

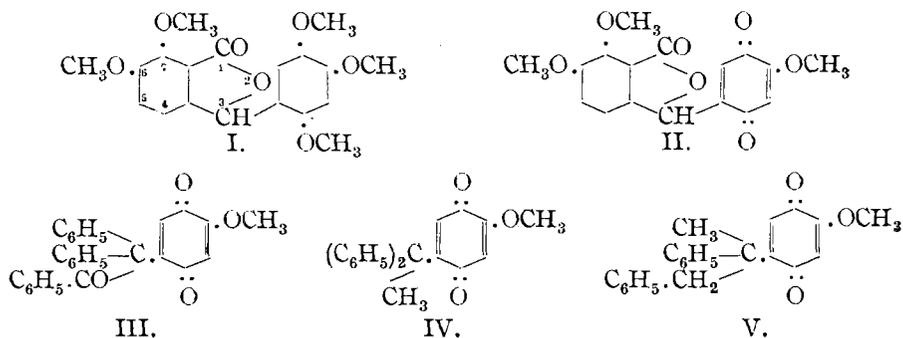
211. Tibor Széki: Über eine leichte Überführung einiger Oxyhydrochinon-trimethyläther-Derivate in Chinon-Verbindungen.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Szeged, Ungarn.]

(Eingegangen am 6. April 1929.)

Die Abspaltung der Alkylgruppen von mehrwertigen Phenol-äthern geschieht meistens — wie bekannt — mittels Jodwasserstoffsäure. Eine partielle Entmethylierung ist mit dem von Stoermer¹⁾, ferner von K. Auwers und E. Rietz²⁾ angegebenen Verfahren durchführbar, wobei eine essigsäure Bromwasserstoffsäure-Lösung bzw. Aluminiumchlorid angewendet wird. Alle diese Methoden sind für Oxyhydrochinon-trimethyläther-Verbindungen nicht anwendbar, weil dabei diese Körper — auch bei vorsichtigster Behandlung — verharzen oder unverändert bleiben. Nur durch Einwirkung von Salpeter- und Salpetrigsäure auf 2.4.5-Trimethoxy-anilin³⁾, Asaron-säure⁴⁾ und Asarylaldehyd⁵⁾ ist es bis jetzt gelungen, ein oder zwei Methoxygruppen weg zu oxydieren und entsprechende Chinone bzw. Chinon-oxime darzustellen.

Bei dem Studium einiger Trimethoxyphenyl-phthalide beobachtete ich nun, daß diese Verbindungen in Eisessig-Lösung äußerst leicht schon in der Kälte mit wenig konz. Salpetersäure in Chinone übergehen, wobei die in *para*-Stellung zueinander stehenden beiden Oxymethylgruppen oxydiert werden. So wurde aus dem durch Kondensation von Opiansäure und Oxyhydrochinon-trimethyläther dargestellten 3-[2'.4'.5'-Trimethoxyphenyl]-mekonin (I) das 2-Methoxy-5-mekonyl-benzochinon (II), aus dem aus Phthaldehidsäure und demselben Phenoläther gebildeten 3-[2'.4'.5'-Trimethoxyphenyl]-phthalid das 2-Methoxy-5-phthalidylbenzochinon erhalten. Diphenyl-[2.4.5-trimethoxyphenyl]-benzoylmethan, $(C_6H_5)_2[C_6H_2(OCH_3)_3]C.CO.C_6H_5$, α, α -Diphenyl- α -[2.4.5-trimethoxyphenyl]-äthan, $(C_6H_5)_2[C_6H_2(OCH_3)_3]C.CH_3$, und α, β -Diphenyl- β -[2.4.5-trimethoxyphenyl]-propan⁶⁾, $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5).[C_6H_2(OCH_3)_3].CH_3$ sind in gleicher Weise zu den entsprechenden Chinonen (III, IV, V) oxydierbar.



Die oben erwähnten Trimethoxyphenyl-Derivate des Mekonins und des Phthalids liefern, bei niedriger Temperatur mit rauchender

¹⁾ B. **41**, 321 [1908].

²⁾ B. **40**, 907, 3515 [1907].

³⁾ Arch. Pharmaz. **245**, 262—283.

⁴⁾ B. **39**, 3680 [1906], **44**, 2293 [1911].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 195—199.

⁶⁾ Acta Szeged. **1925**, 5; C. **1926**, I 1983.

Salpetersäure behandelt, gleichfalls Chinone. Das erstere nimmt bei dieser Reaktion eine Nitrogruppe auf, deren Stellung durch Oxydation des aus Nitro-opiansäure und Oxy-hydrochinon-trimethyläther erhaltenen Kondensationsproduktes ermittelt werden konnte. Diese Verbindung war nämlich identisch mit dem Nitrokörper, welchen ich aus Trimethoxyphenyl-mekonin durch rauchende Salpetersäure erhalten habe. Das Trimethoxyphenyl-phthalid nimmt bei dieser Reaktion keine Nitrogruppe auf; es bildet sich ein hellgelbes, gut kristallisierendes, stickstoff-freies Produkt, welches gleiche Zusammensetzung mit dem in Eisessig-Lösung erhaltenen, dunkelroten Phthalidyl-methoxy-chinon zeigte. Worin die Ursache dieser großen Farbendifferenz liegt, konnte einstweilen nicht festgestellt werden.

Alle oben bezeichneten Chinone lassen sich durch Schwefligsäure zu den entsprechenden zweiwertigen Phenolen reduzieren. Die aus Phthalidyl- und Mekonyl-chinonen erhaltenen farblosen Phenole lösen sich in verd. Alkalien mit intensiv gelblich-roter Farbe.

2.4.5 - Trimethoxy - acetophenon, Nonamethoxy - triphenylmethan, Anisyl-asaryl-carbinol und Asaryl-naphthyl-carbinol liefern in Eisessig-Lösung mit Salpetersäure — unter gleichen Umständen — Trimethoxy-nitro-benzol.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Beschreibung der Versuche.

3-[2'.4'.5'-Trimethoxy-phenyl]-mekonin.

o-Aldehydsäuren lassen sich nach der Methode von A. Bistrzycki und G. J. Oehlert⁷⁾ mit Phenolen und Phenol-äthern bei Gegenwart von 73-proz. Schwefelsäure leicht zu Oxy- bzw. Alkyloxy-phenyl-phthaliden kondensieren. Zwecks Darstellung der Trimethoxy-phenylverbindung wurde dieses Verfahren angewandt.

4.5 g Opiansäure und 3.4 g Oxy-hydrochinon-trimethyläther wurden in einem dickwandigen Reagensglas unter mäßigem Kühlen und gutem Umrühren mit 7 ccm 73-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 3–4 stdg. Stehen wurde das fest gewordene, rötlich-lila gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasser zerrieben, gut ausgewaschen und aus siedendem Alkohol oder Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 6.7–7 g.

Die farblosen, in kleinen Nadeln ausgeschiedenen Krystalle schmelzen — nach dem Trocknen — unscharf zwischen 115–119°. Die Verbindung löst sich meist leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit tief kirschroter Farbe aufgenommen. Die Krystalle färben sich, einige Stunden am Tageslicht stehend, an ihrer Oberfläche gelb.

Nach den Eigenschaften des besprochenen Körpers und nach den unten beschriebenen Derivaten desselben kann man jedoch annehmen, daß hier ein Trimethoxyphenyl-mekonin vorliegt. Das Trimethoxy-benzol verbindet sich — nach den schon bekannten Eigenschaften dieses Phenol-äthers — mit dem Mekonin-Rest an dem zur Oxymethylgruppe *para*-ständigen Kohlenstoffatom.

⁷⁾ B. 27, 2632 [1894]; A. Bistrzycki und Zen-Ruffinen, Helv. chim. Acta 3, 369 [1920].

Die Analysen stimmen mit den für die angenommene Formel (I) berechneten Werten nicht scharf überein. Die Differenzen können entweder von einem gleichzeitig gebildeten fremden Körper herrühren, von welchem die Substanz durch Umkrystallisieren kaum zu befreien ist, oder aber daher, daß die Substanz beim Umkrystallisieren vom Luft-Sauerstoff vielleicht etwas verändert wird. Für die Zersetzlichkeit des Körpers spricht auch die Erscheinung, daß die Krystalle ihren farblosen Zustand leicht verlieren.

Von den Analysen, welche mit auf verschiedene Weise gereinigten Substanzen durchgeführt wurden, waren folgende die besten:

0.1882 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1914 g Sbst.: 0.4392 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.2208 g Sbst.: 0.7134 g AgJ. — 0.2136 g Sbst.: 0.6876 g AgJ.

C₁₉H₂₀O₇. Ber. C 63.31, H 5.59, CH₃O 43.05.
Gef. „ 62.47, 62.60, „ 5.71, 5.65, „ 42.68, 42.53.

Opiansäure-methylester kondensiert sich unter gleichen Umständen mit 2 Mol. Oxy-hydrochinon-trimethyläther zum

4.5.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Oktamethoxy-triphenylmethan-6-carbonsäure-methylester, (CH₃O)₂C₆H₂(COOCH₃).CH[C₆H₂(OCH₃)₃]₂.

Aus Alkohol weiße Krystalle. Schmp. 143⁰. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit dunkelroter Farbe. Mit verd. Alkalien gekocht, bleibt die Verbindung unverändert.

0.1713 g Sbst.: 0.4019 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 3.405 mg Sbst.: 13.235 mg AgJ.
C₂₈H₃₄O₁₀. Ber. C 64.20, H 6.27, CH₃O 51.47. Gef. C 63.98, H 6.15, CH₃O 51.35.

3-[2'.4'.5'-Trimethoxy-phenyl]-4-nitro-mekonin.

Die Vereinigung äquimolekularer Mengen von Nitro-opiansäure (5.1 g) und Oxy-hydrochinon-trimethyläther (3.4 g) erfolgte in der beim Mekonyl-oxy-hydrochinon-trimethyläther beschriebenen Weise, unter Anwendung von 85-proz. Schwefelsäure (8 ccm). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht während des Hinzufügens der Schwefelsäure und nimmt eine grüne, später gelblich-braune Farbe auf. Das mit Wasser behandelte Rohprodukt wird mit warmem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 65 % d. Th. Citronengelbe, mikroskopische Krystalle, welche in siedendem Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aceton ziemlich löslich sind. Ihre rötlich-gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen grün, später violett. Schmp. 184⁰, ohne Zersetzung.

0.2066 g Sbst.: 0.4248 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.2069 g Sbst.: 0.5954 g AgJ.
C₁₉H₁₈O₉N. Ber. C 56.29, H 4.69, CH₃O 38.27. Gef. C 56.08, H 5.17, CH₃O 38.01.

2-Methoxy-5-mekonyl-benzochinon (II).

Zur Oxydation des Trimethoxyphenyl-mekonins (I) löst man 2 g Substanz unter Erwärmen in 8 ccm Eisessig auf und versetzt diese, mit Eiswasser vorsichtig abgekühlte, Lösung tropfenweise mit 1 ccm einer Säuremischung, welche aus gleichen Volumina Eisessig und rauchender Salpetersäure (*d* = 1.48) bereitet wurde. Nach einigen Minuten, besonders schnell beim Reiben mit einem Glasstabe, beginnen sich bald aus dem Reaktionsgemisch ziegelrote Krystalle auszuscheiden. Nach 3–4-stdg. Stehen filtriert man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und wäscht sie schließlich mit Alkohol. Um die Substanz zu reinigen, krystallisiert man sie aus siedendem Eisessig um. Die Krystalle sind in heißem Alkohol oder Benzol sehr schlecht, in Chloroform und Aceton etwas besser, in lauwarmen Alkalien mit gelbroter

Farbe gut löslich. Schmelzpunkt unscharf; die Substanz schrumpft bei 202—204⁰ und schmilzt gegen 220⁰ zu einer dunkelroten Masse zusammen.

0.1756 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.2006 g Sbst.: 0.4554 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 0.4458 g AgJ.

C₁₇H₁₄O₇. Ber. C 61.82, H 4.24, CH₃O 28.18.
Gef. „ 61.97, 61.92, „ 4.38, 4.34, „ 27.90.

Oxydiert man die Mekonylverbindung mit konz. Salpetersäure, so erhält man das

2-Methoxy-5-[4'-nitro-mekonyl]-benzochinon.

Zu seiner Gewinnung wurden zu 60 g auf —10⁰ abgekühlter rauchender Salpetersäure ($d = 1.48$) binnen $\frac{1}{2}$ Stde. in sehr kleinen Anteilen allmählich unter starkem Turbinieren 12 g Mekonyl-trimethoxy-benzol (I) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch läßt man in der Kälte 10—15 Min. stehen und gießt es nachher in viel Wasser. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Das mit Alkohol behandelte rohe Nitroprodukt wog (nach dem Trocknen) 10.3 g. Die Verbindung wird durch 2-maliges Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in reinem Zustande gewonnen und bildet alsdann sehr kleine, citronengelbe Nadeln, welche bei 199—200⁰ unt. Zers. schmelzen. Die Krystalle lösen sich ziemlich in siedendem Aceton, Chloroform, Essigester, schwerer in Benzol, gut in heißem Eisessig. Von konz. Schwefelsäure werden sie mit gelblich-roter Farbe aufgenommen, welche sich beim Erwärmen anfangs in grün, später in tiefblau verändert.

0.2170 g Sbst.: 0.4316 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.2102 g Sbst.: 0.4213 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 6.1 ccm N (22⁰, 755 mm). — 3.485 mg Sbst.: 0.1352 ccm N (17⁰, 713 mm). — 0.2096 g Sbst.: 0.3900 g AgJ.

C₁₇H₁₃O₉N. Ber. C 54.40, H 3.46, N 3.73, CH₃O 24.80.
Gef. „ 54.24, 54.55, „ 4.12, 3.89, „ 3.87, 4.28, „ 24.69.

Oxydiert man die aus Nitro-opiansäure und Oxy-hydrochinon-trimethyläther erhaltene Nitro-mekonylverbindung in ganz gleicher Weise mit rauch. Salpetersäure, so bildet sich ein mit dem obigen Chinon identischer Körper. Dadurch wurde die Stellung der Nitrogruppe festgestellt.

0.1960 g Sbst.: 0.3902 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 0.4002 g AgJ.
Gef. C 54.20, H 3.92, CH₃O 24.68.

2-Methoxy-5-phthalidyl-benzochinon (analog II)

Die Darstellung erfolgte genau wie die des entsprechenden Mekonylchinon-Derivates. Ziegelrote Krystalle, die beim Umlösen aus Eisessig dunkelrot werden. Aus der von dem Rohprodukt abfiltrierten Mutterlauge scheiden sich nach einigem Stehen hellgelbe Krystalle aus, welche mit dem roten Körper die gleiche Zusammensetzung haben. Schmelzpunkt der ziegelroten Krystalle 152—154⁰.

0.1770 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.2339 g Sbst.: 0.2012 g AgJ.
C₁₆H₁₀O₅. Ber. C 66.66, H 3.70, CH₃O 11.48. Gef. C 66.88, H 3.78, CH₃O 11.36.

Dieselbe stickstoff-freie Verbindung bildet sich auch dann, wenn, wie bei der Darstellung des Nitro-mekonylchinons, auf Trimethoxyphenylphthalid mit rauchender Salpetersäure eingewirkt wird. In diesem Falle bilden sich jedoch citronengelbe Krystalle, welche sich von der obigen Ver-

bindung auch dadurch unterscheiden, daß sie keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen; sie beginnen bei 160° sich rot zu färben, um dann zwischen 170° und 180° zu einer halbflüssigen Masse zusammen zu schmelzen.

0.1950 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.2244 g Sbst.: 0.1930 g AgJ.
Gef. C 66.60, H 3.81, CH₃O 11.36.

2-Methoxy-5-[diphenyl-benzoyl-methyl]-benzochinon (III).

Dieser Körper wurde aus Diphenyl-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-benzoyl-methan genau auf dieselbe Weise wie das Methoxy-mekonylchinon gewonnen. Aus Eisessig ungelöst, bildet er orangegelbe Krystalle, die bei 181° schmelzen.

0.1823 g Sbst.: 0.5296 g CO₂, 0.0812 g H₂O.
C₂₇H₂₀O₄. Ber. C 79.41, H 4.90. Gef. C 79.23, H 4.98.

2-Methoxy-5-[α, α -diphenyl-äthyl]-benzochinon (IV).

α, α -Diphenyl- α -[trimethoxy-phenyl]-äthan wurde in Eisessig-Lösung mit Salpetersäure in oben besprochener Weise behandelt. Aus Eisessig zinnoberrote Krystalle. Schmp. 198°.

0.1764 g Sbst.: 0.5126 g CO₂, 0.0900 g H₂O.
C₂₁H₁₈O₃. Ber. C 79.24, H 5.66. Gef. C 79.25, H 5.70.

2-Methoxy-5-[α, β -diphenyl-isopropyl]-benzochinon (V).

Aus α, β -Diphenyl- β -[trimethoxy-phenyl]-propan in analoger Weise, wie die vorher beschriebenen Verbindungen erhalten. Scheidet sich aus Eisessig in carminroten Krystallen ab. Schmelzpunkt unscharf 183–184°.

0.1708 g Sbst.: 0.4988 g CO₂, 0.0941 g H₂O.
C₂₂H₂₀O₃. Ber. C 79.51, H 6.02. Gef. C 79.60, H 6.16.

2-Methoxy-5-mekonyl-hydrochinon.

Man suspendiert 2 g fein zerriebenes Methoxy-mekonylchinon in ca. 20 ccm 30-proz. Essigsäure und leitet in die Lösung unter mäßigem Kühlen Schwefeldioxyd ein. Die vollständige Reduktion findet schon nach 1/4 Stde. statt; die roten Krystalle verlieren ihre Farbe, gehen bald in Lösung, und in kurzer Zeit scheiden sich die glänzenden, blättrigen Krystalle des Hydrochinons aus. Nach 1-stdg. Stehen werden die Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig kaltem Wasser schnell gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Aus verd. Alkohol 2-mal umkrystallisiert, schmilzt die reine, fast farblose Verbindung bei 210°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, ist aber unlöslich in Ligroin und Benzol. Alkalilauge löst das Phenol mit gelblich-roter Farbe.

0.1910 g Sbst.: 0.4302 g CO₂, 0.0848 g H₂O.
C₁₇H₁₆O₇. Ber. C 61.44, H 4.81. Gef. C 61.43, H 4.96.

Das Diacetylprodukt wird nach der allgemeinen Methode mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium dargestellt. Es bildet einen weißen, krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol einen Schmp. von 158° zeigt.

0.1816 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0790 g H₂O.
C₂₁H₂₀O₉. Ber. C 60.57, H 4.80. Gef. C 60.62, H 4.86.

2-Methoxy-5-phthalidyl-hydrochinon.

Diese Verbindung wurde aus Methoxy-phthalidyl-chinon mittels schwefliger Säure, wie die vorher beschriebene Verbindung, dargestellt. Aus verd. Alkohol schneeweiße Krystalle, die bei 204° schmelzen. Sie lösen sich in Alkalien mit gelblich-roter Farbe.

0.1717 g Subst.: 0.4162 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅. Ber. C 66.17, H 4.41. Gef. C 66.12, H 4.52.

Ihr Acetylderivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 178°.

0.1798 g Subst.: 0.4228 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₇. Ber. C 64.04, H 4.49. Gef. C 64.13, H 4.59.

212. N. Orlow und N. Lichatschew: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. März 1929.)

In unserer Mitteilung über die pyrogene Zersetzung des Chrysens unter Wasserstoff-Druck¹⁾ hat sich insofern ein Irrtum eingeschlichen, als bei der Besprechung der Reaktionen der I. Berginisat-Fraktion die Nitrierung und Oxydation der leichten Kohlenwasserstoff-Schicht (nach dem Behandeln der Fraktion mit 7-proz. Oleum) angegeben worden ist. In Wirklichkeit handelt es sich um die Nitrierung und Oxydation der gesamten I. Fraktion und nicht der Benzin-Schicht.

¹⁾ B. 62, 719 [1929], u. zw. S. 720, Zeile 1—3 von unten und S. 721, Zeile 1—3 von oben.

Berichtigungen.

Jahrg. 59, Heft 4, S. 640, 175 mm v. o. lies „3.4 g“ statt „3 g“.

Jahrg. 59, Heft 5, S. 902, 75 mm v. o. lies „3-Nitro-6-äthoxy-“ statt „3-Nitro-4-äthoxy-“.

Jahrg. 62, Heft 2, S. 355, 163 mm v. o. lies „170—171°“ statt „140—141°“.

Jahrg. 62, Heft 2, S. 357, 18 mm v. o. lies „140—141°“ statt „170—171°“.

Jahrg. 62, Heft 2, S. 357, 15 mm v. o. lies „leichter“ statt „schwerer“.