

Erwärmen ein roter Niederschlag, der mit konz. Schwefelsäure die Farbreaktion der 1.3-Bis-phenylhydrazone gibt<sup>12)</sup>.

Mit Anilin-hydrochlorid bildet sich beim Erwärmen in wäBr. Lösung ein Anilin-derivat (Ausb. 82% d. Th.), das aus Methanol in sechseckigen, schwach gelblichen Plättchen vom Schmp. 226–227° kristallisiert. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 80°/0.1 Torr über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

$C_{13}H_{13}O_3N$  (231.2) Ber. C 67.52 H 5.67 N 6.06 Gef. C 67.66 H 5.95 N 6.08

Hydrierung des 4-Methyläthers der Gallussäure: 5 g 4-Methyläther-gallussäure<sup>31)</sup> wurden im Autoklaven mit 4 g Raney-Nickel und 2.4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser 6 Stdn. bei 60° und 120 atü Wasserstoff geschüttelt. Danach wurde vom Katalysator abfiltriert und mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Da nach 1stdg. Stehenlassen in Eis-Kochsalz-Mischung nichts ausgefallen war, wurde im Schacherl-Apparat erschöpfend ausgeäthert. Aus dem Extrakt kristallisierten 3.3 g 4-Methyläther-dihydrogallussäure (66% d. Th.). Die Substanz erwies sich durch ihren Schmp., Misch-Schmp. und  $R_F$ -Wert, durch ihre Löslichkeitseigenschaften und durch die fehlende Eisen-chloridreaktion mit dem auf S. 323 beschriebenen Produkt als identisch.

## 50. Leopold Horner und Karl Sturm: Zur Kenntnis der o-Chinone VII<sup>1)</sup>: Chinon-imide als Zwischenprodukte bei der Einwirkung des Fremy-schen Salzes auf aromatische Amine<sup>2)</sup>

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz]

(Eingegangen am 10. Dezember 1954)

Primäre und sekundäre aromatische Amine mit besetzter bzw. freier *p*-Stellung werden durch die Einwirkung von Fremysalz in *o*- bzw. *p*-Chinonimide übergeführt, welche sich jedoch durch Anlagerung weiteren Amins und nachfolgende Dehydrierung sofort zu *p*- bzw. *o*-Chinonanil-Farbstoffen stabilisieren. Bei sterisch behinderten Aminen wie 1.3.2-Xylidin und Aminen mit besetzten *o*- und *p*-Stellungen wie Mesidin wird die Aminogruppe in die Nitrosogruppe umgewandelt.

In der IV.<sup>3)</sup> und VI.<sup>4)</sup> Mitteil. unserer Untersuchungsreihe: Studien zum Ablauf der Substitution, haben wir uns eingehend mit der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Äther, tertiäre Amine und Thioäther befaßt. Wir sind damals zu dem Ergebnis gekommen, daß z. B. bei Alkyläthern des Phenols und bei dialkylierten Anilinen als Hauptreaktion die Kernsubstitution und als Nebenreaktionen Seitenkettensubstitution (Entalkylierung) sowie Kernnitrosierung (und schließlich mit mehr NO: Diazotierung) ablaufen. In dem zuletzt genannten Befund sehen wir eine starke Stütze für den Ablauf dieser Reaktion über Durchgangsradikale. Nach unserer Auffassung sind die gefundenen Reaktionsprodukte das Ergebnis der Wechselwirkung von Durchgangsradikalen mit NO<sub>2</sub> bzw. NO als Radikalfänger. Die Primär-Radikale

<sup>31)</sup> E. Fischer, M. Bergmann u. W. Lipschitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 53 [1918].

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: L. Horner u. W. Spietschka, Liebigs Ann. Chem. 591, 1 [1955].

<sup>2)</sup> Auszug aus der laufenden Dissertation von Hrn. K. Sturm, Mainz (D 77).

<sup>3)</sup> L. Horner u. F. Hübenett, Chem. Ber. 85, 804 [1952].

<sup>4)</sup> L. Horner u. F. Hübenett, Liebigs Ann. Chem. 579, 193 [1953].

(Durchgangsradikale) selbst kommen durch einen monovalenten Elektronenübergang von Äthersauerstoff bzw. Stickstoffatom auf  $\text{NO}_2$  zustande.

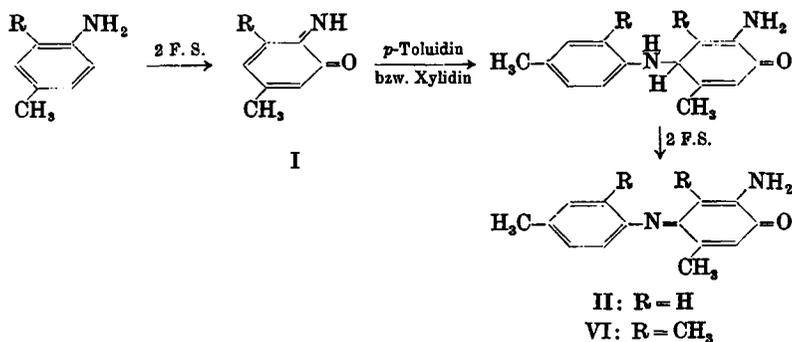
Seit etwa 4 Jahren erlangte ein anderes Derivat des vierwertigen Stickstoffs, das Kalium-nitrosodisulfonat (das sog. Fremysche Salz<sup>5)</sup>), eine erhebliche präparative Bedeutung. Wie H.-J. Teuber und Mitarbb.<sup>6)</sup> in einer Reihe ausgezeichneter Arbeiten zeigen konnten, gelingt es, mit Hilfe dieses Reagens schnell und in z.Tl. vorzüglicher Ausbeute Phenole in *p*- und *o*-Chinone umzuwandeln. Die *o*-Chinone sind damit zu einer leicht zugänglichen Körperklasse geworden\*).

Um die zu Melanin führenden Vorgänge besser verstehen zu können, haben wir uns dem Studium der *o*-Chinonimide zugewandt. Wir haben deshalb zunächst primäre und sekundäre aromatische Amine mit Fremyschem Salz umgesetzt und dabei eine Reihe von Umsetzungsprodukten erhalten, deren Konstitution einen Rückschluß auf das chemische Verhalten der primär gebildeten *o*- bzw. *p*-Chinonimide erlaubt.

#### Primäre Amine mit besetzter *para*-Stellung

*p*-Toluidin reagiert als Vertreter eines aromatischenamins mit besetzter *para*- und freier *ortho*-Stellung rasch und mit vorzüglicher Ausbeute unter Bildung einer rotviolettten, gut kristallisierten Verbindung, für welche wir die Struktur II beweisen konnten.

Sie kommt durch Anlagerung von *p*-Toluidin an das primär – wohl im Sinne H.-J. Teubers<sup>7)</sup> – gebildete 5-Methyl-benzochinon-(1.2)-imid-(2) (I) und anschließende Dehydrierung zustande.



Für die Struktur II sprechen:

1. Pro Mol. *p*-Toluidin werden 2 Moll. F. S. verbraucht.
2. Die Substanz ist in  $2n$  Lauge unlöslich, löst sich aber mit tiefvioletter Farbe in  $2n$  Säure.
3. Die sauren Lösungen zersetzen sich bei längerem Aufbewahren (Spaltung des Chinon-anils).

<sup>5)</sup> Abkürzung: F.S.

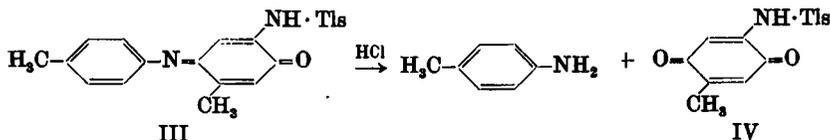
<sup>6)</sup> Chem. Ber. 85, 95 [1952]; 86, 1036, 1495 [1953]; 87, 1236, 1251 [1954].

\* Wir haben diesen Fortschritt um so mehr begrüßt, als wir uns bisher immer der klassischen, z.Tl. sehr wenig ergiebigen Verfahren von Th. Zincke und R. Willstätter bedienen mußten, um *o*-Chinone zu erhalten.

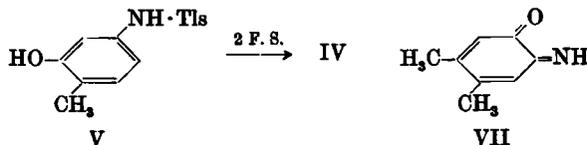
<sup>7)</sup> Chem. Ber. 86, 1039 [1953].

4. Mit Acylierungsmitteln erhält man tieffarbige, wasserunlösliche Monoacyl-Derivate.
5. Bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel nimmt II unter Entfärbung 1 Mol. Wasserstoff auf. Die hydrierte Lösung färbt sich jedoch an der Luft sofort wieder dunkelrot und liefert II zurück.
6. Das Monobenzoyl-Derivat läßt sich katalytisch in eine farblose Dihydro-Verbindung überführen, welche mit Acetylchlorid-Pyridin noch 2 Acetylreste aufnimmt.

Der endgültige Konstitutionsbeweis gelang schließlich durch Hydrolyse des *N-p*-Toluolsulfonyl-Derivates III in *p*-Toluidin und 5-[*p*-Toluolsulfonylamino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) (IV).

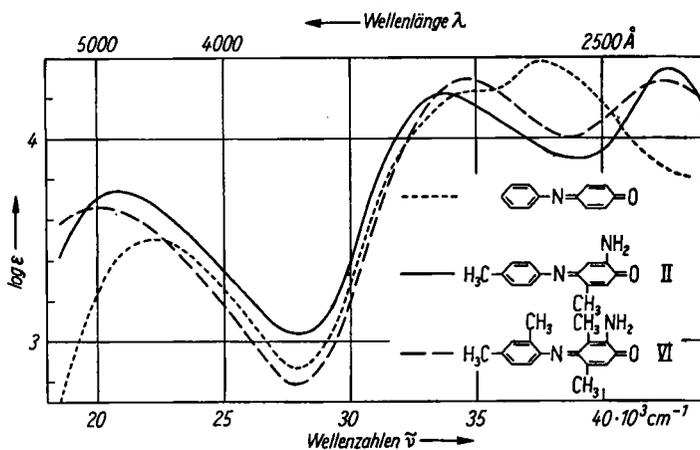


Letzteres wurde durch Einwirkung von Fremyschem Salz auf 1-Methyl-2-oxy-4-[*p*-toluolsulfonylamino]-benzol (V) synthetisiert und erwies sich als mit IV identisch.



Damit ist eindeutig bewiesen, daß sich *p*-Toluidin an das H-N=C-C=C-System von I im Sinne einer 1.4-Addition angelagert hat.

Auch das 1.3.4-Xylidin läßt sich mit F. S. in sehr guter Ausbeute in eine gut kristallisierte, tiefviolette Verbindung überführen, welcher die Konstitution



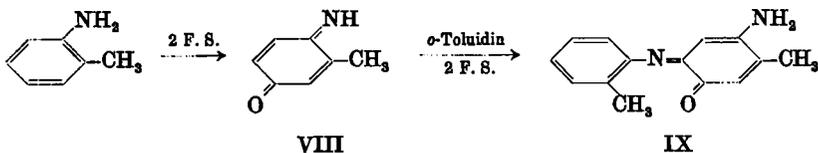
Abbild. 1. UV-Spektren von Chinonanil (-----), 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-[4-methyl-anil]-(1) (II) (—), 5-Amino-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4)-[2.4-dimethyl-anil]-(1) (VI) (- - -) in Methanol

VI zukommt. Die nahe Verwandtschaft von II und VI wird durch den Absorptionsverlauf (Abbild. 1) bestätigt. Erwartungsgemäß bewirken die Methylgruppen – bezogen auf das *p*-Chinon-anil – eine Verschiebung nach längeren Wellen. Dagegen hat die Acetylierung der Aminogruppe in II praktisch keinen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima.

Das 1.2.4-Xylidin liefert mit F.S. kein definiertes Umsetzungsprodukt. Bei diesem Amin wird offenbar das *o*-Chinonimid VII gebildet, welches aber wegen der besetzten 4-Stellung des  $\text{HN}=\text{C}=\text{C}$ -Systems nicht mehr zu einer Anlagerung des Ausgangsamins befähigt ist und sich deshalb in unübersichtlicher Weise weiter verändert.

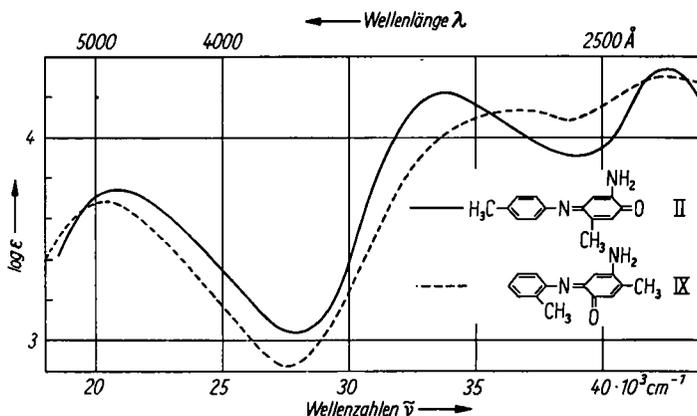
### Primäre Amine mit freier *para*-Stellung

*o*-Toluidin liefert in wesentlich schlechterer Ausbeute (24 %) als *p*-Toluidin (82 %) eine in dunkelroten Nadeln kristallisierende Substanz, welche nach ihrem IR-Spektrum eine primäre Aminogruppe enthält und der wir mit Vorbehalt die zu II analoge Struktur IX zuerteilen:



IX löst sich mit intensiv violetter Farbe in verdünnten Mineralsäuren und läßt sich leicht zu einer farblosen Dihydroverbindung reduzieren. Die geringe Ausbeute an IX ist – wie wir glauben – Ausdruck der verringerten Additionsbereitschaft des *p*-Chinonimids VIII.

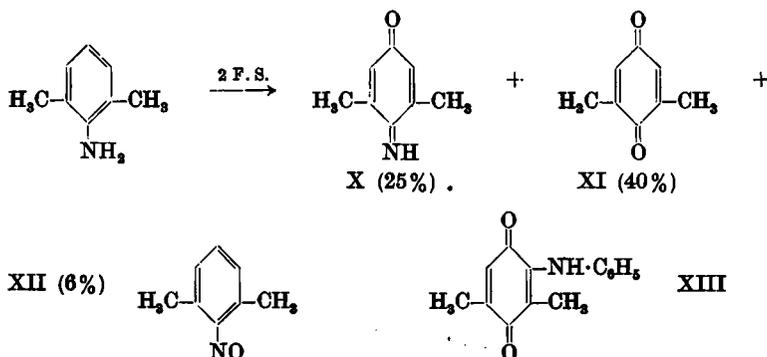
Mit der Formel IX als selbständigem Strukturtyp (*o*-Chinon-anil) steht auch das UV-Absorptionsspektrum (Abbild. 2) in Übereinstimmung. Es ist charakteristisch verschieden von dem der *p*-Chinon-anile (z. B. II).



Abbild. 2. UV-Spektren von 5-Amino-2-methyl-benzoquinon-(1,4)-[4-methyl-anil]- (1)-(II) (—) und 5-Amino-4-methyl-benzoquinon-(1,2)-[2-methyl-anil]- (1) (IX) (-----) in Methanol

*m*-Toluidin reagiert in wäßriger Lösung sehr rasch mit F. S. Aus dem harzigen Reaktionsprodukt konnte jedoch bis jetzt noch keine einheitliche Verbindung herausgearbeitet werden.

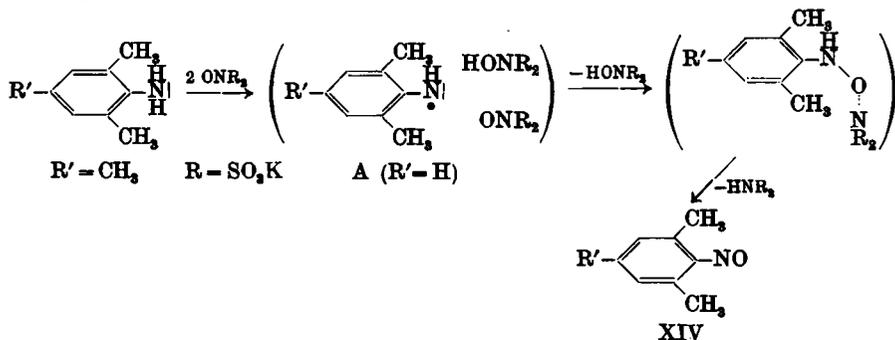
1.3.2-Xylidin setzt sich erwartungsgemäß ganz glatt mit F. S. um und liefert hierbei ein Gemisch von *m*-Xylochinon-imid-(1) (X), *m*-Xylo-*p*-chinon (XI) sowie in geringer Ausbeute 2-Nitroso-*m*-xylo (XII).



Dieser Befund rechtfertigt nachträglich die oben getroffene Annahme, daß bei der Einwirkung auf primäre aromatische Amine mit besetzter bzw. freier *para*-Stellung zunächst *o*- bzw. *p*-Chinonimide entstehen. Die Unfähigkeit von 1.3.2-Xylidin zur Anlagerung an X bzw. XI ist sterisch begründet; Anilin lagert sich nämlich ganz glatt an XI unter Bildung von XIII an. Dagegen konnte das entsprechende Anlagerungsprodukt von Anilin an X bisher noch nicht in einheitlicher Form isoliert werden.

#### Primäre Amine mit besetzten *o*- und *p*-Stellungen

Als einziger Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde bisher Mesidin umgesetzt. Es entsteht hierbei als alleiniges Reaktionsprodukt in vorzüglicher Ausbeute 2-Nitroso-mesitylen (XIV) ( $R' = \text{CH}_3$ ). Der Chemismus dieser Reaktion, deren Ergebnis die Umwandlung der Aminogruppe in die Nitroso-Gruppe darstellt, lehnt sich eng an die von H.-J. Teuber<sup>7)</sup> gegebenen Vorstellung der Überführung von Phenolen in *o*- bzw. *p*-Chinone an<sup>8)</sup>.



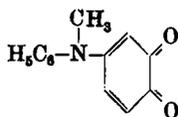
<sup>8)</sup> Zur Begründung des als A formulierten „Primärverbandes“ siehe L. Horner u. G. Podschus, *Angew. Chem.* **63**, 532 [1951], sowie l. c.<sup>3,4)</sup>.

Es ist jedoch bemerkenswert, daß auch 1.3.2-Xylidin trotz unbesetzter *p*-Stellung – wenn auch in schlechter Ausbeute – zur Nitroverbindung oxydiert wird. Dieser Befund kann als Hinweis dafür gelten, daß in einer noch vor A liegenden Reaktionsphase die Mesomerie zur *p*-Position sterisch in einem solchen Umfange gestört ist, daß entweder die Einlagerung der zweiten Molekel F.S. nicht ausschließlich in die 4-Stellung erfolgt, oder daß die Umlagerung (nach vorausgehender Einlagerung der zweiten Molekel F.S. an den Stickstoff) nach der 4-Stellung unterbleibt und das F.S. sich unmittelbar am Stickstoff oxydativ betätigt. Wir sind der Meinung, daß unsere für NO<sub>2</sub> (und andere Systeme X:X) entwickelten Vorstellungen auch auf die Umsetzungen von F.S. mit primären Aminen übertragbar sind. Danach steht am Anfang der Reaktion ein monovalenter Elektronenübergang vom Stickstoff auf das F.S., an welchen sich – unter Einbau einer zweiten Molekel F.S. – die Abspaltung eines Protons anschließt.

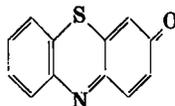
### Sekundäre aromatische Amine

In ihrer letzten Mitteilung berichteten H.-J. Teuber und G. Staiger<sup>9)</sup>, daß sich auch sekundäre Amine z. B. Diphenylamin (zu Chinon-anil) bzw. Dihydroindole (zu Indol-*o*-chinonen) umsetzen lassen.

Wir haben gefunden, daß auch aus *N*-Methylanilin eine rotbraune, definierte Verbindung entsteht, die, wie die Mischprobe und der Vergleich der UV-Spektren ergab, mit XV identisch ist<sup>10)</sup>.



XV



XVI

Diese Verbindung entsteht offenbar durch Anlagerung von *N*-Methylanilin an *o*-Chinon-methylimid unter nochmaliger Dehydrierung und hydrolytischer Abspaltung vom Methylamin.

Aus Phenthiazin erhält man erwartungsgemäß in recht befriedigender Ausbeute das Phenthiazon XVI.

### Andere Amine

Wie oben bereits erörtert wurde, setzten sich die beschriebenen primären und sekundären Amine innerhalb weniger Minuten quantitativ mit F.S. um. Demgegenüber erwiesen sich folgende Amine als wesentlich reaktionsträger und wurden nicht weiter untersucht: Dimethylanilin, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Triäthylamin, *p*-Toluolsulfonilid und Bis-*[p*-toluolsulfonyl]-*p*-phenylendiamin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir ergebenst für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

### Beschreibung der Versuche

Umsetzung von *p*-Toluidin mit F.S.: Eine Suspension von 11.8 g F.S. in 150 cc m Wasser und 1 g Natriumacetat wird mit einer Lösung von 1.78 g *p*-Toluidin in 25 cc m Äther bei Zimmertemperatur 5 Min. kräftig durchgeschüttelt. Unmittelbar nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen schlägt die Farbe nach Dunkelrot um, und es

<sup>9)</sup> Chem. Ber. 87, 1251 [1954].

<sup>10)</sup> Die Darstellung dieser Verbindung soll später in einem andern Zusammenhang mitgeteilt werden.

scheiden sich dunkelrote Kristalle ab. Die Reaktionslösung wird mit 5 ccm 2*n*NaOH alkalisch gestellt und 3 mal mit je 70 ccm Äther ausgeschüttelt. Der tiefrote Ätherrückstand (1.7 g = 95%) liefert, aus 125 ccm Petroläther (Sdp. 80–100°) umkristallisiert, 1.17 g dunkelrote Prismen von metallisch blauem Oberflächenglanz. Schmp. 148° (Zers.). 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-[4-methyl-anil]-(1) (II) löst sich praktisch in allen organischen Lösungsmitteln gut. In verd. Mineralsäuren löst es sich mit tiefvioletter Farbe.

$C_{14}H_{14}ON_2$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.09 H 6.27 N 12.58

Zur Darstellung größerer Mengen an II hat sich folgender Ansatz bewährt:

55 g scharf abgesaugtes, rohes Fremy-Salz werden in 600 ccm acetatgepuffertem Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 8 g *p*-Toluidin in 15 ccm Äther 5 Min. kräftig durchgeschüttelt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Man erhält 7.8 g eines rotvioletten Kristallpulvers, das, aus 600 ccm Cyclohexan umkristallisiert, 6.8 g an reinem Aminochinon ergibt (82% d.Th.).

Katalytische Hydrierung von II: Eine Lösung von 600 mg II (2.75 mMol) in 100 ccm Methanol nimmt in Gegenwart von Raney-Nickel innerhalb von 40 Min. 60 cc (= 2.9 mMol) Wasserstoff auf. Die Lösung ist unter Wasserstoff farblos, färbt sich jedoch an der Luft sofort wieder rot. Der beim Eindampfen des Filtrates erhaltene rote krist. Rückstand ist mit dem Ausgangsmaterial identisch (Mischprobe).

Monobenzoyl-Derivat von II: 1.13 g II werden in 20 ccm Chinolin mit 3 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach 10 Min. werden vorsichtig 100 ccm Wasser zugegeben und nach weiteren 10 Min. die ausgeschiedenen roten Kristalle abgesaugt. Nach dem Waschen mit Wasser wird sofort aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.22 g dunkelrote Nadelchen. Schmp. 145°.

$C_{21}H_{18}O_2N_2$  (330.4) Ber. C 76.34 H 5.49 N 8.48 Gef. C 76.00 H 5.46 N 8.35

Ganz analog wird das Monoacetyl-Derivat erhalten. Feine rotviolette Nadelchen. Schmp. 172°.

Das Monobenzoyl- bzw. Monoacetyl-Derivat ist in 2*n*HCl unlöslich.

Hydrierung des Monobenzoyl-Derivates: 2 g der Monobenzoyl-Verbindung nehmen in 400 ccm Methanol innerhalb von 20 Min. unter Entfärbung die 1 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff auf. In einer Kohlendioxyd-Atmosphäre wird vom Raney-Nickel abgesaugt und das Filtrat sofort in 2 l Wasser eingegossen. Die Dihydroverbindung scheidet sich dabei in schimmernden, farblosen Blättchen ab. Die Rohausbeute ist quantitativ. Schmp. 199° (Zers.). Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol (unter Kohlendioxyd!) steigt der Schmp. auf 203°. Die feste Substanz ist im Gegensatz zu ihren Lösungen gegen Sauerstoff stabil.

Acetylierung: 6 g des hydrierten Monobenzoyl-Derivates von II werden in einer Mischung von 25 ccm Chinolin und 20 ccm Benzol gelöst und mit 7 ccm Acetylchlorid versetzt. Unter starker Erwärmung erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei. Nach 10 Min. wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 400 ccm Benzol ausgeschüttelt und die Benzollösung von sauren und basischen Anteilen befreit. Aus dem teilweise kristallinen Benzolrückstand lassen sich durch Umkristallisieren aus Methanol 5.2 g (70% d.Th.) des Monobenzoyl-diacetyl-Derivates des Hydrierungsproduktes von II in farblosen Prismen erhalten. Schmp. 185–187°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Verbindung scharf bei 187°.

$C_{26}H_{24}O_4N_2$  (416.5) Ber. N 6.73 Gef. N 6.64

Reduzierende Acetylierung von II: Zu einer Lösung von 0.4 g der Verbindung II in 20 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Eisessig wird bei 100° Zinkstaub bis zur Entfärbung zugegeben und anschließend noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung noch unverbrauchten Zinkstaubs und Eingießen in Wasser scheidet sich ein gelbes Harz aus, welches in Benzol aufgenommen wird. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man 0.31 g einer farblosen Substanz vom Schmp. 165°.

$C_{22}H_{24}O_5N_2$  (396.4) Ber. C 66.65 H 6.10 N 7.07

Gef. C 66.48 H 6.17 N 6.98 Mol.-Gew. (kryosk. in Benzol) 403

Umsetzung von II mit *p*-Toluolsulfochlorid zu III: Zu einer Lösung von 1 g des Anils II in 10 ccm Pyridin werden 3 g *p*-Toluolsulfochlorid gegeben. Nach 10 Min. wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, die dunkelrote Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.12 g dunkelrote Prismen. Schmp. 165°. Die Verbindung ist unlöslich in 2*n*HCl.

Saure Spaltung von III: In die rote Lösung von 400 mg III in 300 ccm Äther wird 5 Min. lang ein langsamer Chlorwasserstoff-Strom eingeleitet. Wenn die Lösung nach 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur gelbrot geworden ist, wird sie 3 mal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die wäbr. Phase wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit 0.5 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Die abgeschiedenen Kristalle werden isoliert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 140 mg farblose Prismen vom Schmp. 158°. Die Mischprobe mit Benzoesäure-*p*-toluidid (Schmp. 158°<sup>11)</sup>) zeigt keine Erniedrigung. Die Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen einen gelben krist. Rückstand, der aus wenig Methanol goldgelbe Prismen, 5-[*p*-Toluolsulfonylamino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) (IV), Schmp. 186° (Zers.), bildet. Ausb. 140 mg.

$C_{14}H_{13}O_4NS$  (291.3) Ber. C 57.72 H 4.50 N 4.81 Gef. C 57.80 H 4.68 N 4.85

#### Synthese von IV

Ein Versuch, durch Addition von *p*-Toluolsulfamid an Toluchinon zu IV zu gelangen, schlug fehl. Deshalb wurde folgender Weg beschritten:

*o*-Toluidin wird nach Vorschriften von J. B. Cohen<sup>12)</sup> und F. Ullmann<sup>13)</sup> in 3 Stufen in 2-Oxy-4-amino-toluol übergeführt. Eine Lösung von 0.62 g 2-Oxy-4-amino-toluol in 80 ccm Äther wird mit 0.95 g *p*-Toluolsulfochlorid und 1 ccm Pyridin versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird dieser Lösung durch Ausschütteln mit Wasser bzw. verd. Salzsäure Pyridin und Pyridin-hydrochlorid entzogen. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende farblose 1-Methyl-2-oxy-4-[*p*-toluolsulfonylamino]-benzol (V) läßt sich aus Benzol umkristallisieren. Schmp. 121° (Zers.). Ausb. 0.56 g (41% d.Th.).

Bei der Vereinigung einer Lösung von 0.36 g der Verbindung V in 20 ccm Aceton mit einer Lösung von 0.70 g F.S. in 100 ccm Wasser tritt sofort Dunkelrotfärbung auf. Nach 10 Min. wird 3 mal mit je 70 ccm Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdampfen des Äthers zurückbleibende gelbe Harz (150 mg) wird in 2 ccm Methanol aufgenommen. Nach 2 tägigem Aufbewahren bei -20° haben sich längliche goldgelbe Prismen der Verbindung IV abgeschieden, welche bei 186–187° (Zers.) schmelzen. Die Mischprobe mit dem bei der sauren Hydrolyse von III erhaltenen S<sub>1</sub>altprodukt ergibt keine Erniedrigung.

Umsetzung von 1.2.4-Xylidin mit F.S.: Eine Lösung von 8.1 g F.S. und 300 ccm Wasser, dem 1 g Natriumacetat zugesetzt wurde, wird mit einer Lösung von 1.21 g 1.2.4-Xylidin in wenig Äther kräftig durchgeschüttelt. Bereits nach 1/2 Min. färbt sich die violette Lösung dunkelrot und unmittelbar danach beginnen sich dunkle Kristalle abzuscheiden. Nach 10 Min. lassen sich durch Absaugen 1.15 g eines violettschwarzen Pulvers isolieren, welches nach dem Umkristallisieren aus 40 ccm Cyclohexan bei 137° schmilzt. Violettschwarze Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Ausb. 0.83 g (44% d.Th.). Die Verbindung löst sich mit tiefvioletter Farbe in 2*n*HCl.

$C_{16}H_{18}ON_2$  (254.3) Ber. C 75.56 H 7.31 N 11.02 Gef. C 75.56 H 6.69 N 10.98

Umsetzung von 1.3.2-Xylidin mit F.S.: Schüttelt man die Lösung von 8.5 g F.S. und 1 g Natriumacetat in 300 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.28 g von 1.3.2-Xylidin in wenig Äther kräftig durch, so schlägt innerhalb von 5 Min. die Farbe von Violett nach Dunkelrot um. Gleichzeitig beginnt eine farblose krist. Substanz auszufallen, welche nach etwa 5 Min. abgesaugt wird. Man erhält so 90 mg (6% d.Th.) 2-Nitroso-1.3-dimethyl-benzol (XII) als schwachrötlich gefärbtes Pulver. Nach ein-

<sup>11)</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 214, 217 [1882].

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] 81, 1333 [1902].

<sup>13)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3790 [1905].

maligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 142°. Aus dem wäbr. Filtrat lassen sich durch 2maliges Ausschütteln mit je 60 ccm Äther 0.88 g einer in gelben Nadeln kristallisierenden Verbindung isolieren, die nach der Sublimation zwischen 65 und 72° schmilzt. Wie die Analyse bestätigt, handelt es sich um ein Gemisch aus 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (XI) und 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1) (X), deren Trennung durch Umkristallisation bis jetzt noch nicht gelang.

$C_8H_8ON$  (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 70.45 H 6.39 N 4.11

$C_8H_8O_2$  (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92

Umsetzung von *o*-Toluidin mit F.S.: 0.53 g *o*-Toluidin in wenig Äther werden in üblicher Weise mit einer Lösung von 3.5 g F.S. und 1 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Nach wenigen Minuten wird die rote Reaktionslösung mit verd. Natronlauge schwach alkalisch gemacht und die ausgefallenen roten Flocken mit insgesamt 140 ccm Äther aufgenommen. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt beim Abdampfen 0.47 g eines roten, stechend riechenden Harzes, welches beim Umkristallisieren aus 10 ccm Petroläther 0.14 g (24% d.Th.) dunkelrote Nadeln der Verbindung IX vom Schmp. 91–92° liefert. Die Verbindung löst sich mit tiefvioletter Farbe in 2*n*HCl.

$C_{14}H_{14}ON_2$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.62 H 6.15 N 12.18

Umsetzung von Mesidin mit F.S.: Eine Lösung von 5.4 g F.S. und 1 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser wird in der üblichen Weise mit einer Lösung von 1.35 g Mesidin in 20 ccm Methanol umgesetzt. Während die Farbe der Reaktionslösung schnell nach Rotviolett umschlägt, scheidet sich gleichzeitig eine feste Substanz ab, die nach 10 Min. abgesaugt wird. Das orangefarbene Pulver (1.15 g) liefert, aus wenig Methanol umkristallisiert, 0.56 g (47% d.Th.) des farblosen 2-Nitroso-mesitylens (XIV); Schmp. 122° (Zers.); (Schmp. 122°<sup>14</sup>).

$C_9H_{11}ON$  (149.2) Ber. C 72.45 H 7.43 N 9.39 Gef. C 71.66 H 7.73 N 9.46

Aus dem Filtrat lassen sich durch Ausäthern noch 0.25 g unverändertes Mesidin isolieren.

Umsetzung von *N*-Methylanilin mit F.S. (1:3): Zu einer Emulsion von 1.07 g *N*-Methylanilin in 150 ccm 1-proz. Essigsäure werden 8.1 g F.S. auf einmal zugegeben und die Mischung 5 Min. geschüttelt. Die Farbe schlägt bald nach Tiefviolett um unter Abscheidung dunkler Harze. Ohne hierauf Rücksicht zu nehmen, wird sofort mit 200 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Einengen i. Vak. auf ca. 10 ccm wird kurz auf 80° erwärmt, rasch abfiltriert und das tiefrote undurchsichtige Filtrat auf 5° abgekühlt. Nach einigen Stunden haben sich 0.17 g (16% d.Th.) rotbraune Kristalle abgeschieden. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt das erhaltene 4-[*N*-Methylanilino]-benzochinon-(1.2) (XV) bei 139–140° (Zers.). Es löst sich in Wasser und verd. Essigsäure mit violetter Farbe. In verd. Salzsäure und verd. Natronlauge zersetzt es sich irreversibel.

$C_{13}H_{11}O_2N$  (213.2) Ber. C 73.22 H 5.20 N 6.57 Gef. C 72.10 H 5.54 N 6.82

Bei einem Mol.-Verhältnis von 1:2 sinkt in verd. Essigsäure die Ausbeute auf 5% ab.

In acetatgepufferter wäbr. Lösung ( $p_H$  8) entsteht die Verbindung vom Schmp. 140° nicht.

Umsetzung von Phenthiazin mit F.S. (1:2): Eine Lösung von 2 g Phenthiazin in 70 ccm Aceton wird unter Rühren zu einer Lösung von 5.4 g F.S. in 700 ccm Wasser zugegeben. Die rotviolette Reaktionsmischung wird noch 40 Min. bei Zimmertemperatur geschüttelt und anschließend abgesaugt. Rückstand und Filtrat werden gesondert weiterbearbeitet.

Aus dem rotvioletten Filtrat lassen sich durch Ausschütteln mit 2mal je 150 ccm Benzol 0.12 g einer rotbraunen krist. Substanz herausarbeiten, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 219° schmilzt.

<sup>14</sup>) E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3633 [1900].

Der Rückstand stellt nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd ein violettschwarzes Pulver dar (1.72 g). Dieses wird mit 50 ccm absol. Benzol ausgekocht (0.42 g eines schwarzbraunen Harzes bleiben zurück) und die tiefrote Benzollösung durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd geschickt. Durch Eluieren mit 100 ccm absol. Benzol lassen sich 0.56 g unveränderten Phenthiazins herauswaschen. Die langsamer wandernde rote Zone wird mechanisch abgetrennt und mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Eindampfen bleiben 0.57 g noch unreinen Phenthiazons zurück, das aber nach 2maligem Umkristallisieren aus wenig Benzol konstant bei 164° schmilzt. Die Mischprobe mit der nach R. Pummerer<sup>15)</sup> dargestellten Verbindung XVI gibt keine Erniedrigung.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>ONS (213.2) Ber. C 67.60 H 3.31 N 6.57 Gef. C 67.68 H 3.42 N 6.71

## 51. Walter Hückel und Udo Wörfel: Reduktionen in flüssigem Ammoniak III<sup>1)</sup>. 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) aus *o*-Xylol

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 21. Dezember 1954)

*o*-Xylol wird in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Alkohol durch Natrium teilweise zu 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) (3.6-Dihydro-*o*-xylol) hydriert. Dieses wird über sein Di- oder Tetra-bromid, aus denen mit Zink das Brom abgespalten wird, rein gewonnen; seine Konstitution wird bewiesen.

Bei der Wiederaufnahme der im Jahre 1938 begonnenen, infolge des Krieges zum Erliegen gekommenen Untersuchungen über die Hydrierung aromatischer Systeme durch Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak stellten sich beim 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin Schwierigkeiten heraus. Um dieser Herr werden zu können, wurde zunächst einmal als Analogiebeispiel für einen di-*o*-alkylierten aromatischen Kern das *o*-Xylol gewählt. Da dieses nur einen aromatischen Ring besitzt, war zu vermuten, daß es sich nach dem früher ausgearbeiteten Verfahren<sup>1, 1)</sup>, bei dem der in einer Mischung von flüssigem Ammoniak und Äther feinst suspendierte Kohlenwasserstoff durch das Metall nach Bildung einer intensiv farbigen metallorganischen Verbindung, die dann durch Alkohol oder Ammoniumchlorid zersetzt wird, reduziert werden kann, nicht würde hydrieren lassen können. Nun hat in Anlehnung an ein Patent von Ch. B. Wooster<sup>2)</sup> A. J. Birch<sup>3)</sup>, das darin beschriebene Verfahren benutzend, an einer größeren Anzahl von Beispielen zeigen können, daß einkernige aromatische Stoffe einer Hydrierung durch Natrium in flüssigem Ammoniak zugänglich werden, wenn diese zusammen mit Methanol oder Äthanol (anstatt in Äther gelöst) zu einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak gegeben werden. Die Hydrierung ist allerdings nie vollständig, und weder Wooster noch Birch haben sich die Mühe gemacht, die Hydrierungsprodukte genau zu analysieren oder gar die hydrierten Kohlenwasserstoffe rein darzu-

<sup>15)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2324 [1913].

<sup>1)</sup> I. Mittel.: W. Hückel u. H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. 540, 157 [1939]. II. Mittel.: W. Hückel u. J. Datow, J. prakt. Chem. [2] 158, 295 [1941].

<sup>2)</sup> Amer. Pat. 2182242 vom 3. 5. 1938; C. 1940 I, 3987.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1944, 430, und mehrere spätere Arbeiten, z. B. 1950, 1551.