

## 2,6-Decamethylen-4-amino-phenol (n = 13).

500 mg 2,6-Decamethylen-4-nitro-phenol lieferten bei der Reduktion 450 mg eines Öls, welches durch Bespritzen mit Petroläther zur Krystallisation gebracht wurde. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert; Smp. 80,5—82°.

3,921 mg Subst. gaben 11,136 mg CO<sub>2</sub> und 3,606 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON Ber. C 77,68 H 10,19%

Gef. „, 77,51 „, 10,29%

## 2,6-Undecamethylen-4-amino-phenol (n = 14).

Aus 500 mg 2,6-Undecamethylen-4-nitro-phenol wurden 442 mg rohes Amino-phenol erhalten. Die aus Benzin umkristallisierte und im Hochvakuum destillierte Verbindung schmolz bei 93°.

3,540 mg Subst. gaben 10,128 mg CO<sub>2</sub> und 3,277 mg H<sub>2</sub>O

2,472 mg Subst. gaben 0,122 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 719 mm)

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON Ber. C 78,11 H 10,41 N 5,36%

Gef. „, 78,07 „, 10,35 „, 5,48%

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Absorptionsspektren im U.V. wurden in alkoholischer Lösung mit dem *Hilger*-Quarzspektrographen aufgenommen.

<sup>2)</sup> *Helv.* **30**, 1468 (1947).

2,6-Dodecamethylen-7-amino-phenol ( $n = 15$ ).

Das freie Amino-phenol, welches sowohl durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel, als auch durch Reduktion mit Natriumdithionit hergestellt wurde, konnte bisher nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden. Mit einigen Tropfen methanolischer Salzsäure wurde es deshalb in das krystalline Hydrochlorid übergeführt. Die aus Methanol-Essigester umgelöste Verbindung zersetze sich bei etwa 180°.

2,988 mg Subst. gaben 7,576 mg CO<sub>2</sub> und 2,550 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{29}ON, HCl$  Ber. C 69,31 H 9,70%  
 Gef. „ 69,19 „ 9,55%

2,6-Tridecamethylen-4-amino-phenol ( $n = 16$ ).

Aus 2,0 g 2,6-Tridecamethylen-4-nitro-phenol erhielt man 1,65 g rohes Amino-phenol, welches zur Analyse aus Petroläther umgelöst und im Hochvakuum destilliert wurde; Smp. 87—88°.

3,798 mg Subst. gaben 10,967 mg CO<sub>2</sub> und 3,653 mg H<sub>2</sub>O  
 2,642 mg Subst. gaben 0,117 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 733 mm)  
 $C_{19}H_{31}ON$  Ber. C 78,84 H 10,80 N 4,84%  
 Gef. „ 78,80 „ 10,76 „ 4,99%

2,6-Pentadecamethylen-4-amino-phenol ( $n = 18$ ).

Aus 800 mg 2,6-Pentadecamethylen-4-nitro-phenol wurden 610 mg Amino-phenol gewonnen. Zur Analyse wurde aus Petroläther umgelöst und im Hochvakuum destilliert Smp. 122—123°.

3,933 mg Subst. gaben 11,410 mg CO<sub>2</sub> und 3,830 mg H<sub>2</sub>O  
 4,340 mg Subst. gaben 0,174 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 730 mm)  
 $C_{21}H_{35}ON$  Ber. C 79,44 H 11,11 N 4,41%  
 Gef. „ 79,17 „ 10,90 „ 4,49%

2,6-Hexadecamethylen-4-amino-phenol ( $n = 19$ ).

310 mg rohes Amino-phenol, welches durch Reduktion von 400 mg 2,6-Hexadecamethylen-4-nitro-phenol erhalten worden waren, wurden aus Petroläther umgelöst und zur Analyse im Hochvakuum destilliert; Smp. 124—125°.

3,775 mg Subst. gaben 11,070 mg CO<sub>2</sub> und 3,668 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{37}ON$  Ber. C 79,70 H 11,26%  
 Gef. „ 80,03 „ 10,87%

## B. 2,6-Polymethylen-benzochinone (III).

Mit Ausnahme von 2,6-Hexamethylen-benzochinon wurden die 2,6-Polymethylen-benzochinone durch Oxydation von 2,6-Polymethylen-4-amino-phenolen mit Chromsäure erhalten. Zu der etwa 2-proz. Lösung des Amino-phenols in Eisessig wurden 1,2 Mol in Eisessig gelöstes Chrom(VI)-oxyd zugetropft und das Gemisch auf 40—45° erwärmt. Die grünbraune Lösung versetzte man mit etwas Methanol, um das überschüssige Oxydationsmittel zu zerstören. Das Reaktionsgemisch wurde darauf mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Das rohe Chinon, welches nach dem Eindampfen der mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge zurückblieb, wurde in Benzol gelöst und an der 30-fachen Menge Aluminiumoxyd chromatographiert. Die 2,6-Polymethylen-chinone waren in den ersten Benzol-Eluaten enthalten und wurden in den meisten Fällen nach dem Eindampfen des Lösungsmittels krystallin erhalten. Zum Umkristallisieren wurde in wenig Chloroform gelöst und mit Methanol versetzt. Zur Analyse sublimierte man die gereinigten krystallinen Verbindungen im Hochvakuum. Die nichtkrystallinen, ölichen Chinone wurden nach der chromatographischen Reinigung im Hochvakuum destilliert.

2, 6-Hexamethylen-benzochinon ( $n = 9$ ).

200 mg 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol in 120 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden 6 Stunden bei Zimmertemperatur mit 0,8 g Blei(IV)-acetat stehen gelassen. Das mit Wasser versetzte Reaktionsgemisch schüttelte man mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man an 10 g Aluminiumoxyd, wobei mit Benzol 183 mg eines gelben Öles eluiert wurden, aus welchem im Hochvakuum bis 110° 89 mg eines gelben Öles herausdestilliert werden konnten. Dieses wurde zur Analyse nochmals im Kragenkolben rektifiziert.

3,553 mg Subst. gaben 9,839 mg CO<sub>2</sub> und 2,390 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{12}H_{14}O_2$  Ber. C 75,76 H 7,42%  
 Gef. „ 75,56 „ 7,53%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2540 Å (vgl. Fig. 1, Kurve 9).

2, 6-Heptamethylen-benzochinon ( $n = 10$ ).

Aus 40 mg 2,6-Hexamethylen-4-amino-phenol wurden durch Oxydation mit Chromsäure 17 mg des gelben Chinons erhalten, welches bei 53—55° schmolz.

3,387 mg Subst. gaben 9,465 mg CO<sub>2</sub> und 2,420 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{13}H_{16}O_2$  Ber. C 76,44 H 7,90%  
 Gef. „ 76,26 „ 8,00%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2640 Å (Fig. 1, Kurve 10).

2, 6-Octamethylen-benzochinon ( $n = 11$ ).

49 mg 2,6-Octamethylen-4-nitro-phenol wurden auf übliche Weise mit Natriumdithionit reduziert und das rohe Amino-phenol mit Chromsäure oxydiert. Das erhaltene Chinon (20 mg) schmolz unter Zersetzung bei ungefähr 200°.

3,698 mg Subst. gaben 10,457 mg CO<sub>2</sub> und 2,784 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{14}H_{18}O_2$  Ber. C 77,03 H 8,31%  
 Gef. „ 77,17 „ 8,42%

2, 6-Nonamethylen-benzochinon ( $n = 12$ ).

170 mg 2,6-Nonamethylen-4-amino-phenol gaben bei der Oxydation mit Chromsäure 80 mg Chinon, welches bei 111,5—112° schmolz.

3,640 mg Subst. gaben 10,338 mg CO<sub>2</sub> und 2,808 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{15}H_{20}O_2$  Ber. C 77,55 H 8,68%  
 Gef. „ 77,50 „ 8,63%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2630 Å.

2, 6-Decamethylen-benzochinon ( $n = 13$ ).

Aus 400 mg 2,6-Decamethylen-4-amino-phenol wurden 196 mg Chinon erhalten; Smp. 95—96°.

3,805 mg Subst. gaben 10,870 mg CO<sub>2</sub> und 3,118 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{22}O_2$  Ber. C 78,01 H 9,00%  
 Gef. „ 77,96 „ 9,17%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2620 Å.

## 2, 6-Undecamethylen-benzochinon (n = 14).

440 mg 2,6-Undecamethylen-4-amino-phenol gaben 207 mg Chinon, welches nach Umkristallisieren bei 164—165° schmolz.

3,555 mg Subst. gaben 10,204 mg CO<sub>2</sub> und 2,948 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{24}O_2$  Ber. C 78,42 H 9,29%  
 Gef. „ 78,33 „ 9,28%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2620 Å (Fig. 1, Kurve 14).

## 2, 6-Dodecamethylen-benzochinon (n = 15).

Aus 112 mg rohem 2,6-Dodecamethylen-4-amino-phenol ließen sich 50 mg Chinon gewinnen; Smp. 94,5—97,5°.

3,454 mg Subst. gaben 9,970 mg CO<sub>2</sub> und 2,960 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{26}O_2$  Ber. C 78,79 H 9,55%  
 Gef. „ 78,77 „ 9,59%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2610 Å.

## 2, 6-Tridecamethylen-benzochinon (n = 16).

Aus 1,5 g des 2,6-Tridecamethylen-4-amino-phenol wurden 0,91 g Chinon erhalten; Smp. 89—90°.

3,892 mg Subst. gaben 11,256 mg CO<sub>2</sub> und 3,416 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{19}H_{28}O_2$  Ber. C 79,12 H 9,79%  
 Gef. „ 78,93 „ 9,82%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2600 Å.

## 2, 6-Pentadecamethylen-benzochinon (n = 18).

550 mg 2,6-Pentadecamethylen-4-amino-phenol gaben 200 mg Chinon vom Smp. 48—50°.

3,758 mg Subst. gaben 10,962 mg CO<sub>2</sub> und 3,419 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{21}H_{32}O_2$  Ber. C 79,70 H 10,19%  
 Gef. „ 79,60 „ 10,18%

Das Hauptmaximum des U.V.-Absorptionsspektrums liegt bei 2600 Å (Fig. 1, Kurve 18).

## 2, 6-Hexadecamethylen-benzochinon (n = 19).

Aus 250 mg 2,6-Hexadecamethylen-4-amino-phenol erhielten wir 50 mg des gelben, ölichen Chinons, welches zur Analyse im Hochvakuum bei 98° destilliert wurde.

3,702 mg Subst. gaben 10,842 mg CO<sub>2</sub> und 3,422 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{34}O_2$  Ber. C 79,95 H 10,37%  
 Gef. „ 79,92 „ 10,34%

**C. 2,6-Polymethylen-hydrochinone (IV).**

## 2, 6-Decamethylen-hydrochinon (n = 13).

115 mg des 2,6-Decamethylen-benzochinons wurden in 50 cm<sup>3</sup> Essigester mit einem vorhydrierten Katalysator aus 20 mg Platinoxyd hydriert, wobei in etwa 10 Minuten 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Durch Umlösen des Hydrierungsproduktes aus Petroläther erhielten wir farblose Krystalle vom Smp. 95,5—96,5°, welche zur Analyse im Hochvakuum sublimiert wurden.

3,812 mg Subst. gaben 10,786 mg CO<sub>2</sub> und 3,358 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{24}O_2$  Ber. C 77,37 H 9,74%  
 Gef. „ 77,22 „ 9,86%

2, 6-Undecamethylen-hydrochinon ( $n = 14$ ).

Aus 100 mg 2,6-Undecamethylen-benzochinon wurde auf analoge Weise durch Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator das farblose Hydrochinon vom Smp. 116—118° gewonnen.

3,931 mg Subst. gaben 11,188 mg  $\text{CO}_2$  und 3,550 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$  Ber. C 77,82 H 9,99%

Ber. „, 77,67 „, 10,11%

2, 6-Dodecamethylen-hydrochinon ( $n = 15$ ).

200 mg 2,6-Dodecamethylen-benzochinon wurden in Benzol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von Natriumdithionit gut durchgeschüttelt. Das durch Eindampfen der benzolischen Lösung erhaltene Reduktionsprodukt krystallisierte man aus Petroläther um; Smp. 113°.

3,824 mg Subst. gaben 10,908 mg  $\text{CO}_2$  und 3,554 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$  Ber. C 78,21 H 10,21%

Gef. „, 77,85 „, 10,40%

2, 6-Tridecamethylen-hydrochinon ( $n = 16$ ).

Das Produkt, welches durch Reduktion von 2,6-Tridecamethylen-benzochinon mit Natriumdithionit hergestellt wurde, schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 89,5—90°.

3,600 mg Subst. gaben 10,310 mg  $\text{CO}_2$  und 3,313 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$  Ber. C 78,57 H 10,41%

Gef. „, 78,16 „, 10,30%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser* und *G. Cornali* ausgeführt.

## Zusammenfassung.

Aus 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen (I) wurde über die 2,6-Polymethylen-4-amino-phenole (II) die Reihe der ringhomologen 2,6-Polymethylen-benzochinone (III) ( $n = 10—19$ ) hergestellt. Das 2,6-Hexamethylen-benzochinon (III  $n = 9$ ) konnte aus 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol durch Einwirkung von Blei(IV)-acetat in Eisessig gewonnen werden.

Die 2,6-Polymethylen-benzochinone gehen durch katalytische Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig oder durch Reduktion mit Natriumdithionit in die entsprechenden 2,6-Polymethylen-hydrochinone (IV) über.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.