

### 173. Hans-Joachim Teuber und Wolfgang Rau: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, II. Mitteil.\*): Über die Bildung von Chinonen aus einwertigen Phenolen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 10. Juli 1953)

Einwertige Phenole mit freier *para*- oder *ortho*-Stellung liefern in stöchiometrischer Reaktion mit zwei Molekülen Kalium-nitrosodisulfonat die betreffenden Chinone sowie je ein Mol. Kalium-hydroxylamin-disulfonat und Kalium-iminodisulfonat. Das Fremysche Radikal betätigt somit bei der Chinon-Bildung aus einwertigen Phenolen durchschnittlich zwei Oxydations-Äquivalente, bei der Dehydrierung eines Hydrochinons zum Chinon, jedoch nicht mehr als ein Oxydations-Äquivalent entsprechend der Reduktion nur bis zur Hydroxylamin-Stufe.

Aus Phenolen mit freier *para*-Stellung erhält man auch bei freien *ortho*-Stellungen ausschließlich *para*-Chinone. Bei besetzter *para*-Stellung, jedoch wenigstens einer freien *ortho*-Stellung können *ortho*-Chinone entstehen. Der Reaktions-Verlauf wird erörtert.

Mit Hilfe des Fremyschen Salzes,  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , lassen sich einwertige Phenole in guter Ausbeute in Chinone überführen. Wir haben diese Reaktion jetzt auf eine größere Zahl von Phenolen angewandt und geben in der nachstehenden Tafel 1 eine Übersicht über die erhaltenen Chinone.

Tafel 1. Chinone aus Phenolen

Chinon	Ausgangs-Phenol	Ausbeute*)
Benzochinon-(1.4) .....	Phenol	81% **)
Toluchinon*) .....	<i>o</i> -Kresol	82%
„ *) .....	<i>m</i> -Kresol	63%
<i>o</i> -Xylochinon .....	2.3-Dimethyl-phenol	75%
<i>m</i> -Xylochinon .....	2.6- „ „	99%
.....	3.5- „ „	75%
<i>p</i> -Xylochinon .....	2.5- „ „	87.5%
Pseudocumochinon .....	2.3.5-Trimethyl-phenol	88%
Durochinon .....	2.3.5.6-Tetramethyl-phenol	87%
2-Methyl-6-äthyl-benzochinon ..	<i>symm.</i> Methyl-äthyl-phenol	35%
Thymochinon*) .....	Thymol	98%
.....	Carvacrol	73%
Methoxychinon*) .....	Gujacol	90%
„ .....	Resorcin-monomethyläther	56%
2.6-Dimethoxy-chinon-(1.4) .....	Pyrogallol-dimethyläther-(1.3)	98.5%
.....	Phloroglucin-dimethyläther	76%
„ .....	Syringasäure	98%
2.5-Dimethoxy-chinon-(1.4) .....	2.5-Dimethoxy-phenol	99%
2-Phenyl-benzochinon-(1.4) .....	2-Oxy-diphenyl	85%
Molekül-Verbindung .....	„	97—98%
Diphenyl-dichinon-(2.5—2'.5') ..	2.2'-Dioxy-diphenyl	wenig
Molekül-Verbindung (?) .....	„	99%
Hydrinden-chinon-(4.7) .....	4-Oxy-hydrinden	52—53%
4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) (II)	3.4-Dimethyl-phenol (I)	50—55%

\*) Die Ausbeuten dürften sich in einigen Fällen noch verbessern lassen.

\*\*\*) Diese Angabe bezieht sich auf ein mit wenig Phenochinon verunreinigtes *p*-Chinon; vergl. den Versuchsteil.

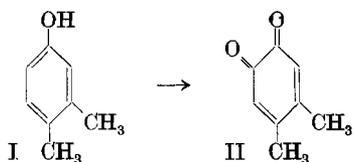
\*) I. Mitteil. s. Chem. Ber. 85, 95 [1952]; vergl. a. W. Rau, Dissertat. Heidelberg, 1952.

Das Verfahren übertrifft andere Methoden nicht nur hinsichtlich der Ausbeute, sondern auch bezüglich des Reinheitsgrades der Chinone, da keinerlei Verharzung stattfindet.

Zur Darstellung des Toluchinons, *m*-Xylochinons, Thymochinons, ferner des Methoxy- und 2.6-Dimethoxy-chinons wurden jeweils die beiden möglichen, strukturisomeren Phenole umgesetzt, außerdem auch Syringasäure, die quantitativ decarboxyliert wird, sich also ähnlich wie *p*-Oxy-benzoesäure\*) und Ferulasäure\*) verhält. Die *ortho*-substituierten Phenole geben dabei regelmäßig größere Ausbeuten als die isomeren *meta*-Verbindungen. Thymochinon entsteht aus Carvacrol in geringerer Menge als aus Thymol.

Zur Darstellung des Pseudocumochinons (Tocopherol-Synthese) gibt das neue Verfahren die bisher wohl beste Methode<sup>1)</sup> an die Hand. Bemerkenswert ist die glatte Bildung des Hydrinden-chinons-(4.7) aus 4-Oxy-hydrinden. *o*-Oxy-diphenyl gibt mit überschüssigem Nitrosodisulfonat Phenyl-benzochinon, mit weniger Oxydations-Mittel eine rote Molekül-Verbindung aus gleichen Teilen Chinon und Ausgangs-Phenol. *o,o'*-Dioxy-diphenyl liefert ein rötliches Produkt, offenbar die entsprechende Molekül-Verbindung, obwohl nach der Analyse auch das isomere Oxyphenyl-chinon in Betracht käme. Das gelbe Diphenyldichinon wurde in nur geringer Ausbeute isoliert. Ein Zweikern-Chinon entsteht anscheinend nicht.

Beim 3.4-Dimethyl-phenol(I) tritt analog wie bei anderen Substitutions-Reaktionen der Sauerstoff in 6- (und nicht in 2-)Stellung.



Über die Darstellung weiterer *ortho*-Chinone wird gesondert berichtet.

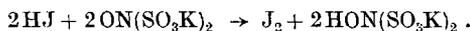
Isovanillin liefert in geringer Ausbeute gelbe Nadeln vom Schmp. 223–225° und der ungefähren Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_7$ ; der Stoff bedarf noch der Untersuchung.

Über das Verhalten des *o*-Vanillins, Resorcins, *o*- und *m*-Chlor-phenols, der *m*-Oxy-benzoesäure wird im Versuchsteil berichtet. Es tritt hier verschiedentlich Farbumschlag ein, jedoch konnte kein Chinon isoliert werden. Das Verhalten des *o*-Chlor-phenols interessiert insofern, als es auf die Elbssche Persulfat-Reaktion gut anspricht. Auch *o*-Nitrophenol reagiert mit Persulfat, jedoch nur mangelhaft mit Nitrosodisulfonat. Negativ verhalten sich ferner Mesitol sowie der Monobenzoessäureester des Brenzcatechins, an komplizierteren Stoffen das Vomicin (was für die von H. Wieland gemachte Annahme eines Oxazolin-Ringes spricht).

Bezüglich des Reaktions-Verlaufs wurde festgestellt, daß zwei Moleküle Kalium-nitrosodisulfonat genügen, um ein einwertiges Phenol quantitativ in ein Chinon umzuwandeln. Da diese Reaktion vier Oxydations-Äquivalente erfordert, betätigt das Fremysche Radikal hierbei durchschnittlich zwei Oxy-

<sup>1)</sup> A. Pongratz u. K. L. Zirm stellen die Verbindung in jüngster Zeit noch über 4 Stufen dar (vergl. Mh. Chem. 83, 13 [1952]; Österr. P.A. Nr. A 5324/12e<sup>2</sup> Vv. 22. 10. 51).

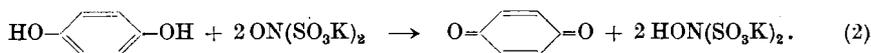
dations-Äquivalente. Dies steht im Gegensatz zur jodometrischen Titration, bei der nur ein Mol. Jodid zu Jod oxydiert wird nach der Gleichung:



Die Erklärung sowohl hierfür als auch für die Frage nach der Herkunft des zweiten Sauerstoff-Atoms im Chinon ergibt sich daraus, daß das Nitrosodisulfonat nicht nur zu Hydroxylamin-, sondern außerdem zu Imidodisulfonat reduziert wird. Da dies häufig der Fall ist, betätigt das Fremysche Radikal sowohl ein als auch drei Oxydations-Äquivalente. Für die Oxydation des Phenols gilt also nachstehende Gleichung 1:



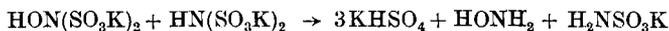
Die Dehydrierung des Hydrochinons verläuft dagegen nach Gleichung 2:



So wird verständlich, weshalb der Bedarf an Oxydationsmittel derselbe ist, gleichgültig ob man von einem einwertigen Phenol oder von einem Hydrochinon ausgeht.

Der Beweis für die Richtigkeit der Gleichung 1 wurde am Beispiel des Pyrogallol-dimethyläthers-(1.3) erbracht, der in 2.6-Dimethoxychinon übergeht. Dieses ist in Wasser schwer löslich und fällt nahezu vollständig aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure hydrolysiert, wobei Amidosulfonsäure entsteht. Diese kann nur aus Iminodisulfonat gebildet worden sein, das, wie die quantitative Analyse ergab, im Verhältnis 1:1 zusammen mit Hydroxylaminodisulfonat vorliegt.

Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß kurzes Erhitzen mit Salzsäure folgende Reaktion bewirkt:



Das Sulfat wurde gravimetrisch bestimmt. Nach der anschließenden Zerlegung der im Filtrat befindlichen Amidosulfonsäure mit Nitrit<sup>2)</sup> wurden die jetzt gebildeten Sulfationen wiederum als Bariumsulfat gefällt. Die Menge des zweiten Niederschlags betrug erwartungsgemäß etwa  $\frac{1}{3}$  derjenigen des ersten.

Daß tatsächlich nur ein und nicht zwei Moll. Hydroxylaminodisulfonat entstehen, beweist die potentiometrische Titration mit Permanganat.

Die Titration mit Lauge läßt in stark alkalischem Gebiet noch einen Umschlag erkennen, der mit der Gegenwart von Iminodisulfonat als einer dreibasischen, in dritter Stufe sehr schwach dissoziierten Säure (Dissoziations-Konstante des Kalium-iminodisulfonats:  $3.2 \cdot 10^{-9}$ )<sup>3)</sup> möglicherweise vereinbar ist.

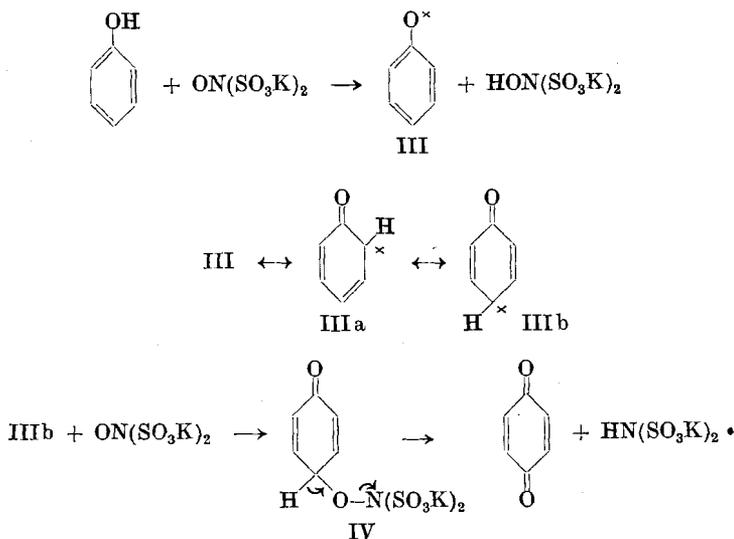
Bei der untersuchten Reaktion entfernt das Nitrosodisulfonat aus dem Phenol zwei Wasserstoffe und führt ein Sauerstoff-Atom ein.

<sup>2)</sup> Vergl. P. Baumgarten u. A. K. Krummacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1259 [1934].

<sup>3)</sup> G. J. Doyle, N. D. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 71, 3491 [1949].

Da der Sauerstoff vom Nitrosodisulfonat geliefert wird, muß das Fremy-sche Radikal, zum mindesten vorübergehend, den aromatischen Kern substituieren.

Die Bildung einer derartigen Zwischen-Verbindung stellen wir uns nach Art des folgenden Schemas vor, in dem wir ähnlich wie R. Pummerer und F. Frankfurter<sup>4)</sup> Aroxy- und Ketomethyl-Radikale annehmen.



Die Zwischen-Verbindung IV hätte chinolide Struktur und würde sich durch die Eliminierung eines Protons und Anions zum Chinon stabilisieren. Daß nur die *para*- bzw. *ortho*-Stellung substituiert wird, ergibt sich aus dieser Annahme (sowie aus dem elektrophilen Charakter des Fremyschen Radikals) von selbst.

Das Verhalten erinnert an die Elbssche Persulfat-Reaktion, bei der die „Zwischen-Verbindung“  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OSO}_3\text{K}$  jedoch beständig ist und nicht in Chinon und Bisulfat zerfällt. Eine etwaige chinolide Form  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OSO}_3\text{K} \end{array}$  stabilisiert sich durch Übergang in den Phenolester statt durch Eliminierung.

Da die Radikal-Funktion des Nitrosodisulfonat-Ions sich sowohl am Sauerstoff als auch Stickstoff befinden kann, ist eine Substitution des aromatischen Kerns auch durch den Stickstoff in Betracht zu ziehen. Eine solche schließt die nachfolgende Chinon-Bildung nicht aus, wie der Übergang von 4-Nitro-2.6-diphenyl-phenol durch Selbstzersetzung in 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4) zeigt<sup>5)</sup>.

Die Reaktion verläuft dagegen sicher nicht (schon aus stöchiometrischen Gründen) über die Stufe eines Phenylhydroperoxyds  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OOH}$ , das sich analog wie Phenylhydroxylamin umlagern könnte.

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1472 [1914]; vergl. a. die späteren Mitteil., insbesondere Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1410 [1919].

<sup>5)</sup> E. C. S. Jones u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] 1931, 1842.

Die Annahme eines polaren Mechanismus würde im Vergleich zum obigen Schema gezwungen erscheinen und den Charakter des Reagenzes als paramagnetisches Vollradikal außer acht lassen. Zwar kann mit Polarisations-Vorgängen desselben gerechnet werden, besonders da die Reaktion in wäßriger Lösung stattfindet. Jedoch würde die Annahme eines polaren, elektrophilen Substitutions-Mechanismus letztlich besagen, daß zwei Fremysche Radikale kurz vor oder während der Reaktion ihre Spin-Momente absättigen und dimer werden müßten.

Der Paramagnetismus des einen Fremyschen Radikals wird im Endergebnis durch denjenigen eines zweiten wieder abgeglichen, jedoch dürften organische Radikale zwischengeschaltet sein.

Immerhin reagiert nicht jedes Phenol, wie das negative Verhalten z. B. des Mesitols zeigt.

Auffällig ist nach den bisherigen Befunden die reine *para*-Substitution trotz freier *ortho*-Stellungen, die an die Diazo-Kuppelung erinnert.

Eine Bildung von Diphenyl-Abkömmlingen oder Diphenyläthern wird gewöhnlich nicht beobachtet (Ausnahme: Ferulasäure; s. I. Mittel.\*)), da die organischen Radikale offenbar sämtlich vom Reagens abgefangen werden (Gegensatz zu anderen Dehydrierungs-Verfahren). Dies dürfte der Grund dafür sein, daß aus *symm.* Pyrogallol-dimethyläther kein Coerulignon, sondern quantitativ 2,6-Dimethoxy-chinon<sup>6)</sup> entsteht.

Es wurden auch Benzol-Derivate geprüft, die durch andere Substituenten I. Ordnung als durch ein phenolisches Hydroxyl substituiert sind, insbesondere Phenoläther. Jedoch konnte unter den üblichen Bedingungen weder beim Anisol und Veratrol noch dem aktiveren Trimethyl-pyrogallol und Trimethyl-phloroglucin irgendeine Reaktion beobachtet werden. Thebain bildet ebenfalls kein Chinon. Die Erwartung eines Reagierens etwa in Analogie zur Diazo-Kuppelung von Phenoläthern hat sich somit nicht bestätigt.

Eine etwaige Chinon-Bildung sollte in den genannten Fällen über eine Zwischen-Verbindung  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$  mit folgender 1,6-Eliminierung von  $\text{CH}_3^\ominus$  und  $^\ominus\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$  verlaufen, was ungewöhnlich wäre.

Nach der Elbssche Persulfat-Reaktion ist auf Phenoläther nicht anwendbar.

Wir danken für die Überlassung von Chemikalien Hrn. Dr. H. F. Bondy (Coalite and Chemical Products Ltd.), Hrn. Direktor Dr. P. Damm (Rütgerswerke AG), der Gesellschaft für Teerverwertung und der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

### Beschreibung der Versuche

Nachweis und Bestimmung der anorganischen Reaktions-Produkte

154.2 mg (1 mMol) Pyrogallol-dimethyläther wurden in 5 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 536.6 mg (2 mMol) Kalium-nitrosodisulfonat in 50 ccm Wasser bei 20° umgesetzt. Innerhalb weniger Sekunden verschwand die Violettfärbung, und das gelbe 2,6-Dimethoxy-chinon-(1.4) fiel nahezu quantitativ in krist. Form aus. Bei 0° wurde das Chinon abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat, das für die weitere Untersuchung verwendet wurde, war hellgelb und reagierte meist kongosauer.

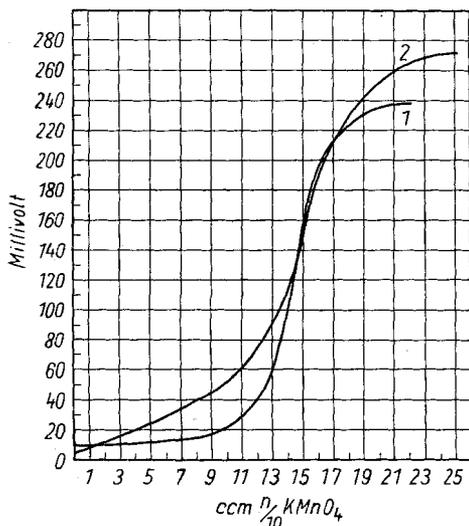
<sup>6)</sup> Vergl. die Bildung von 2,6-Dimethoxy-chinon aus Pyrogallol-dimethyläther oder Syringasäure mit Hilfe von Bleitetracetat, wobei als Nebenprodukt etwas Coerulignon erhalten wird (F. Wesseley u. J. Kotlan, Mh. Chem. 84, 291 [1953]). Bezüglich des Reaktionsverlaufs, der demjenigen bei der Einwirkung von Diacylperoxyden auf Phenole analog ist, vergl. F. Wesseley u. E. Schinzel, Mh. Chem. 84, 425 [1953]; S. L. Cosgrove u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1949, 3189, 1951, 388.

Zum qualitativen Nachweis des Hydroxylamindisulfonats wurde das Filtrat mit verd. Natronlauge bis zur schwach alkal. Reaktion und dann mit etwas mehr als der ber. Menge  $n$   $\text{KMnO}_4$  versetzt, wobei sich Mangandioxyd abschied. Die nach dem Filtrieren blauviolette Lösung ließ auf die Zugabe von Methanol orangefarbenes Kaliumnitrosodisulfonat auskristallisieren.

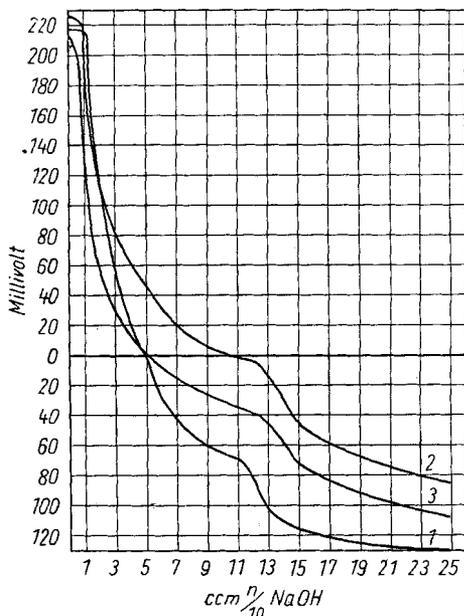
Zur quantitativen Bestimmung wurde das Filtrat des Dimethoxychinons bei 0° mit 10 ccm  $n/_{10}$   $\text{NaOH}$  versetzt und potentiometrisch mit  $n/_{10}$   $\text{KMnO}_4$  titriert (Meßinstrument: Röhrenvoltmeter; Elektroden: Platin/Quecksilber(I)-chlorid).

Einwaagen (Abbild. 1, Kurve 1; Zahlenwerte in Klammern: Kurve 2): 152.1 (151.7) mg Pyrogallol-dimethyläther + 535.9 (536.8) mg Kalium-nitrosodisulfonat (97.4-proz.).

Ber. 16.2 (16.3) ccm  $n/_{10}$   $\text{KMnO}_4$  Gef. 14.7 (15.2) ccm  $n/_{10}$   $\text{KMnO}_4$



Abbild. 1. Potentiometrische Titration des Filtrats von 1 mMol 2,6-Dimethoxychinon mit  $n/_{10}$   $\text{KMnO}_4$



Abbild. 2. Potentiometrische Titration des Filtrats von 1 mMol 2,6-Dimethoxychinon mit  $n/_{10}$   $\text{NaOH}$  (Faktor 0.97)

Zur gravimetrischen Bestimmung wurde das Filtrat des Dimethoxychinons mit 30 ccm  $2n$   $\text{HCl}$  2 Min. zum Sieden erhitzt und mit einer heißen,  $1/_{10}m$   $\text{BaCl}_2$ -Lösung tropfenweise gefällt. Aus 154.2 (150.2) mg Pyrogallol-dimethyläther + 537.3 (534.3) mg Kaliumnitrosodisulfonat wurden erhalten 705.8 (701.1) mg  $\text{BaSO}_4$ , ber. 701.1 (697.3) mg  $\text{BaSO}_4$ . Der ber. Wert folgt aus der auf S. 1038 gegebenen Gleichung.

Das Filtrat der Bariumsulfat-Fällung wurde mit weiteren 10 ccm  $1/_{10}m$   $\text{BaCl}_2$  versetzt und zum Sieden erhitzt. Auf die Zugabe von 5 ccm einer 5-proz. Natriumnitrit-Lösung fiel sofort weiteres, jetzt aus der Amidosulfonsäure herrührendes Bariumsulfat aus. Nitrit war im Überschuß vorhanden (KJ-Stärke). Man ließ über Nacht stehen und erhielt dann 184.8 (192.5) mg  $\text{BaSO}_4$ ; ber. 233.7 (232.4) mg  $\text{BaSO}_4$ .

Daß bei der zweiten Sulfat-Fällung weniger und bei der ersten mehr als berechnet gefunden wurde, entspricht der Erwartung, da die Amidosulfonsäure beim Erhitzen mit Salzsäure schon etwas zerlegt wird. Die Berechnungen beziehen sich auf 100-proz. Kaliumnitrosodisulfonat, während das verwendete 97.4-proz. war.

Wie unten gezeigt wird, ist offenbar schon vor der Hydrolyse mit Salzsäure etwas Natriumhydrogensulfat vorhanden. Man fand in einem Versuch (gleiche Nitrosodisulfonat-Einwaage) 26 mg  $\text{BaSO}_4$ . Zieht man diese Menge von den gef. 701 mg  $\text{BaSO}_4$  ab und bildet den Quotienten aus den Beträgen der ersten und zweiten  $\text{BaSO}_4$ -Fällung, so erhält man den Wert 3.5 statt des theoret. 3.0.

Auf die Gegenwart von etwas Natriumhydrogensulfat im Filtrat des Dimethoxychinons weist auch die potentiometr. Titration mit Natronlauge hin (Abbild. 2, Kurven 1—3, erste Stufe). Einwaagen (Abbild. 2, Kurven 1—3): 151.8, 152.2, 151.3 mg Pyrogallol-dimethyläther + (jeweils entsprechend) 536.1, 536.8, 536.8 mg Kaliumnitrosodisulfonat; gef. (zweiter Potential-Sprung) 12.3, 13.4, 13.1 ccm  $n_{10}$  NaOH; ber. für 1 Säure-Äquiv. 9.7 ccm  $n_{10}$  NaOH.

Diese zweite Stufe der NaOH-Titrations-Kurve könnte dem Iminodisulfonat insofern zuzuordnen sein, als sie im stark alkal. Gebiet liegt (Phenolphthalein-Umschlag unscharf nach etwa 2 ccm  $n_{10}$  NaOH). Eine genaue  $p_{\text{H}}$ -Titration (Antimon-Elektrode) gelang vorerst nicht. Zieht man den Betrag des ersten Potential-Sprunges von demjenigen des zweiten ab, so kommt man dem ber. Wert 9.7 ccm (bez. auf 97-proz. Kaliumnitrosodisulfonat) näher.

#### Darstellung von Chinonen

Dehydrierung des Hydrochinons: 1.1 g Hydrochinon (10 mMol) wurden in 11 ccm Methanol gelöst und bei 20° mit der Lösung von 6 g Kaliumnitrosodisulfonat (20 mMol + 10% Überschuß) + 0.2 g Kaliumdihydrogenphosphat in 300 ccm Wasser versetzt. Die Farbe der Mischung schlug sofort nach rotstichig Gelb um. Nach 1—2 Min. wurde die Lösung dreimal mit Chloroform ausgezogen. Die wäßr. Schicht war danach noch blaßviolett gefärbt. Die rein gelbe Chloroform-Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdampfen mindestens 1.05 g *p*-Chinon vom Schmp. 114°.

Chinon aus Phenol: 1.5 g Phenol (16 mMol) wurden in 150 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 13.5 g Kaliumnitrosodisulfonat (48 mMol) in 600 ccm Wasser umgesetzt. Die nach wenigen Min. dunkelrote Mischung wurde nach 2 Stdn. erschöpfend ausgeäthert. Der rötlichgelbe Auszug wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf 10 ccm eingezengt. Durch Tieftemperatur-Kristallisation erhielt man 1.4 g gelbbraune Kristalle, die durch Umlösen aus Petroläther in orangegelbe Nadeln übergingen, die bei 70° sinterten und bei 106° schmolzen (Schmp. des Phenochinons 71°, des *p*-Chinons 116°).

Die früher beobachtete Bildung von Phenochinon\* wird durch die obige Arbeitsschrift weitgehend vermieden, so daß die Chinon-Bildung überwiegt. Die Ausbeute, auf *p*-Chinon berechnet, betrug 81% d.Theorie.

Toluchinon aus *o*-Kresol: 0.43 g frisch dest. *o*-Kresol (4 mMol) löste man in 10 ccm Methanol und ließ es mit der Lösung von 2.4 g Kaliumnitrosodisulfonat (8 mMol + 10% Überschuß) in 120 ccm Wasser + 4 ccm  $n$   $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  reagieren. Der Äther-Auszug (5 × 50 ccm) lieferte nach dem Abdampfen 395 mg gelbe Blättchen, die bei 62—64° schmolzen. Nach einmaliger Sublimation i.Vak. lagen der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt mit Toluchinon bei 67—68° (Lit.-Angaben: 67°, 67—68°, 68—69°, 69°); Ausb. 82% d.Theorie.

Toluchinon aus *m*-Kresol: 0.43 g *m*-Kresol (4 mMol) in 10 ccm Methanol wurden mit der Lösung von 2.4 g Kaliumnitrosodisulfonat in 120 ccm Wasser + 4 ccm  $n$   $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  versetzt. Durch Ausäthern (4 × 50 ccm), Abdampfen des Äthers, Aufnehmen des Rückstands in Petroläther und Tieftemperatur-Kristallisation gewann man 0.31 g gelbe Blättchen vom Schmp. 63—64°; nach zweimaliger Sublimation Schmp. und Misch-Schmp. mit Toluchinon 67—68°, Ausb. 63% d.Theorie.

*o*-Xylochinon aus 2.3-Dimethyl-phenol: Die Mischung von 0.49 g 2.3-Dimethyl-phenol (Schmp. 74°) in 10 ccm Methanol und 2.4 g Fremyschem Salz in 120 ccm Wasser + 4 ccm  $n$   $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  wurde nach 20—30 Min. ausgeäthert. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft: 0.41 g

gelbe Kristalle vom Schmp. 54–55°, nach zweimaliger Sublimation 55° (entspr. der Lit.-Angabe); Ausb. 75% d.Theorie.

$C_8H_8O_2$  (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.52 H 6.05

*m*-Xylochinon aus 2.6-Dimethyl-phenol: Nach der vorstehenden Vorschrift erhielt man 0.54 g Rohprodukt in gelben Nadeln vom Schmp. 70–71°. Nach zweimaliger Sublimation Schmp. 72–73° (entspr. der Lit.-Angabe); Ausb. quantitativ.

$C_8H_8O_2$  (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.74 H 6.03

*m*-Xylochinon aus 3.5-Dimethyl-phenol: Die Darstellung erfolgte wie vorstehend beschrieben, jedoch mit 20 statt 10 ccm Methanol. Durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Äther 0.41 g gelbe Nadeln vom Schmp. 67°, nach dreimaliger Sublimation 72–73° (Misch-Schmp.); Ausb. 75% d.Theorie.

*p*-Xylochinon aus 2.5-Dimethyl-phenol: 0.48 g Xylenol (Schmp. 76–77°) wurden in 5 ccm Äther gelöst und nach Zusatz von 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 120 ccm Wasser + 4 ccm *n* CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>Na 1 Stde. stehengelassen. Der ausgefallene, gelbe Stoff wurde abgesaugt; zusammen mit dem aus der Mutterlauge durch Ausäthern gewonnenen Anteil wurden 0.475 g (87.5% d.Th.) vom Schmp. 123–125° erhalten. Die gelben Nadeln schmolzen nach zweimaligem Umlösen aus Äther bei 125° (Lit.-Angaben: Schmp. 123.5°, 125°).

$C_8H_8O_2$  (136.1) Ber. C 70.59 H 5.93 Gef. C 70.70 H 6.14

2-Methyl-6-äthyl-*p*-benzochinon aus *symm.* Methyl-äthyl-phenol: 1.1 g Methyl-äthyl-phenol (8 mMol) wurden in 80 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 4.8 g Fremyschem Salz in 240 ccm Wasser + 8 ccm *n* CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>Na versetzt. Durch Evakuieren wurde nach etwa 10 Min. ein großer Teil des Methylalkohols entfernt. Ausäthern (10×50 ccm), Einengen des Äthers und Tieftemperatur-Kristallisation (Decken mit kaltem Petroläther) ergaben 0.42 g (35% d.Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 35–37°. Sie wurden viermal aus Petroläther umgelöst (Kühlen in Methanol-Kohlendioxyd) und schmolzen dann bei 38° (Lit.-Angabe: Schmp. 40–41°).

$C_9H_{10}O_2$  (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.90 H 6.84

Durch Reduktion mit Schwefliger Säure erhielt man farblose Blättchen und Nadeln des Hydrochinons vom Schmp. 98–99° nach Umlösen aus Petroläther (Lit.-Angabe: Schmp. 99–100°).

$C_9H_{12}O_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.84 H 8.05

Das Monoxim wurde aus 0.3 g Chinon in 20 ccm Äthanol mit 0.15 g Hydroxylamin-hydrochlorid und einigen Tropfen verd. Salzsäure durch 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad gewonnen: 0.28 g vom Schmp. 134–135°, nach Umlösen aus Benzol + Ligroin 136–137° (Lit.-Angabe für das Oxim bzw. Nitrosophenol: Schmp. 135–136°).

$C_9H_{11}O_2N$  (165.2) Ber. N 8.48 Gef. N 8.28

Da die äther. Mutterlauge des *p*-Chinons auffallend rotstichig gefärbt war, wurde versucht, ein etwaiges *o*-Chinon durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin nachzuweisen. Der Ansatz wurde in absol. Äther b. Ggw. von wasserfreiem Natriumsulfat durchgeführt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Durch wiederholte Sublimation erhielt man sehr wenig blaßgelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt schließlich bei 75–77° (ursprünglich 60–65°) lag. Der C-Wert entspricht der Formel eines Methyl-äthyl-phenazins, nicht hingegen der H-Wert.

$C_{15}H_{14}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 Gef. C 81.00 H 7.27

2.3.5-Trimethyl-*p*-benzochinon aus 2.3.5-Trimethyl-phenol: 544 mg Isopseudocumenol (4 mMol; Schmp. 94°) wurden in 4 ccm Äther gelöst und mit der üblichen Menge an Oxydationsmittel versetzt. Nach 1stdg. Stehenlassen oder Schütteln erhielt man durch Ausäthern (3×50 ccm) und Abdampfen des Äthers 525 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 31.5°, nach Umlösen aus Petroläther vom Schmp. 32° (entspr. der Lit.-Angabe für Pseudo-cumochinon).

$C_9H_{10}O_2$  (150.2) Ber. C 72.01 H 6.72 Gef. C 71.99 H 6.99

Durochinon aus 2.3.5.6-Tetramethyl-phenol: 0.6 g Durenol in 20 ccm Methylalkohol gelöst lieferten mit 2.4 g Fremyschem Salz in 120 ccm Wasser + 4 ccm

$n$   $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  nach Ausäthern und Abdampfen des Äthers 0.57 g (87% d.Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 106–107°. Durch dreimaliges Sublimieren stieg der Schmp. auf 111° (entspr. der Lit.-Angabe).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.49 H 7.58

Thymochinon aus Carvacrol: 0.6 g Carvacrol in 15 ccm Methanol wurden wie beim Durochinon beschrieben umgesetzt. Bei der Zugabe der wäßr. Lösung des Oxydationsmittels trübte sich die Mischung durch abgeschiedenes Ausgangsmaterial. Dieses wandelte sich unter Verbrauch des Oxydationsmittels bald in ein gelbes Öl um, das durch Ausäthern isoliert wurde. Umlösen des Äther-Rückstands aus Petroläther ergab 0.48 g gelbe Tafeln (73% d.Th.) vom Schmp. 46–48° (Misch-Schmp.).

2-Phenyl-*p*-benzochinon aus 2-Oxy-diphenyl: 0.68 g *o*-Oxy-diphenyl (4 mMol) wurden in 70 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 3.2 g Kaliumnitrosodisulfonat (12 mMol) in 150 ccm Wasser + 40 ccm 0.5 *n*  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Puffer versetzt. Als bald kristallisierten gelbe Blättchen aus, die später abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden (zur Entfernung von etwas beigemengtem, anorganischem Salz, das durch das Methanol abgeschieden wurde): 0.53 g. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhielt man weitere 0.1 g (Ausb. insgesamt 85% d.Th.). Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umlösen aus Petroläther bei 113–114°; Misch-Schmp. mit 2-Phenyl-benzochinon (dargest. aus *o*-Amino-diphenyl mit Mangandioxyd und Schwefelsäure) ebenso (Lit.-Angaben: Schmp. 107–108°, 112–113°, 114°).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$  (184.2) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 77.95 H 4.53

Wurden weniger Methanol oder statt dessen Äther und nur die 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat entsprechende Menge sowie Acetat-Puffer verwendet, so erhielt man rote Prismen einer noch nicht beschriebenen Molekül-Verbindung aus 2-Phenyl-chinon und 2-Oxy-diphenyl (1:1) vom Schmp. 86–87° (nach Umlösen aus Petroläther); Ausb. 97–98% d.Theorie.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (354.4) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.40 H 5.24

Bei der jodometrischen Titration wurde nur die halbe Jod-Ausscheidung wie bei reinem 2-Phenyl-chinon gefunden. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem durch Vereinerung äquimolekularer Mengen von 2-Phenyl-chinon und 2-Oxy-diphenyl in heißem Petroläther gewonnenen Präparat war der gleiche.

Die Molekül-Verbindung ist mit gelber Farbe leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, löslich in Petroläther, schwer in Wasser.

Oxydation des 2,2'-Dioxy-diphenyls: 745 mg *o,o'*-Dioxy-diphenyl (4 mMol) wurden in 40 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 4.8 g Kalium-nitrosodisulfonat in 240 ccm Wasser + 4 ccm *n*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  versetzt. Nach 15–20 Min. wurde die inzwischen trübe Lösung ausgeäthert (6 × 100 ccm). Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0.8 g rotbraune Kristalle vom Schmp. 178–180° zurück.

Der Stoff war schwer oder sehr schwer löslich in Petroläther, Cyclohexan und Wasser, löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Methanol, leicht in Aceton und Dioxan.

Nach einmaligem Umkristallisieren des Rohprodukts aus 17 Tln. siedendem Eisessig erhielt man rotbraune bis orangefarbene Nadelchen und Prismen vom Schmp. 186–189°. Zur Analyse wurde das Präparat noch dreimal aus Eisessig umkristallisiert; es schmolz dann konstant bei 190–191°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (400.4) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 72.08 H 4.23

Die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Aceton versagte, so daß die Annahme einer gleichteiligen Molekül-Verbindung aus Dioxydiphenyl und Di-*p*-chinon so nicht gestützt werden konnte. Bezogen auf eine solche Molekül-Verbindung war die Ausbeute nahezu quantitativ.

In einem Falle wurde der obige Ansatz unter Zugabe von 80 ccm 0.5 *n*  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Puffer durchgeführt. Der äther. Auszug schied beim Einengen auf die Hälfte an der Wand fest haftende bräunlich-gelbe Kristalle ab, nach Stehenlassen außerdem wenig gelbe Prismen und Blättchen, die bei 195° schmolzen. Nach dreimaligem Umlösen aus Eisessig lag der

Schmelzpunkt der gelben Prismen bei 196–197°; Misch-Schmp. mit Diphenyl-dichinon-(2.5–2'.5') (Di-*p*-chinon, dargestellt aus Di-hydrochinon mit überschüss. Eisenchlorid) 196°. Bei der Aufarbeitung der äther. Mutterlauge erhielt man nur wieder die hellroten bei 190° schmelzenden Formen.

Hydrinden-chinon-(4.7) aus 4-Oxy-hydrinden: 535 mg Oxy-hydrinden (4 mMol) in 20 ccm Methanol wurden mit 2.4 g Fremyschem Salz in 120 ccm Wasser + 40 ccm 0.5*n* KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Puffer versetzt. Nach 1 Stde. wurde die etwas trübe Lösung sechsmal mit 50 ccm Äther ausgezogen. Der mit Wasser gewaschene, über Natriumsulfat getrocknete und eingeengte Auszug lieferte durch Tieftemperatur-Kristallisation 310 mg gelbe Nadeln, die rasch abgesaugt und gegebenenfalls auf Ton von anhaftendem, rotem Öl befreit wurden; Schmp. 40°. Bisweilen wurden auch wenig rote Kristalle (Molekül-Verbindung oder *o*-Chinon?) beobachtet. Auch durch Abdampfen des Äthers und anschließende Vak.-Sublimation des roten, öligen Rückstands konnte das Hydrinden-chinon gewonnen werden. Es war in Äther, Chloroform und Alkohol leicht löslich sowie ziemlich löslich in Petroläther und heißem Wasser. Es schmolz nach mehrfacher Sublimation i. Vak. bei 42–43° (Lit.-Angabe für Hydrinden-chinon-(4.7): Schmp. 41–42°<sup>7)</sup>, 42–43°<sup>8)</sup>). Zur Analyse wurde es außerdem aus Petroläther umkristallisiert; Ausb. 52–53% d. Theorie.



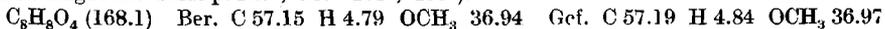
Methoxychinon aus Resorcin-monomethyläther: Die Lösung von 0.5 g Resorcin-monomethyläther (4 mMol) in 20 ccm Methanol ließ man mit 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 120 ccm Wasser + 4 ccm *n* CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>Na bei 20° reagieren. Das Methanol wurde durch Absaugen i. Vak. größtenteils entfernt. Durch Ausäthern (4 × 100 ccm), Aufnehmen des Äther-Rückstandes in heißem Petroläther (Carboraffin) erhielt man 0.31 g (56% d.Th.) bräunlichgelbe Nadeln, die nach dreimaligem Umlösen aus Petroläther bei 139–140° schmolzen (Misch-Schmp.).

Die Ausbeute an Methoxychinon aus Guajacol\* betrug 90% d. Theorie.

2.6-Dimethoxy-*p*-benzochinon. a) aus Pyrogallol-dimethyläther: 308 mg (2 mMol) Pyrogallol-dimethyläther wurden in 5 ccm Wasser + einigen Tropfen Methanol gelöst und mit der Lösung von 1.07 g Kalium-nitrosodisulfonat in 50 ccm Wasser + 3 ccm *n* CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>Na versetzt. Nach wenigen Minuten fielen gelbe Nadeln und Prismen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden: 330 mg vom Schmp. 249–250° (98.5% d.Th.). Nach zweimaligem Umlösen aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. mit nach c) dargestelltem Dimethoxychinon 251.5°.

b) aus Phloroglucin-dimethyläther: 308 mg Dimethyläther wurden in 4 ccm Methanol gelöst und in Anteilen mit der unter a) angegebenen Lösung des Oxydationsmittels versetzt. Nach 10–15 Min. kristallisierten gelbe Nadeln aus. Nach mehreren Stdn. wurde das Chinon abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, Ausb. 250 mg vom Schmp. 247° (76% d.Th.). Nach zweimaligem Umlösen aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. mit nach c) dargestelltem Dimethoxychinon 251.5°.

c) aus Syringasäure: 396 Syringasäure (2 mMol) wurden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 3 ccm *n* NaOH gelöst. Hierzu gab man die Lösung von 1.07 g Kalium-nitrosodisulfonat in 45 ccm Wasser. Als bald fiel das Chinon aus: 336 mg vom Schmp. 249° (Ausb. 98% d.Th.). Durch Umlösen stieg der Schmelzpunkt auf 251.5° (Lit.-Angaben: Schmp. 249°, 249–251°, 255°).



2.5-Dimethoxy-*p*-benzochinon aus 2.5-Dimethoxy-phenol: Die Lösung von 615 mg Dimethoxyphenol in 10 ccm Methanol wurde mit 2.4 g Fremyschem Salz in 120 ccm Wasser + 4 ccm Acetat-Lösung versetzt. Sofort entstand ein ockergelber Niederschlag, der bald abgesaugt wurde: 670 mg (99% d.Th.) Dimethoxybenzochinon vom Schmp. 290–295° (Zers.).

<sup>7)</sup> R. T. Arnold u. H. E. Zaugg, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1317 [1941].

<sup>8)</sup> W. Baker, J. E. W. McOmie u. T. L. V. Ulbricht, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1825.

Zur Analyse wurde das Chinon zweimal aus Eisessig zu Prismen und Nadeln umgelöst. Sie färbten sich um 290° bräunlich und zersetzten sich gegen 300° unter Dunkelfärbung (Lit.-Angaben: Zers. um 220°<sup>9)</sup>, oberhalb 260°<sup>10)</sup>, um 250°<sup>11)</sup>).

$C_8H_6O_4$  (168.1) Ber. C 57.15 H 4.79  $2OCH_3$  36.94 Gef. C 57.42 H 4.94  $OCH_3$  36.86

Oxydation des Resoreins: 0.44 g Resorcin (4 mMol) wurden in 10 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 2.15 g Kalium-nitrosodisulfonat in 100 ccm Wasser + 40 ccm 0.5n  $KH_2PO_4$ -Puffer versetzt (Farbumschlag nach Rotbraun). Der hellgelbe, über Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Auszug hinterließ beim Einengen auf dem Wasserbad eine schwarzbraune Kruste. Wurde in der Kälte unter Evakuieren zur Trockne gedampft, so blieb ein teils amorphes, teils mikrokrist. Produkt (120 mg) zurück, das gegen 100° unter Zersetzung schmolz. Der Stoff war leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Methanol, löslich in Benzol und Petroläther. Beim Versuch, aus Benzol umzukristallisieren, erhielt man eine gelbe Lösung, nach dem Abkühlen jedoch ein dunkles Zersetzungs-Produkt.

Oxydation des Isovanillins: Die mit 40 ccm 0.5n  $KH_2PO_4$ -Puffer versetzte Lösung von 0.61 g Isovanillin (4 mMol) in 20 ccm Methanol wurde mit der Lösung von 2.4 g Fremy-Salz in 120 ccm Wasser bei 5–10° versetzt (Farbumschlag nach Grün-Schwarz). Nach 10 Min. wurde mit  $8 \times 100$  ccm Äther ausgezogen. Der gelbe, schwach rotstichige Extrakt hinterließ nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat 0.42 g rotbraune Substanz (Schmp. 100–105°). Beim Durchreiben mit einigen Tropfen Aceton ging der Stoff in ein ockerfarbenes Produkt über, das abgesaugt wurde und gegen 220° (Zers.) schmolz. Es war leicht löslich in Dioxan+Wasser, Dimethylformamid, löslich bis schwer löslich in Aceton, Methanol, Essigester, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhielt man nach längerem Stehenlassen in der Kälte feine, gelbe Nadeln, etwas mehr nach Zusatz von Petroläther. Nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform, schließlich aus Eisessig Schmp. 223–225° (Zers.).

$C_{16}H_{14}O_7$  (318.3) Ber. C 60.38 H 4.43  $OCH_3$  19.50 Gef. C 60.25 H 3.99  $OCH_3$  19.27

Die Ausbeute an reinem Stoff lag unter 5%.

Die Reaktions-Mischung war nach der Zugabe des Oxydations-Mittels rotbraun oder auch grünlichgelb bis schwarz gefärbt. Mitunter kristallisierten unmittelbar Doppelpyramiden. Essigester und Chloroform waren zum Extrahieren ungeeignet. Phosphat-Puffer bewährte sich am besten.

Beim *o*-Vanillin erhielt man einen dunkelgelben Äther-Auszug, aus dem noch Ausgangs-Material isoliert wurde.

0.52 g *o*-Chlor-phenol (4 mMol) wurden in 10 ccm Methanol mit gelösten 2.4 g Fremyschem Salz + 8 ccm  $n CH_3 \cdot CO_2Na$  umgesetzt. Nach 1–2 Min. war die Mischung dunkelrotbraun statt violett. Ausäthern (nach  $\frac{1}{2}$  Stde.) und Tieftemperatur-Kristallisation ergaben farblose Kristalle des Ausgangs-Materials. Die Mutterlauge lieferte ein rötliches Öl, das noch stark nach Chlorphenol roch. Durch Änderung des  $p_H$ -Wertes und Verwendung von Aceton statt Methanol wurde kein Chinon erhalten.

*m*-Chlor-phenol zeigte ebenfalls Farbumschlag, ohne daß ein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden konnte.

*m*-Oxy-benzoesäure reagierte weder in saurer, noch neutraler oder acetat-gepufferter Lösung. Mit Äther oder Chloroform erhielt man nach mehreren Stdn. nur farblose Auszüge.

0.54 g Mesitol wurden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 2.8 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 10 ccm Acetat-Lösung vereinigt. Es trat keine Reaktion ein. Die violette Lösung blieb klar und zeigte noch nach 24 Stdn. keine sichtbare Veränderung.

<sup>9)</sup> R. Nietzki u. F. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2376 [1888]; R. Scholl u. P. Dahl, ebenda 57, 83 [1924].

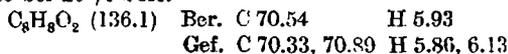
<sup>10)</sup> R. Fabinyi u. T. Széki, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2296 [1911].

<sup>11)</sup> J. B. Conant u. L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 46, 1867 [1924].

0.22 g Monobenzoessäureester des Brenzcatechins wurden in 10 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 0.6 g Fremyschem Salz in 30 ccm Wasser versetzt. Die leicht trübe Mischung zeigte keinen Farbumschlag, auch nicht in der Wärme oder h. Ggw. von Kaliumdihydrogenphosphat. Man isolierte nach 1 Stde. mit Chloroform nur Ausgangs-Material.

Versuch mit Vomycin: 185 mg Vomycin ( $\frac{1}{2}$  mMol) wurden in 40 ccm warmem Methanol gelöst und mit der Lösung von 0.3 g Kalium-nitrosodisulfonat in 25 ccm Wasser versetzt (Temp. 30°). Da keine Farb-Änderung eintrat, jedoch etwas Vomycin auskristallisierte, wurde dieses mit wenig Essigsäure gelöst ( $p_H$  5.5). Nach Zusatz von etwas Wasser ließ man den Ansatz bei 15° stehen. Erst nach 2 Tagen war die Violettfärbung verschwunden. Die gelbliche, nicht kongosaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung hinterließ ein fast farbloses Harz, das mit Methanol zu 80 mg Ausgangs-Material kristallisierte (Misch-Schmp.).

4.5-Dimethyl-*o*-benzoichinon aus 3.4-Dimethyl-phenol: Zu 0.49 g 3.4-Dimethyl-phenol (Schmp. 63°) in 10 ccm Äther wurde die Lösung von 2.8 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 10 ccm  $n$   $CH_3 \cdot CO_2Na$  hinzugefügt. Der Äther wurde dabei vom Wasser aufgenommen, ohne daß das Xylcnol wieder ausfiel. Die rote Lösung wurde nach 1 Stde. 5mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Auszüge ergaben nach Einengen und Tieftemperatur-Kristallisation 0.27 g rote Nadeln, auch Blättchen vom Schmp. 97° (50% d. Th.). Das Chinon wurde dreimal aus Äther in der gleichen Weise ungelöst. Bereits nach der zweiten Unkristallisation lag der Schmelzpunkt konstant bei 102° (entspr. der Lit.-Angabe); getrocknet wurde es bei 20°/1 Torr.



Der Stoff war leicht löslich in Chloroform, Aceton und Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther. Längeres Kochen war beim Umlösen aus Petroläther zu vermeiden; nach 10 Min. fiel ein braunes Produkt vom Schmp. 68–70° aus.

---

#### Berichtigung

Jahrg. 86 1953, Heft 7, S. 870, Zeile 21 v. u. lies „vermögen“ statt „vermag“.

---

Nachtrag zu Chem. Ber. 86, 525 [1953], Erich Strack, Helmut Röhnert und Irmgard Lorenz: Über die Darstellung von *d,l*-Carnitin.

In dieser Arbeit ist durch Versehen nicht angeführt worden, daß schon vor M. Tomita, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 124, 253 [1923], dessen Synthese in die Fachliteratur eingegangen ist,  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -trimethylamino-buttersäure ähnlich wie von uns von A. Rollett, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 69, 60 [1910] (Chlorplatinat: Schmp. 248°), und von R. Engeland, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2705 [1910] (Chloraurat: Schmp. 145°), dargestellt worden war.