

### 157. Ernst Koenigs und Heinz Greiner: Zur Kenntnis der Hydrochinon-pyridinium-salze.

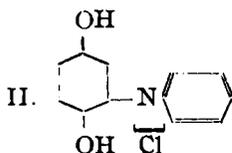
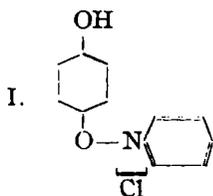
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Februar 1931.)

Von dem einen von uns ist gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, welche sich mit der Einwirkung von Pyridin und Säure-chloriden auf verschiedene Stoffe beschäftigten<sup>1)</sup>. Im Anschluß hieran sind die Versuche ausgeführt worden, die in dieser Notiz und daran anschließend beschrieben sind. Wir hätten vorgezogen, zu warten und die Arbeiten im Zusammenhang zu veröffentlichen, doch veranlassen uns einige kürzlich erschienene Untersuchungen<sup>2)</sup>, unsere Resultate bereits jetzt zu publizieren, da die Möglichkeit besteht, daß bei weiterem Verfolgen der erwähnten Versuche die Herren Autoren zu denselben Ergebnissen gelangen, wie wir in der zweiten Arbeit.

Wir hatten zunächst Benzoylchlorid, Pyridin und Naturkupfer C auf Chinon einwirken lassen; es erfolgte eine sehr stürmische Reaktion, und als wir den Versuch vorsichtig wiederholten, konnten wir 2 bereits bekannte Stoffe aus dem Reaktionsgemenge isolieren, nämlich Hydrochinon-di-benzoë Säure-ester<sup>3)</sup> und Hydrochinon-pyridinium-chlorid. Salze dieser Base sind zuerst von Ortoleva und di Stefano<sup>4)</sup> erhalten worden, einmal aus Hydrochinon, Pyridin und Jod, dann aus Chinon, Pyridin und Halogenwasserstoff-, Salpeter- oder Schwefelsäure.

Ortoleva hatte die erstere Reaktion ebenso mit Brenzcatechin bewerkstelligen können und auch Chinolinumkörper von diesem Typus dargestellt. Die Formel I, welche Ortoleva aufgestellt hatte, wurde von de Barry Barnett, Cook und Driscoll<sup>5)</sup> widerlegt; da zweifellos ein recht beständiges quaternäres Ammoniumsalz vorliegt, und die englischen Forscher Diacetylverbindungen aus ihren Stoffen gewinnen konnten — im Gegensatz zu Ortoleva, dem nur einen Essigsäure-Rest einzuführen gelang —, so faßten sie die neuen Verbindungen als Hydrochinon-pyridinium-salze auf. Sie haben auch noch die Naphthochinone in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen.



Da uns die Formel von Ortoleva wenig glaublich erschien, hatten wir, noch bevor wir die Arbeit von Barnett kannten, den Versuch gemacht,

<sup>1)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 507 562; C. 1930, II 2837.

<sup>2)</sup> H. Meyer u. R. Graf, B. 61, 2202 [1928]; R. Graf, B. 64, 21 [1931].

<sup>3)</sup> O. Döbner, A. 210, 263 [1881].

<sup>4)</sup> G. Ortoleva u. G. di Stefano, Gazz. chim. Ital. 31, II 256 [1901].

<sup>5)</sup> E. de Barry Barnett, J. W. Cook u. E. P. Driscoll, Journ. chem. Soc. London 128, 503 [1923].

durch Chlorieren der Verbindung zur Aufklärung ihrer Konstitution beizutragen. Bei Anwendung von Phosphorpentachlorid hatten wir keinen Erfolg, deshalb wandten wir Thionylchlorid an und erhielten einen schön krystallisierten, stickstoff-freien Körper, den wir zu unserer Überraschung als Chloranil, ein wechselndes Gemisch von Tri- und Tetrachlor-chinon erkennen konnten. Wir haben diese Reaktion auch auf 2 Homologe angewandt. Das 1.4-Dioxy-naphthalin-2-pyridinium-chlorid bildete glatt 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon, während bei dem Hydrochinon-chinolinium-chlorid die Reaktion ohne Sprengung des Moleküls nur zu einem Ersatz von 3 Wasserstoffatomen durch Chlor zu führen scheint.

Wir haben noch versucht, analog dem eleganten Verfahren von Zincke<sup>6)</sup>, der aus Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid durch Einwirken von Anilin Glutacon-dianil und Dinitro-anilin erhielt, die Hydrochinon-pyridiniumverbindungen mittelst Anilin aufzuspalten. Während das Hydrochinon-pyridinium-chlorid nicht angegriffen wurde, gab das 1.4-Dioxy-naphthalin-2-pyridinium-chlorid bei dem Erhitzen mit Anilin bald die intensivrote Farbe des Glutacon-dianils, doch konnten wir dies nicht isolieren, erhielten vielmehr ein neues rotgefärbtes Produkt, dessen Konstitution wir noch nicht ermittelt haben. Die Analysen-Zahlen scheinen darauf hinzuweisen, daß sich Glutacon-dianil mit einem Naphthalin-Derivat vereinigt hat, ohne daß uns eine durchsichtige Formulierung der neuen Substanz und ihrer Bildung möglich wäre.

#### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Benzoylchlorid und Pyridin auf Chinon.

Wurden Benzoylchlorid, Pyridin und *p*-Benzochinon zusammengegeben und dann Naturkupfer C zugefügt, so erfolgte eine so stürmische Reaktion, daß der größte Teil des Reaktionsgemisches fast momentan aus dem Kolben geschleudert wurde. Deshalb wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurden 6.5 g Benzoylchlorid mit 4 g Pyridin unter Zugabe von 0.3 g Naturkupfer C vermischt und dann eine Lösung von 2 g Chinon in 4 g Pyridin zutropfen gelassen. Die Masse erwärmte sich zum Sieden und färbte sich zunächst violett, später rotbraun. Dann wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, und das Reaktionsprodukt mit Alkohol und wäßriger Salzsäure aufgenommen, wobei sich in geringer Menge ein rötlich-weißer Niederschlag abschied; nachdem derselbe aus Benzol umkrystallisiert war, zeigten sein Schmp. von 203–205° und die Analyse (C 75.5, H 4.4), daß Hydrochinon-di-benzoessäure-ester<sup>7)</sup> vorlag.

Das Filtrat von diesem Ester wurde mit Alkali versetzt, vom Pyridin durch Einblasen von Wasserdampf befreit, wiederum stark salzsauer gemacht und eingeeengt. Es schieden sich die gelben Nadeln des Hydrochinon-pyridinium-chlorids ab, dessen Eigenschaften vollständig mit den von Ortoleva<sup>8)</sup> angegebenen übereinstimmten. Die Ausbeute betrug etwa 5 g.

0.1182 g Sbst.: 0.2362 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O, 0.0174 g Cl. — 0.1224 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 753 mm). — 0.3570 g Sbst. verloren in 3 Std. bei 110° 0.0264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl + H<sub>2</sub>O. Ber. C 54.64, H 5.01, N 5.80, Cl 14.68, H<sub>2</sub>O 7.46.  
Gef. „ 54.50, „ 5.20, „ 5.72, „ 14.72, „ 7.39.

<sup>6)</sup> Th. Zincke, A. **333**, 315 [1904].

<sup>7)</sup> O. Döbner, A. **210**, 263 [1881].

<sup>8)</sup> G. Ortoleva u. G. di Stefano, Gazz. chim. Ital. **31**, II 256 [1901].

Mit Anilin reagierte das Hydrochinon-pyridinium-chlorid weder auf dem Wasserbade, noch bei 6-stdg. Erhitzen auf 160° im Einschmelzrohr.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydrochinon-pyridinium-chlorid.

Wurde nach der Methode von Ortoleva aus Pyridin, Chinon und Salzsäure dargestelltes, wasserfreies Hydrochinon-pyridinium-chlorid mit der 4-fachen Menge Thionylchlorid übergossen, so erfolgte unter Salzsäure-Entwicklung eine lebhafte Reaktion. Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbade erbitzt, bis sich reichlich goldgelbe Blättchen abschieden. Diese wurden aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umkrystallisiert und dann durch Sublimation gereinigt. Obwohl der Schmp. 291—292° mit dem des Chloranils übereinstimmte, erhielten wir doch keine genauen Analysen, dieselben ergaben etwa  $\frac{1}{2}\%$  Wasserstoff und gegenüber Tetrachlor-chinon einen Mindergehalt von 1% Chlor; wahrscheinlich enthielt die Substanz kleine Mengen Trichlor-chinon. Der Misch-Schmp. mit einem Chloranil, das aus *p*-Phenylendiamin dargestellt war, zeigte keine Depression. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig entstand ein Tetrachlor-hydrochinon, das 5° zu niedrig schmolz; dagegen konnte durch Reduktion mit Schwefeldioxyd ein Tetrachlor-hydrochinon vom richtigen Schmp. 235—236° erhalten werden, das durch Analyse und Misch-Schmp. mit einem anderweitig dargestellten Präparat identifiziert werden konnte.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf 1.4-Dioxy-naphthalin-3-pyridinium-chlorid.

Aus 10 g 1.4-Naphthochinon und 10 g Pyridin, die in 50 ccm Methylalkohol gelöst waren, wurden durch Zugabe von 8 ccm konz. Salzsäure und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade braune Krystalle erhalten, die 3-mal aus Methylalkohol und Äther umkrystallisiert wurden. Ausbeute 12 g. Das so gewonnene 1.4-Dioxy-naphthalin-pyridinium-chlorid bildete kleine, derbe, gelbe Nadeln, die unt. Zers. zwischen 210—220° schmolzen.

0.0982 g Sbst.: 0.0126 g Cl. — 0.1276 g Sbst.: 6 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{15}H_{12}O_2NCl$ . Ber. N 5.12, Cl 12.96. Gef. N 5.24, Cl 12.83.

In seinem Verhalten stimmt das Salz vollkommen mit dem von Barnett und seinen Mitarbeitern<sup>9)</sup> dargestellten Bromid überein.

10 g des Chlorids wurden mit 75 g Thionylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Schäumen aufhörte. Dann wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Benzol ausgekocht. Die benzolischen Auszüge hinterließen nach dem Eindampfen eine braune Krystallmasse, die nach Umkrystallisieren aus Benzol und Eisessig den Schmp. 189—192° des 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinons zeigte.

0.1806 g Sbst.: 0.3494 g CO<sub>2</sub>, 0.0320 g H<sub>2</sub>O, 0.0566 g Cl.

$C_{10}H_4O_2Cl_2$ . Ber. C 52.86, H 1.77, Cl 31.24.

Gef. „ 52.76, „ 1.98, „ 31.34.

<sup>9)</sup> E. de Barry Barnett, J. W. Cook u. E. P. Driscoll, Journ. chem. Soc. London 123, 503 [1923].

### Einwirkung von Anilin auf 1.4-Dioxy-naphthalin-2-pyridiniumchlorid.

2 g des Chlorids wurden in 50 ccm heißem Methylalkohol gelöst, 1.5 g Anilin zugegeben und diese Lösung auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm eingekocht, wobei dieselbe sich tiefrot färbte. Nach dem Abkühlen wurde verd. Salzsäure zugegeben, worauf ein feinpulvriger, roter Niederschlag ausfiel. Dieser wurde durch 2-maliges Lösen in heißem Methylalkohol und Fällen mit Äther gereinigt; so wurden feine, rote Nadeln vom Schmp. 194° gewonnen. Die Ausbeute betrug 0.4 g. Der neue Stoff ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, weniger in Äther, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren. In warmem, verd. Alkali löst er sich mit violetter Farbe; aus dieser Lösung wird er durch Säuren wieder gefällt.

Die Analyse stimmt auf ein Trioxy-naphthalin + Glutacondianil - 2 H<sub>2</sub>; wie man sich die Konstitution und das Entstehen einer solchen Verbindung vorstellen soll, können wir nicht sagen.

0.1764 g Sbst.: 0.5009 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.0750 g Sbst.: 4.6 ccm N (22°, 749 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.14, H 4.80, N 6.67.  
Gef. „ 77.44, „ 4.81, „ 6.82.

### Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydrochinon-chinoliniumchlorid.

Das Hydrochinon-chinoliniumchlorid versuchten wir nach Ortoleva<sup>10)</sup> darzustellen. Dieser bereitete zunächst aus Hydrochinon, Pyridin und Jod das Jodid vom Schmp. 223° und aus diesem durch Eindampfen mit starker Salzsäure das Chlorid, das bei 144–146° schmelzen soll. Während wir das Jodid in Übereinstimmung mit Ortoleva erhielten, konnten wir durch Eindampfen mit Salzsäure zu keinem jod-freien Produkt von konstantem Schmelzpunkt gelangen. Dies erreichten wir durch Behandeln des Jodids mit Silberchlorid oder Chlorwasser in wäßriger Lösung und Eindampfen derselben. Das so gewonnene Chlorid bildete nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Wasser ein hellgelbes Krystallpulver, das bei 269–270° schmolz

0.1041 g Sbst.: 0.0134 g Cl. — 0.1054 g Sbst.: 5 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 5.12, Cl 12.96. Gef. N 5.39, Cl 12.87.

Das Hydrochinon-chinoliniumchlorid wurde mit überschüssigem Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann das Thionylchlorid verdampft und der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Die ölige Fällung erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch; sie wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und durch Zugabe von konz. Salzsäure wieder abgeschieden. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Fällung wurde ein hellgelbes, feines Krystallmehl erhalten, das bei 274° schmolz. Es war löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Es scheinen nach der Analyse 3 Wasserstoff-Atome des Hydrochinon-pyridiniumchlorids durch Chlor ersetzt zu sein, doch ist anscheinend der Stoff noch nicht völlig einheitlich. Die Ausbeute war mäßig.

0.1407 g Sbst.: 0.2474 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O, 0.0524 g Cl. — 0.1502 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>. Ber. C 47.76, H 2.40, N 3.71, Cl 37.63.

Gef. „ 47.96, „ 3.04, „ 3.81, „ 37.25.

<sup>10)</sup> G. Ortoleva, Gazz. chim. Ital. **33**, I 164 [1903].