

120. Hans-Joachim Teuber und Gerhard Staiger: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, VIII. Mitteil.¹⁾: *ortho*-Benzochinone und Phenazine²⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 24. Januar 1955)

Die Darstellung neuer *ortho*-Benzochinone aus einwertigen Phenolen mit besetzter *para*-Stellung (Substituent: Alkyl oder Alkoxy) wird beschrieben. Der Beweis für die *ortho*-Chinonstruktur wird jeweils durch die Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin zum entsprechenden Phenazin und durch das Absorptionsspektrum erbracht.

Alkylsubstituierte *o*-Benzochinone neigen dazu, sich im festen oder gelösten Zustand zu polymerisieren. Es wird angenommen, daß die Polymerisation eine der für die Unbeständigkeit von *o*-Benzochinonen verantwortlichen Ursachen darstellt. Verhältnismäßig große Substituenten, z. B. der *tert.* Octylrest, stabilisieren die monomere Form.

Neu aufgefundene, kristalline Polymere zeigen im Infrarotspektrum außer der konjugierten CO-Bande bei 6.0–6.1 μ meist noch eine deutliche Carbonylfrequenz bei 5.73–5.8 μ , in einigen Fällen auch eine intensive Bande bei 6.25–6.3 μ .

Die Absorptionsspektren und das polarographische Verhalten monomerer Chinone und ihrer Umwandlungsprodukte werden untersucht.

Darstellung der *o*-Chinone

Am Beispiel des 3.4-Dimethyl-phenols³⁾ ist gezeigt worden, daß Phenole mit besetzter *para*-Stellung, jedoch einer freien *ortho*-Stellung, durch Kaliumnitrosodisulfonat zu *o*-Benzochinonen oxydiert werden. Diese Reaktion wird im folgenden auf weitere Beispiele ausgedehnt.

Wie Tafel 1 zeigt, läßt sich die neue Methode erfolgreich insbesondere dann anwenden, wenn der *para*-ständige Substituent ein Alkyl- oder Alkoxy-Rest ist. Von den in Tafel 1 aufgeführten Chinonen sind 4-Methyl-, 4,5-Dimethyl- und 4-Methoxy-benzochinon-(1.2) sowie Hydrinden-chinon-(5.6) bereits beschrieben.

Die Ausbeuten betragen nach dem neuen Verfahren etwa 70–90 % der Theorie.

Die Versuchsbedingungen zur Darstellung von *o*-Benzochinonen variieren von Fall zu Fall und müssen sorgfältig gewählt werden. Die Temperaturen liegen zwischen 5° und 25°, die Reaktionsdauer schwankt zwischen 10 Min. und 3–4 Stunden. Man arbeitet in neutralem oder schwach saurem Medium.

Substituierte *o*-Benzochinone sind meist ausreichend wasserbeständig, um ein bequemes Aufarbeiten durch Extrahieren mit Äther oder Chloroform zu ermöglichen. Die Wasserlöslichkeit der niedrighomologen *o*-Chinone verlangt allerdings, daß man besonders häufig ausschütteln muß. Chloroform ist hier besser als Äther geeignet; es läßt sich schnell trocknen und wird i. Vak. abgedampft.

¹⁾ VII. Mitteil.: H.-J. Teuber u. G. Jellinek, Chem. Ber. 87, 1841 [1954].

²⁾ Diplomarb. von G. Staiger, Heidelberg 1953; Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 22. Juli 1954, Frankfurt am Main.

³⁾ H.-J. Teuber u. W. Rau, II. Mitteil., Chem. Ber. 86, 1036 [1953].

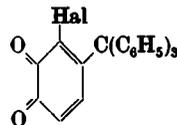
Tafel I. *ortho*-Benzochinone aus Phenolen mit besetzter *para*-Stellung

Ausgangs-Phenol	Chinon	Ausbeute	Derivat (Phenazin)
<i>p</i> -Kresol	4-Methyl-benzochinon-(1.2)	71%	2-Methyl-phenazin
4- <i>tert.</i> -Butyl-phenol	4- <i>tert.</i> -Butyl-benzochinon-(1.2)	80.5%	2- <i>tert.</i> -Butyl-phenazin
4-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-phenol	4-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-benzochinon-(1.2)	72%	2-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-phenazin
3.4-Dimethyl-phenol	4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)	80-85%	2.3-Dimethyl-phenazin, 4.5-Dimethyl-brenzocatechin
2.4-Dimethyl-phenol	3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)	75%	1.3-Dimethyl-phenazin
3-Methyl-4-isopropyl-phenol	4-Methyl-4-isopropyl-benzochinon-(1.2)	77%	2-Methyl-3-isopropyl-phenazin
5-Oxy-hydrinden	Hydrinden-chinon-(5.6)	73%	2.3-Trimethylen-phenazin
3.4.5-Trimethyl-phenol (Hemellitenol)	3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2)	91.5%	1.2.3-Trimethyl-phenazin
2.4.5-Trimethyl-phenol (Pseudocumenol)	3.4.6-Trimethyl-benzochinon-(1.2)	80%	1.2.4-Trimethyl-phenazin
Hydrochinon-monomethyläther	4-Methoxy-benzochinon-(1.2)	87%	2-Methoxy-phenazin
Hydrochinon-monobenzyläther	4-Benzyl-oxy-benzochinon-(1.2)	72%	2-Benzyl-oxy-phenazin
2-Methoxy-4-methyl-phenol (Kresol)	3-Methoxy-5-methyl-benzochinon-(1.2)	68%	1-Methoxy-3-methyl-phenazin
4-Äthyl-guajacol	3-Methoxy-5-äthyl-benzochinon-(1.2)	81%	1-Methoxy-3-äthyl-phenazin
Eugenol	2-Methoxy-5-allyl-benzochinon-(1.2)	70%	1-Methoxy-3-allyl-phenazin
4- <i>n</i> -Hexyl-resorcin	2-Oxy-5- <i>n</i> -hexyl-benzochinon-(1.4)	68%	

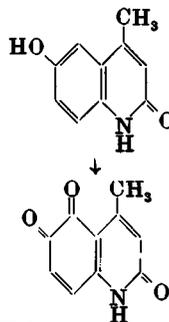
Die bislang gebräuchlichen Oxydationsverfahren erlauben nur ausnahmsweise, ein Phenol mit freier *ortho*-Stellung in das entsprechende *o*-Chinon überzuführen.

Th. Zincke und E. Wugk⁴⁾ haben *p*-Triphenylmethyl-phenol durch Halogenierung und anschließende Oxydation mit Salpetersäure in das untenstehende Chinon umgewandelt.

An einfacheren Alkylphenolen gelingt diese Reaktion nicht, jedoch kann sie gelegentlich mit Wasserstoffperoxyd und Wolfram- oder Molybdänsäure als Katalysator⁵⁾ durchgeführt werden.



Neuerdings ist in der Carhostyrylreihe folgende, gute Ausbeuten liefernde Reaktion mit Chromsäure oder Bleitetraacetat verwirklicht worden⁶⁾:



⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 363, 195 [1908].

⁵⁾ B. C. Klar, J. Indian chem. Soc. 14, 291 [1937].

⁶⁾ R. R. Holmes, J. Conrady, J. Gluthrie u. R. McKay, J. Amer. chem. Soc. 76, 2400 [1954].

An die Bildung von *o*-Chinonen durch Autoxydation einwertiger Phenole, z. B. von Eserolin, sei erinnert.

Der Reaktionsverlauf, der für die Bildung von *o*-Chinonen aus einwertigen Phenolen anzunehmen ist, dürfte derselbe wie bei der Bildung von *p*-Chinonen sein. Da die Reaktion in wäßriger Lösung stattfindet, ist die Auffassung, daß der erste Reaktionsschritt in Form der α , γ -Eliminierung eines Protons und Elektrons vor sich geht, der Annahme einer homolytischen Abspaltung eines H-Atoms wohl vorzuziehen. Hydroxylamindisulfonat würde so zunächst als Ion $^{\ominus}\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ gebildet werden.

Verhalten der *o*-Chinone

4-Methyl-benzochinon-(1.2) wird nach R. Willstätter und F. Müller⁷⁾ durch Dehydrierung von Homobrenzcatechin mit Silberoxyd in ätherischer Lösung bereitet. Dabei sind drei Formen zu beobachten: Eine farblose instabile, ferner eine hellbräunlich gelbe vom Schmp. 65–67° und eine tiefrote, die bei 80–84° schmilzt. Durch Belichten oder Erwärmen der Lösung in Äther bzw. Aceton entsteht ein gelbes Dimeres, das nach Umkristallisieren bei 124–125° schmilzt und in Äther schwer löslich ist.

Wir haben 4-Methyl-benzochinon-(1.2) in über 70-proz. Ausbeute aus *p*-Kresol erhalten. Die durch Tieftemperatur-Kristallisation abgeschiedenen, hellroten Nadeln schmelzen nach mehrmaligem Umlösen konstant bei 68° und dürften mit dem bei 65–67° schmelzenden Stoff von Willstätter und Müller identisch sein. Bei schnellem Abkühlen der ätherischen Lösung auf –80° haben auch wir gelegentlich eine farblose Modifikation beobachtet, die jedoch nicht isoliert werden konnte. Ferner wurde eine rote Form vom Schmp. 80–82° erhalten. Das Infrarotspektrum dieser Substanz⁸⁾ zeigt neben den Banden bei 6.0 μ eine deutliche Frequenz bei 5.73 μ , die u. U. auf die Gegenwart polymerer Anteile hinweist (vergl. die diesbezüglichen Ausführungen weiter unten). Dieser Befund dürfte sich auch auf die von Willstätter und Mitarb. beschriebene Modifikation vom Schmp. 80–84° übertragen lassen, bei der es sich vermutlich um denselben Stoff handelt.

4-Methoxy-benzochinon-(1.2), das nach der Methode von Willstätter aus 4-Methoxy-brenzcatechin⁹⁾ dargestellt wurde, fällt bei der Oxydation von Hydrochinon-monomethyläther in 87-proz. Ausbeute in Form von scharlachroten Nadeln an, die etwas beständiger als Homo-*o*-chinon sind. Dies gilt nicht für den entsprechenden Benzyläther, der in ziegelroten Nadeln vom Schmp. 90° kristallisiert und in nur geringer Ausbeute das zugehörige Phenazin bildet, woraus auf eine gewisse Instabilität des Chinons geschlossen werden kann. Kristalline Umwandlungsprodukte wurden nicht isoliert.

Das von E. Diepolder¹⁰⁾ sowie R. Willstätter und F. Müller⁷⁾ dargestellte 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) haben wir aus 3.4-Dimethylphenol in 80–85-proz. Ausbeute gewonnen. Es schmilzt bei 102–103°. Theore-

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2171 [1911].

⁸⁾ Siehe W. Otting u. G. Staiger, Infrarotspektren von *ortho*-Benzochinonen, Chem. Ber. 88, 828 [1955], nachstehend.

⁹⁾ D. E. Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. 56, 2487 [1934].

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2921 [1909]; 44, 2501 [1911].

tisch hätte auch das isomere 3.4-Dimethyl-benzochinon-(1.2) entstehen können. Die Verhältnisse liegen hier jedoch ähnlich, wie sie von der Bromierung oder Diazokuppelung des 3.4-Dimethyl-phenols bzw. 5-Oxy-hydrindens her bekannt sind.

Diepolder erwähnt, daß verschiedene Präparate des 4.5-Dimethyl-chinons unterschiedlich haltbar sind. Wir können dies bestätigen. Besonders die aus mit Natriumacetat gepufferten Ansätzen gewonnenen Produkte sind instabil. Man beobachtet dieselben Schmelzpunktänderungen wie Diepolder (vergl. den Versuchsteil).

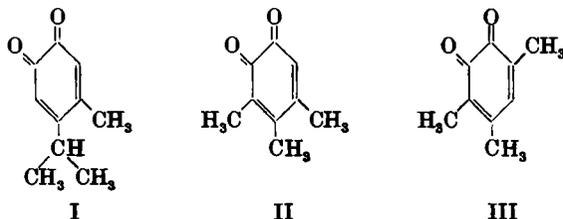
Durch Kochen unter Rückfluß oder Stehenlassen der ätherischen Lösung des 4.5-Dimethyl-chinons erhält man gelbe Prismen eines Polymeren, die bei 184–185° schmelzen und nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie das monomere Chinon aufweisen.

Als letztes, bereits bekanntes Chinon von Tafel I ist Hydrinden-chinon-(5.6) zu nennen, das W. Baker und J. C. Mc. Gowan¹¹⁾ aus der entsprechenden Dioxyverbindung durch Dehydrierung mit Silberoxyd dargestellt haben, und das bei 87° schmilzt. Wir erhalten die ziegelroten Nadeln des Chinons vom gleichen Schmelzpunkt in 70-proz. Ausbeute aus 5-Oxy-hydrinden. Der Sauerstoff tritt hier analog wie beim 3.4-Dimethyl-phenol in der Weise ein, daß ein symmetrisches Chinon entsteht.

Hydrinden-chinon-(5.6) ist in kristalliner Form wenig haltbar; es wird innerhalb von Stunden dunkel. Beim Versuch, das einige Tage alte Präparat in Äther zu lösen, bleiben blauviolette (pseudokristalline) Nadeln zurück, die bis 260° nicht geschmolzen sind. Wir sind mit der Untersuchung dieses Umwandlungsproduktes beschäftigt.

Homologe *o*-Benzochinone, die mit Hilfe von Kalium-nitrosodisulfonat erstmals dargestellt wurden, sind das 4-*tert.*-Butyl- und 4-*tert.*-Octyl-Derivat. Letzteres kristallisiert unmittelbar aus der Reaktionslösung und ist im festen Zustand haltbar. *tert.*-Butyl-chinon wird nach Wochen und Monaten gelb, wobei der Schmelzpunkt von 68° auf 135° ansteigt und die Löslichkeit in Äther abnimmt.

Das aus 2.4-Dimethyl-phenol bereitete 3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) ist ebenfalls instabil. Die feste Substanz verändert sich bereits nach wenigen Tagen.



Das aus 3-Methyl-4-isopropyl-phenol in 77-proz. Ausbeute gewonnene *o*-Chinon I, das eine analoge Struktur wie 4.5-Dimethyl- und Hydrindenchinon besitzt, schmilzt bei 67°. Es wird im Verlauf von Wochen und Monaten gelb.

Aus Hemellitenol erhält man 3.4.5-Trimethyl-chinon-(1.2) (II), das nach wiederholtem Umlösen aus Äther bei 93–94°, gelegentlich aber auch

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1938, 347.

konstant bei 77° schmilzt¹²⁾. Von diesem Chinon wurden verschiedene Polymere in kristalliner Form isoliert, deren IR-Spektren in Abbild. 9 wiedergegeben sind. Die im Versuchsteil näher beschriebenen Produkte sind gelb, braun oder fast schwarz¹³⁾. Je dunkler, umso schwerer löslich, höher schmelzend und offenbar höher molekular sind diese Substanzen. Hervorgehoben seien zwei verschiedene gelbe Polymere, von denen das eine nach Umkristallisieren bei 151° (UV-Spektrum: Abbild. 7), das andere nach Umlösen bei 107° schmolz. Die Infrarotspektren der beiden Substanzen (Abbild. 9a und b) sind ähnlich.

Aus Pseudocumenol erhält man das isomere 3.4.6-Trimethyl-chinon-(1.2) (III). Es kristallisiert nach mehrfachem Umlösen in leuchtend hellroten Nadeln vom Schmp. 72°, die spätestens nach 36 Stdn. schwarzbraun werden. In ätherischer Lösung ist das Chinon besser haltbar.

Das aus Kreosol gewonnene 3-Methoxy-5-methyl-benzochinon-(1.2) bildet tiefrotbraune Nadeln vom Schmp. 89–90°, der noch nach Monaten reproduziert werden kann; auch kann die Substanz noch nach längerer Zeit umkristallisiert werden.

3-Methoxy-5-äthyl-benzochinon-(1.2) aus 4-Äthyl-guajacol ist violettstichig rotbraun und zeigt im festen Zustand nur geringe Neigung sich umzuwandeln. Jedoch ändert sich dies grundlegend, wenn man den Äthylrest durch die Allylgruppe ersetzt.

Das aus Eugenol bereitete, purpurfarbene 3-Methoxy-5-allyl-benzochinon-(1.2) ist besonders labil, sein Schmelzpunkt steigt innerhalb weniger Stunden von 67° auf 170–180°. Das dann schwerer lösliche Produkt ist zugleich heller, nach einigen Wochen gelbbraun gefärbt. Während die Darstellung des Chinons gewisse Schwierigkeiten bereitet und nur unter verhältnismäßig eng begrenzten Bedingungen gelingt, setzt sich das Chinon mit *o*-Phenylendiamin auffallend glatt zum entsprechenden Phenazin um.

4-*n*-Hexyl-resorcin, in dem nur die eine *para*-Stellung der phenolischen Hydroxyle besetzt ist, bildet kein *ortho*-Chinon, sondern ein gelbes Oxy-*para*-chinon, das bei 93.5° schmilzt. Das Infrarotspektrum dieser Substanz zeigt eine schmale und scharfe Hydroxylbande, die eine Wasserstoffbrückenbindung annähernd ausschließt.

Pyrogallol geht in Purpurogallin über¹⁴⁾. An die *ortho*-Chinonbildung aus Tyrosin (I. Mittel.) sei erinnert.

Darstellung der Phenazine

Die durch die Umsetzung der Chinone mit *o*-Phenylendiamin gewonnenen Phenazine sind in Tafel 1 zusammengestellt und im Versuchsteil näher beschrieben. Mit Ausnahme von 2-Methyl-, 2-Methoxy- und 2.3-Dimethylphenazin sind diese Substanzen neu.

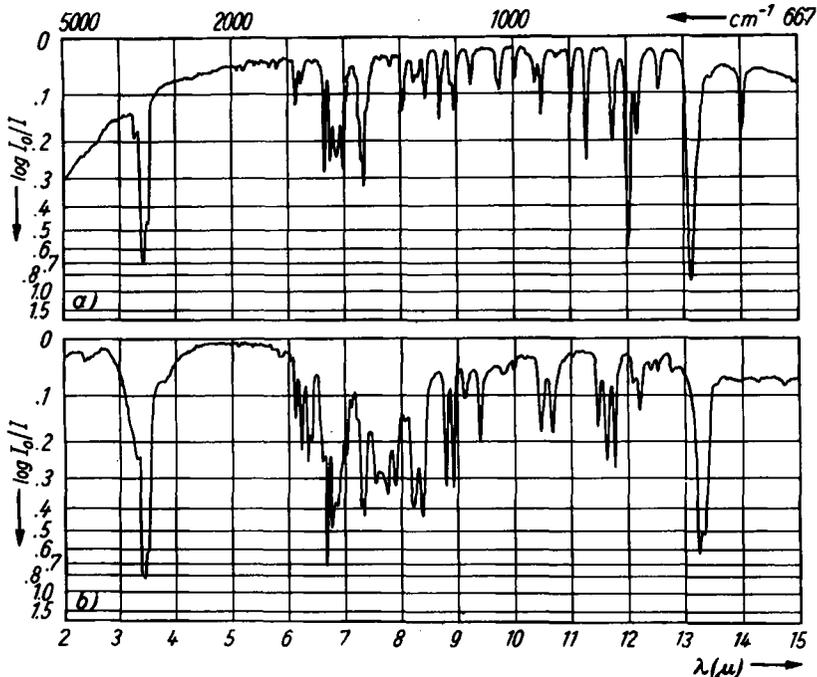
¹²⁾ Die Verhältnisse erinnern an diejenigen beim Homo-*o*-chinon.

¹³⁾ Obwohl Hemellitochinon keinen Stickstoff enthält, wird man an den Vorgang der Melaninbildung aus stickstoffhaltigen Verbindungen erinnert. Auch die Huminsäurebildung interessiert in diesem Zusammenhang.

¹⁴⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen mit Hrn. O. Glosauer.

Die Kondensation mit *o*-Phenylendiamin wurde, ähnlich wie in der Literatur¹⁵⁾ angegeben, vorgenommen. Jedoch reinigten wir die Phenazine nicht nur durch Ausschüteln ihrer Chloroformlösung mit Lauge und Säure sondern außerdem durch (meist verlustloses) Chromatographieren an Aluminiumoxyd (vergl. im Versuchsteil z. B. die Darstellung von Tetramethylbutyl-phenazin). Die teilweise schlechten Ausbeuten werden auf die Labilität einzelner Chinone zurückgeführt.

Gibt man einem *o*-Chinon durch Erwärmen oder Stehenlassen seiner Lösung hinreichende Gelegenheit sich umzuwandeln und setzt es dann mit *o*-Phenylendiamin um, so können mehrere Phenazine gebildet werden, die sich



Abbild. 1. Infrarotspektrum (Paraffin-Einbettung) von a) 2-*tert.*-Butyl-phenazin, Schmp. 84°, b) Phenazin vom Schmp. 168° aus 4-*tert.*-Butyl-benzochinon-(1.2)

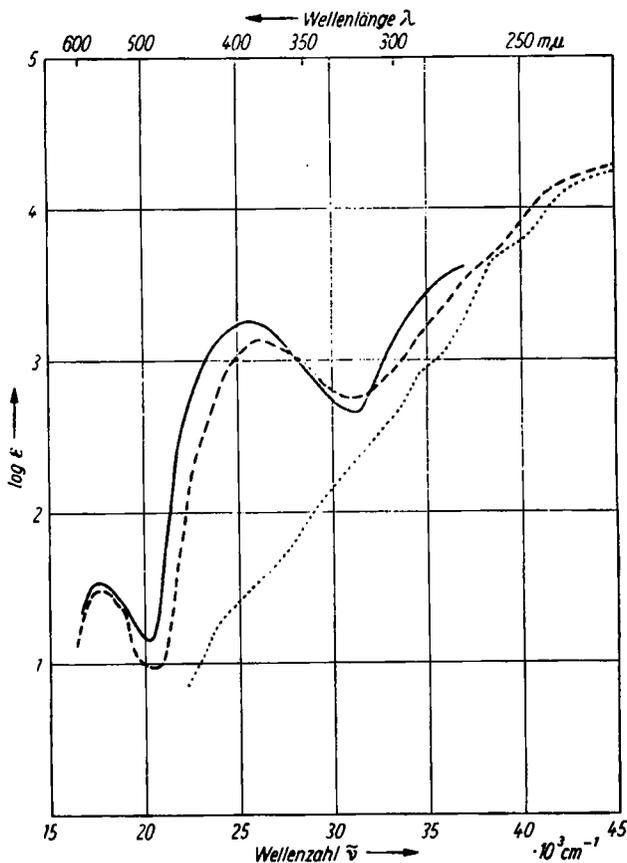
chromatographisch trennen lassen. Aus 4-*tert.*-Butyl-chinon wurde so in geringer Menge ein zweites, ähnlich wie das Hauptprodukt (Schmp. 84°) hellgelbes Phenazin vom Schmp. 168° gewonnen. Sein Infrarotspektrum (Abbild. 1b) unterscheidet sich von dem des zum Ausgangschinon gehörigen Phenazins (Abbild. 1a) u. a. durch das Fehlen der Banden bei 12.04 und 14.02 μ sowie durch eine neue Doppelbande bei etwa 8.25 μ . Auch Benzylätherchinon liefert nach mehrstündigem Erwärmen seiner Lösung und anschließender Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin ein vom Phenazin des monomeren Chinons verschiedenes, ebenfalls gelbes Produkt, das aber wesentlich höher schmilzt.

¹⁵⁾ Vergl. V. Merz, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 726 [1886]; E. Diepolder, ebenda 42, 2921 [1909]; F. Kehrman u. C. Mermod, Helv. chim. Acta 10, 62 [1927]; F. Wrede u. O. Mühlrath, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1931 [1930].

Absorptionsspektren der *o*-Chinone

Die Absorptionsspektren der frischen *o*-Chinone, die meist durch drei oberhalb von 250 μ gelegene Banden gekennzeichnet sind (Tafel 2), zeigen sämtlich das erstmals von St. Goldschmidt und F. Graef¹⁶⁾ beobachtete, charakteristische, schwache Maximum um 550 μ , das den *p*-Chinonen (und auch den polymeren *o*-Chinonen) fehlt.

3.5- und 4.5-Dimethyl-, ferner 4-Methyl-5-isopropyl-chinon-(1.2) sowie Hydrinden-chinon-(5.6) besitzen ein sehr ähnliches Spektrum (Tafel 2; Abbild. 3–5). Sie absorbieren mit ihrer Hauptbande um 400 μ längerwellig als die monoalkylierten (Abbild. 2) und kürzerwellig als die trisubstituierten Chinone (Abbild. 6). Von diesen wiederum absorbiert 3.4.6-Trimethyl-chinon bei etwas längeren Wellen als das 3.4.5-Isomere. Offenbar wirkt die den Chinoncarbonylen



Abbild. 2. Absorptionsspektrum von 4-*tert.*-Octyl-benzochinon-(1.2) in Chloroform ——— in Dioxan - - - -, in Dioxan (4 Tage alte Lösung)

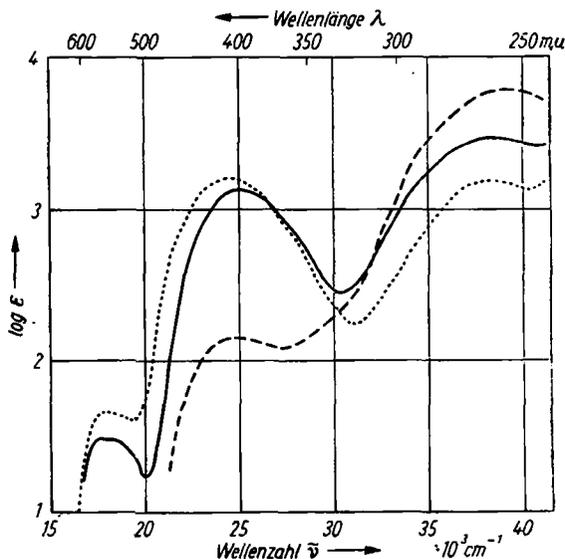
¹⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1858 [1928].

benachbarte Methylgruppe stärker auxochrom als diejenige in *meta*-Stellung. — Es handelt sich hier um Abstufungen des als Überkonjugation bekannten Effekts in Abhängigkeit von der Stellung der Alkylsubstituenten innerhalb

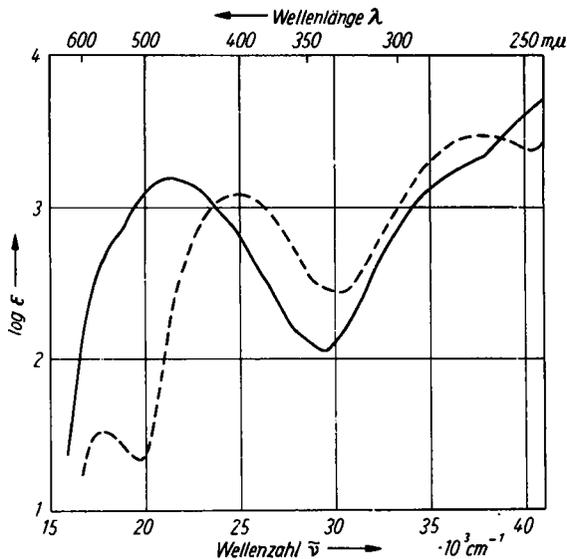
Tafel 2. Absorptionsspektren von *ortho*-Benzochinonen

Chinon	λ (m μ)	log ϵ	λ (m μ)	log ϵ	λ (m μ)	log ϵ	Lösungs- mittel
<i>o</i> -Benzochinon ¹⁶⁾	—	—	375	3.23	568	1.48	Chloroform
4-Methyl-chinon ¹⁶⁾	—	—	382	3.24	565	1.50	Chloroform
4- <i>tert</i> -Octyl-chinon	—	—	380	3.12	565	1.47	Dioxan
„ „	—	—	390	3.25	573	1.53	Chloroform
3.5-Dimethyl-chinon	260	3.19	410	3.20	558	1.66	Chloroform
4.5-Dimethyl-chinon	260	3.46	400	3.12	555 } 570 }	1.49 } 1.48 }	„
Hydrinden-chinon-(5.6)....	268	3.61	395	3.15	555	1.56	„
4-Methyl-5-isopropyl-chinon	265	3.48	403	3.08	560	1.51	„
3-Methoxy-5-äthyl-chinon .	—	—	470	3.19	(570)	(2.60)	„
3.4.5-Trimethyl-chinon	265	3.33	425	3.11	545	1.75	„
3.4.6-Trimethyl-chinon	—	—	433	3.18	545	2.08	„

des zusammengesetzten chromophoren Systems. — Auch beim 3.5-Dimethyl-chinon ist dieser Effekt im Vergleich zu den 4.5-substituierten Chinonen vorhanden. Dagegen verschiebt sich die bei etwa 550 m μ gelegene Bande mit zu-

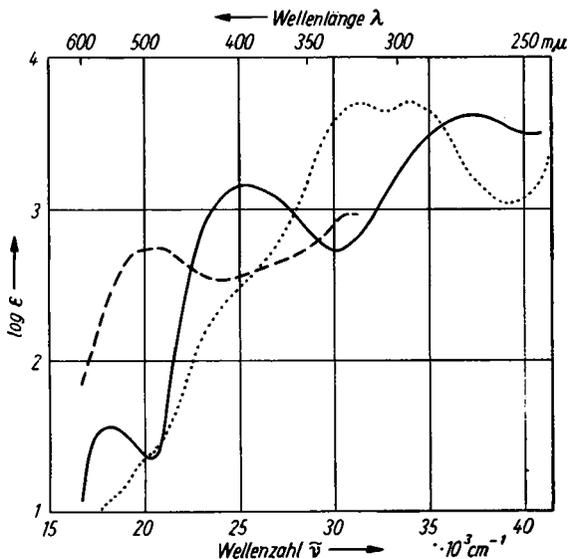


Abbild. 3. Absorptionsspektrum von 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) ———, gelbem Polymeren des 4.5-Dimethyl-benzochinons-(1.2) (Schmp. 184–185°, λ_{max} 255, 400 m μ) — — — —; 3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2); alle Stoffe in Chloroform gelöst

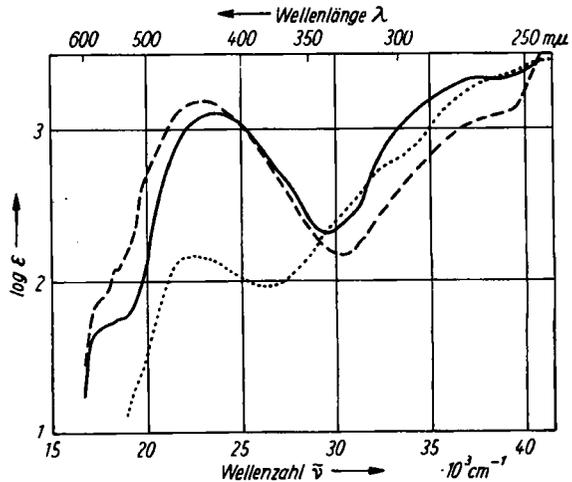


Abbild. 4. Absorptionsspektrum von 3-Methoxy-5-äthyl-benzochinon-(1.2) ———, 4-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.2) - - - -; in Chloroform

nehmender Zahl der Alkylsubstituenten nach kürzeren Wellen. Alkoxygruppen, insbesondere in Nachbarschaft zu den Carbonylen, vertiefen die Farbe sehr beträchtlich, so daß das langwellige Maximum bei $550 \text{ m}\mu$ nur noch als Schulter in Erscheinung tritt (Abbild. 4).



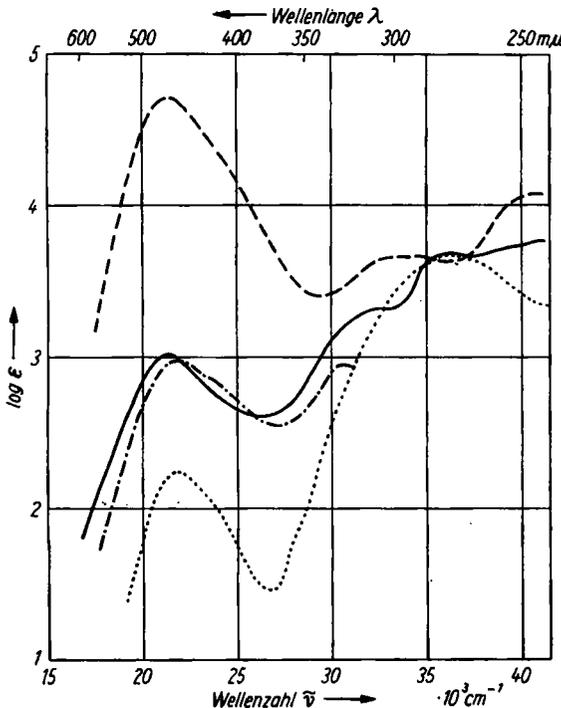
Abbild. 5. Absorptionsspektrum von Hydrinden-chinon-(5.6) in Chloroform ———, dieselbe Lösung nach 8 Tagen , 8 Monate altes Hydrinden-chinon-(5.6) in Aceton - - - -



Abbild. 6. Absorptionsspektrum von 3.4.5-Trimethylbenzochinon-(1.2) ———, 3.4.6-Trimethylbenzochinon-(1.2) - - - - , 3.4.6-Trimethylbenzochinon-(1.2) (10 Tage alte Lösung) ·····; alle Stoffe in Chloroform gelöst

Polymerer *o*-Chinone

Bereits R. Willstätter und F. Müller⁷⁾ hatten die Polymerisationsneigung von *o*-Benzochinonen erkannt und je ein gelbes Dimeres aus 3- und 4-Methyl-*o*-chinon isoliert. Wir haben auch aus anderen Chinonen kristalline



Abbild. 7. Absorptionsspektrum von 3.4.5-Trimethylbenzochinon-(1.2) (14 Tage alte Lösung) ———, gelbem Polymeren des 3.4.5-Trimethylbenzochinons (Schmp. 151°, λ_{max} 275, 455 m μ) ·····, braunem Polymeren (λ_{max} 330, 460 m μ) - - - - , schwarzem Polymeren (λ_{max} 290, 465 m μ) - · - ·. Es handelt sich um die im Versuchsteil näher beschriebenen Substanzen. Der braune Stoff wurde in Aceton gelöst, die übrigen Verbindungen in Chloroform. Für die Berechnung der Extinktion wurde in allen Fällen das Mol.-Gew. des monomeren Chinons zugrunde gelegt; dies gilt entsprechend für die Abbild. 2-6

Polymere gewonnen und diese durch Schmelzpunkt, Analyse, UV- und IR-Spektrum charakterisiert¹⁷⁾.

4.5-Dimethyl-chinon geht in einen gelben, möglicherweise dimeren Stoff vom Schmp. 185⁰ über. Aus Hemellitochinon lassen sich zwei gelbe, ein braunes und ein fast schwarzes kristallines Polymeres gewinnen. In diesem Fall überrascht die Mannigfaltigkeit der aus einem einzelnen Chinon erhältlichen Umwandlungsprodukte gleicher Bruttozusammensetzung; sie konnten auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit bzw. Bildungsgeschwindigkeit getrennt werden.

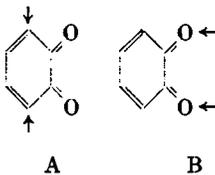
Die tiefer farbigen Stoffe sind meist weniger gut löslich und wahrscheinlich höher molekular als die gelben Substanzen. Unter diesen zeichnet sich das Polymere (Dimere?) des 4.5-Dimethyl-chinons durch seine Schwerlöslichkeit in Chloroform und Methanol gegenüber den Polymeren der Mono-⁷⁾ und Trimethylreihe aus. Dieser Unterschied ist kaum durch die verschiedene Zahl der Methylgruppen zu erklären, sondern möglicherweise durch eine andersartige Verknüpfung der Chinonmoleküle bedingt, wie das polarographische Verhalten andeutet.

Das gelbe Umwandlungsprodukt aus 4.5-Dimethyl-chinon zeigt im Polarogramm zwei verwaschene Stufen, während das gelbe 3.4.5-Trimethyl-Polymeres (Schmp. 151⁰) nur einen, und zwar besonders gut ausgebildeten Potentialsprung gibt, der, etwas verschoben, auch beim dimeren 4-Methyl-chinon angetroffen wird (Tafel 3)¹⁸⁾.

Ähnlich wie diese beiden Substanzen verhält sich auch Diacetyl im Polarogramm. Es könnte daher naheliegen, ihnen eine analoge Diketon-Struktur (bzw. -Teilstruktur) zuzuschreiben, die in α,β -Stellung keine C=C-Doppelbindungen mehr besitzt.

Diese Annahme wird gestützt und läßt sich insofern verallgemeinern, als zahlreiche umgewandelte *o*-Benzochinone im Infrarotspektrum, ebenso wie Diacetyl, eine kräftige Carbonylbande bei 5.73–5.8 μ zeigen, die den Spektren der frischen Chinone fehlt¹⁹⁾. Wir möchten hieraus den Schluß ziehen, daß die wohl als Dien-Reaktion verlaufende Polymerisation der *o*-Chinone die Bildung von Diketo-Strukturen (1.4-Addition nach A) gegenüber anderen Möglichkeiten (z. B. 1.4-Addition nach B, „Dioxan-Typ“) bevorzugt.

In Untersuchungen von L. J. Smith und R. L. Hac²⁰⁾, L. Horner und H. Merz²¹⁾ sowie J. A. Barltrop und J. A. Jeffreys²²⁾ ist gezeigt worden, daß *o*-Chinone mit Ole-



¹⁷⁾ Die Mol.-Gewichte wurden in einigen Fällen ebullioskopisch bestimmt; die Werte sind jedoch unsicher, da in siedendem Aceton weitere Veränderungen eintreten können.

¹⁸⁾ Das Polarogramm des 4.5-Dimethyl-chinon-Polymeren (Schmp. 185⁰) wurde wegen der Schwerlöslichkeit dieses Stoffes zum Unterschied von den anderen Substanzen der Tafel 3 nicht in Methanol + Wasser, sondern in Aceton + Wasser aufgenommen. Dieser Unterschied dürfte das abweichende polarographische Verhalten jedoch nicht erklären, wie Blindversuche am Beispiel des Phenanthrenchinons zeigen.

¹⁹⁾ Monomere *o*-Benzochinone absorbieren gewöhnlich erst bei 6.0 μ . Nur in Einzelfällen ist außerdem eine schwache Frequenz bei 5.75 μ vorhanden. Vergl. Fußnote 8.

²⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 58, 229 [1936].

²¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 570, 89 [1950].

²²⁾ Experientia [Basel] 7, 220 [1951].

Tafel 3. Polarographisches Verhalten von Benzochinonen und ihren Umwandlungsprodukten

Substanz	Halbstufenpotential (gemessener Wert, mVolt)	Halbstufenpotential (gemessener Wert, auf p_{H^0} extrapoliert, mVolt)	Bemerkungen
<i>p</i> -Benzochinon	-267	+707	Reduktionsstufe
Hydrochinon	-267	+707	Oxydationsstufe
Brenzcatechin	-178	+796	"
4- <i>tert</i> -Octyl- <i>o</i> -chinon	-237	+737	
4-Methyl- <i>o</i> -chinon	~ -300	~ +674	2 Stufen
(Schmp. 80-82°)	-520	+454	
4-Methyl- <i>o</i> -chinon	-1116	-142	
(6 Wochen alt, gelb, Schmp. 126-127°)			
4- <i>tert</i> -Butyl- <i>o</i> -chinon (gelb, 1 Jahr alt)			
3.4.5-Trimethyl- <i>o</i> -chinon	-990	-16	Hauptstufe
(gelb, Schmp. 151°, dimer ?)	-760	+214	1/6 der Hauptstufe
3.4.5-Trimethyl- <i>o</i> -chinon	~ -1340	~ -366	schlecht ausgebildete Stufe
(rotbraunes Polymeres)	-958	+16	sehr gut ausgebildete Stufe
3.4.5-Trimethyl- <i>o</i> -chinon	~ -1050	~ -76	schlecht ausgebildete Stufe
(schwarzes Polymeres)	-1575	-601	gut ausgebildete Stufe
4.5-Dimethyl- <i>o</i> -chinon	~ -1320	~ -366	keine Stufe
(gelb, Schmp. 185°, dimer ?)	~ -1600	~ -626	
Diacetyl	-1155	-181	
Benzil	-990	-16	2 unscharfe Stufen

Erläuterung zu Tafel 3: Zur polarographischen Aufnahme wurden 4-6 mg des zu untersuchenden Stoffs in 10 cem Methanol gelöst und mit 10 cem Citratpuffer nach Sörensen (p_{H^0} 5.2) versetzt. Das gelbe Polymeres des 4.5-Dimethyl-chinons und das rotbraune und schwarze Polymeres aus Hemellitochinon wurden in 10 cem Aceton statt Methanol gelöst. Zur Verdrängung des Luftsauerstoffs wurde 15 Min. lang Stickstoff durchgeleitet. Die Versuchstemperatur betrug in allen Fällen 25°.

Die gemessenen Werte sind Relativwerte. Um sie auf die Normalwasserstoffelektrode beziehen zu können, wurde *p*-Benzochinon unter den genaunten Versuchsbedingungen polarographisch vermessen. Der dabei gefundene Wert von -267 mVolt für das Halbwelkenpotential unterscheidet sich von dem bekannten Potential des *p*-Benzochinons (+707 mVolt; vergl. L. F. Fieser u. M. Fieser, Lehrb. d. organ. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1954, S. 816) um den Betrag von +974 mVolt. Dieser wurde zu allen gemessenen Werten der Tafel 3 addiert. Diese Extrapolation auf p_{H^0} ist nicht immer korrekt; die vorgenommene Vereinfachung läßt sich jedoch vertreten, da das Potential linear nach der Nernstschen Formel von der Wasserstoffkonzentration abhängt. Die polarographische Reduktion von *p*-Benzochinon und die Oxydation von Hydrochinon lieferten übereinstimmende Werte. Die Oxydationsstufe von Brenzcatechin im Polarogramm zeigte, daß auch in diesem Fall eine Extrapolation durch die Addition von 974 mVolt erlaubt ist, da das Ergebnis befriedigend mit dem nach anderen Verfahren gemessenen Redoxpotential von *o*-Chinon/Brenzcatechin übereinstimmt.

Eine ausführliche Mittheilung über das Verfahren ist von F. Ender in Vorbereitung.

finen unter 1.4-Addition zu reagieren vermögen. Wir nehmen auf Grund der im Versuchsteil beschriebenen Beobachtungen sowie des Umstandes, daß die Polymerisation keines zugesetzten Katalysators bedarf, an, daß sich *o*-Chinone außer als Dien auch als dienophile Komponente betätigen können und daß die Polymerisation (wenigstens in ihren ersten Stadien) als Dien-Reaktion vor sich geht. M. J. S. Dewar²³) hat diese Annahme bereits zur Erklärung der Purpurogallinbildung aus Pyrogallol herangezogen (Dimerisation des hypothetischen 3-Oxy-benzochinons-(1.2) durch Dien-Reaktion). Auch Hornor und Merz²¹) haben gelegentlich des Studiums der Reaktion von halogenierten *o*-Benzochinonen mit Olefinen einen entsprechenden Verdacht geäußert. An eine gewisse Analogie zur Polymerisation des Cyclopentadiens²⁴) sei erinnert. Ein anderes Verknüpfungsprinzip, das diskutierbar wäre, ist die Bildung chinolartiger Strukturen durch die Reaktion von Carbonyl- mit CH-Gruppen des Chinonringes, wobei sich Folgereaktionen anschließen könnten. – Darüber hinaus dürfte allerdings feststehen, daß die Veränderungen, die *o*-Chinone erleiden, nicht nur auf Polymerisationsvorgängen beruhen; denn wir haben (z. B. beim Hydrindenchinon) auch deutliche Abweichungen in der Zusammensetzung der Umwandlungsprodukte von der Zusammensetzung der Ausgangschinone beobachtet.

Abbild. 8 zeigt die Infrarotspektren des umgewandelten *o*-Benzochinons, 4-Methyl-, 4-*tert.*-Butyl- und 4.5-Dimethyl-*o*-benzochinons. Außer der charakteristischen Carbonylfrequenz bei $5.75\ \mu$ fällt eine ausgeprägte OH-Bande²⁵) auf.

Wie ein Vergleich der Spektren des polymeren (Abbild. 8b) und des frischen⁸) 4-Methyl-chinons zeigt, tritt die Bande bei $5.73\ \mu$ nach der Umwandlung wesentlich stärker hervor; eine Frequenz bei $6.68\ \mu$ ist neu und läßt u. U. auf eine aromatische²⁶) Struktur schließen. Das Fehlen einer dem Spektrum des frischen Chinons eigentümlichen, scharfen Bande bei $7.13\ \mu$ weist neben anderen Befunden darauf hin, daß die Substanz von Abbild. 8b völlig durchreagiert hat und kein monomeres Homochinon mehr enthält. Eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des umgewandelten 4-*tert.*-Butyl-chinons (Abbild. 8c) ist unverkennbar.

Im Infrarotspektrum des polymeren 4.5-Dimethyl-chinons (Abbild. 8d) ist die Carbonylbande bei $6.0\ \mu$ (zum Unterschied von den Polymeren anderer Chinone) stärker ausgeprägt als diejenige bei $5.8\ \mu$, obwohl die Substanz, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des frischen Chinons lehrt, gänzlich umgewandelt sein dürfte. Die Frequenz bei $6.22\ \mu$ gehört wahrscheinlich zu einer Ringschwingung. Durch die Polymerisation verschiebt sich ferner eine im Spektrum des monomeren Chinons bei $11.94\ \mu$ gelegene Bande, die wohl einer γ -Schwingung zuzuordnen ist, nach $11.35\ \mu$.

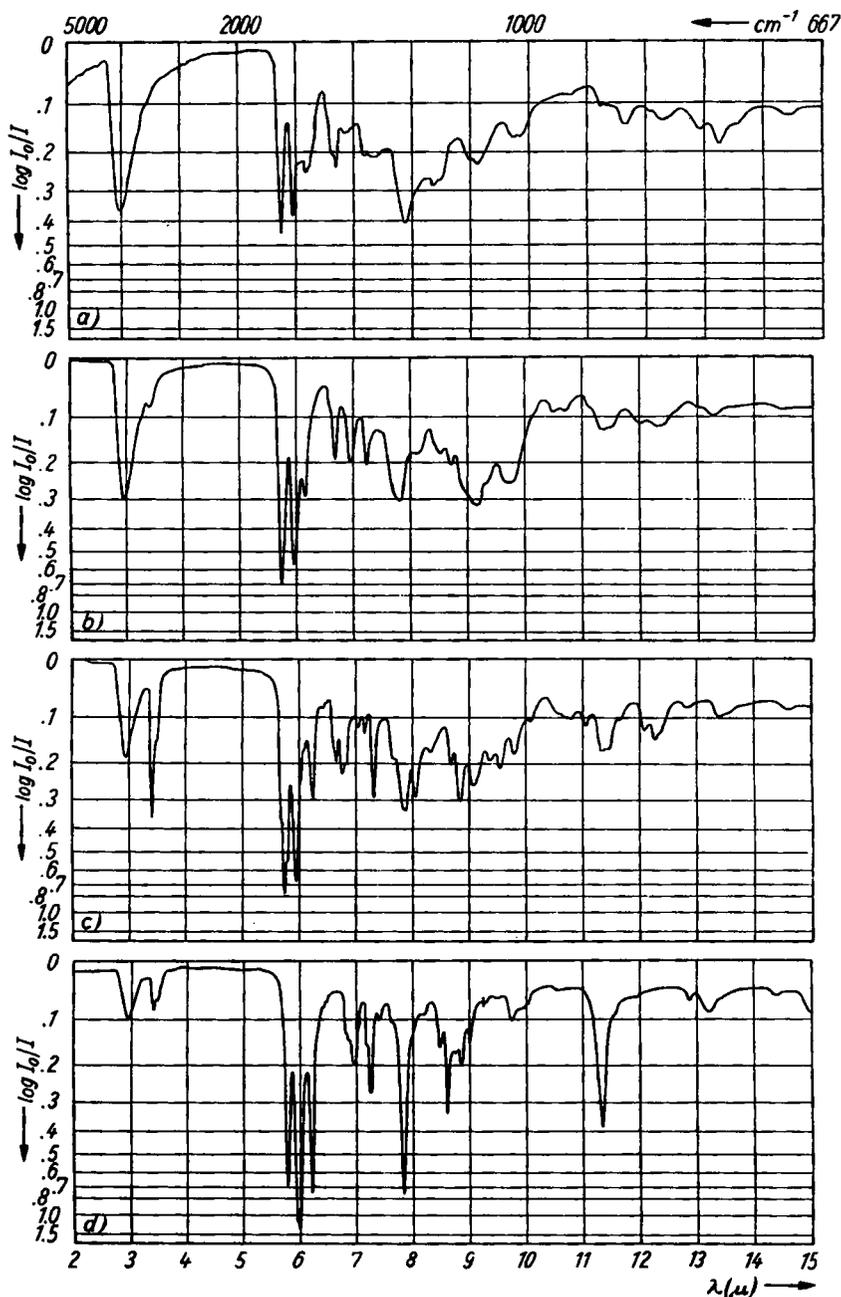
Beachtung verdienen die Infrarotspektren der verschiedenen polymeren Hemellitochinone, die einen deutlichen Gang einzelner Banden erkennen

²³) Chemical Society Symposium on Tropolones, London 1950, zitiert nach Quart. Rev. (chem. Soc., London) 1951, 110.

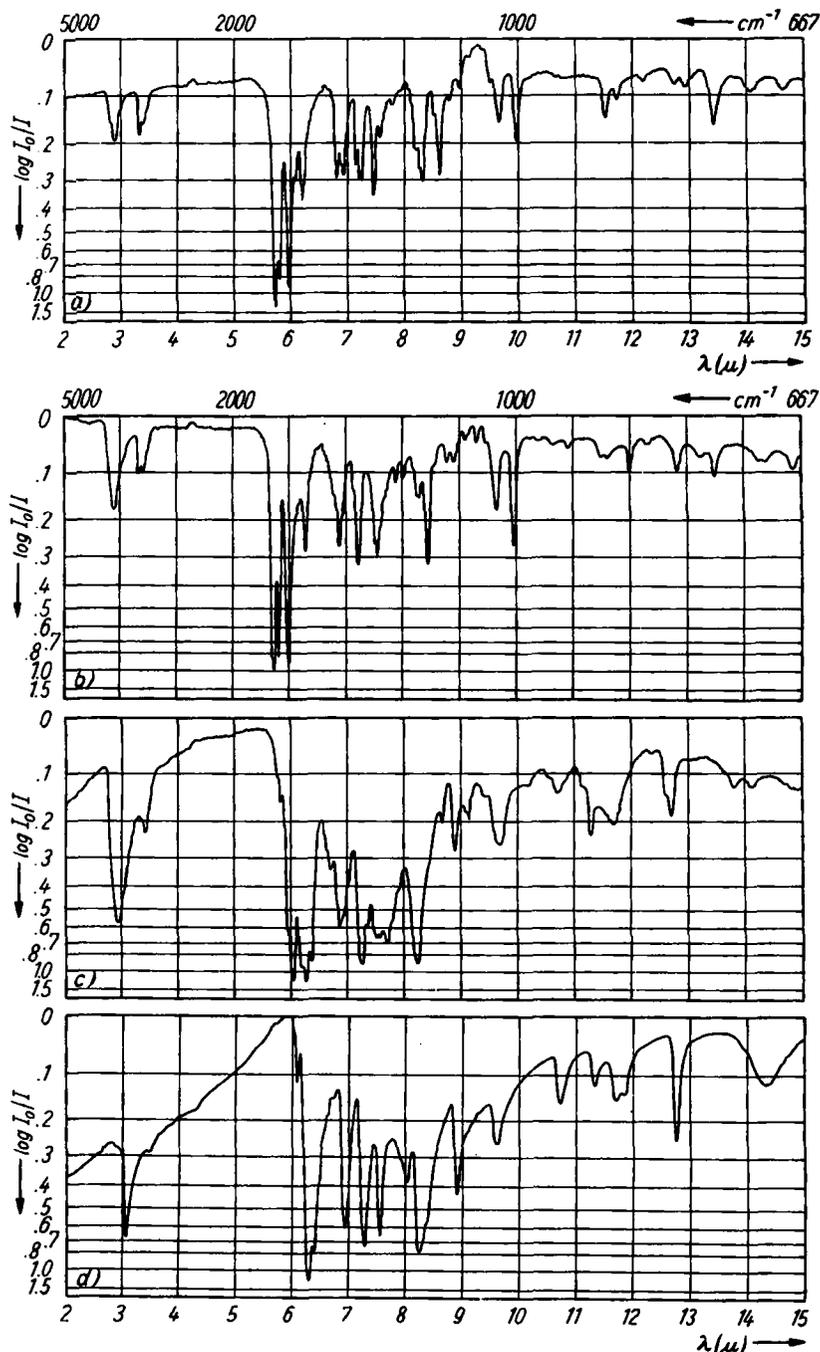
²⁴) K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 504, 205 [1933].

²⁵) Im Gemisch mit Kaliumbromid können Substanzen hygroskopisch sein. Dennoch lassen verschiedene Spektren (z. B. der Abbild. 9a–c) keinen Zweifel daran, daß die OH-Banden nicht nur durch anhaftendes Wasser, sondern auch konstitutionell bedingt sind.

²⁶) Aromatisierung wäre z. B. nach Art einer Dienon-Phenol-Umlagerung (bzw. Bamberger-Umlagerung im Falle eines Chinols) möglich, wodurch auch die OH-Bande des Infrarotspektrums erklärt würde. Eine größere Zahl von Substituenten sollte eine solche Umlagerung allerdings verhindern. Auch kumulierte Anordnungen der Doppelbindungen sind aus diesem Grunde nicht gerade wahrscheinlich.



Abbild. 8. Infrarotspektren (Kaliumbromid-Einbettung) von: a) Benzochinon-(1.2), dargestellt nach Willstätter und Müller⁷⁾ aus Brenzcatechin mit Silberoxyd, einige Tage alt; b) 4-Methyl-benzochinon-(1.2), dargestellt mit Nitrosodisulfonat, gelb, 24 Tage alt; c) 4-*tert.*-Butyl-benzochinon-(1.2), gelb, 1 Jahr alt; d) 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2), dargestellt mit Nitrosodisulfonat, gelb, Schmp. 184–185°



Abbild. 9. Infrarotspektren (Kaliumbromid-Einbettung) polymerer 3,4,5-Trimethylbenzochinone-(1.2): a) gelbes Polymeres vom Schmp. 151°, b) gelbes Polymeres vom Schmp. 107°, c) braunes, d) schwarzes Umwandlungsprodukt (vergl. den Versuchsteil; UV-Spektren in Abbild. 7)

lassen (Abbild. 9 a–d). So nimmt z. B. die Stärke der Hydroxylbande in der angegebenen Reihenfolge (a–c) zu. Die dem frischen Chinon fehlende Carbonylschwingung bei 5.75μ ist nur den gelben Polymeren zu eigen, wird jedoch nicht mehr bei der braunen und schwarzen Substanz (Abbild. 9c und d) beobachtet. Bei diesen tritt vielmehr eine neue, intensive Bande bei 6.3μ auf, die u. U. als aromatische²⁷⁾ Ringschwingung gedeutet werden kann, ihrer Intensität und Breite wegen, und da sonst keine Carbonylfrequenz²⁸⁾ vorhanden ist, jedoch auch an eine ionisierte Carboxygruppe denken läßt.

Die vinylenhomologe Struktur eines Tropolons²⁹⁾ oder Oxymethylenketons kommt trotz ihrer langwelligen Carbonylabsorption offenbar nicht in Betracht. – Es ist unbestimmt, ob die Substanzen der Abbild. 9 durch Polymerisation auseinander hervorgehen; sie könnten auch unabhängig voneinander entstehen.

Das umgewandelte Eugenol- und Hydrindenchinon (12 bzw. 8 Mon. altes Präparat) zeigen außer einer kräftigen OH-Schwingung ebenfalls eine starke und breite Absorption bei 6.2 – 6.25μ ; die außerdem noch vorhandenen Banden bei 5.75 und 6.0μ sind schwächer.

Wie die abweichende Farbe der polymeren Chinone erwarten läßt, unterscheiden sich ihre Absorptionsspektren von den Spektren der ursprünglichen Chinone. Insbesondere fehlt die Bande bei $550 m\mu$. Das gelbe, umgewandelte 4.5-Dimethylchinon (Schmp. 185°) absorbiert bei den gleichen Wellenlängen wie die ursprüngliche Substanz, jedoch mit anderer Intensität. Besonders die Bande bei $400 m\mu$ ist deutlich schwächer³⁰⁾ (Abbild. 3); offenbar ist die Anzahl der entsprechenden Chromophore verringert.

Im Falle des Hemellitol- und Hydrindenchinons (Abbild. 6 und 7 bzw. 5) rückt das bei 425 (bzw. 405) $m\mu$ gelegene Hauptmaximum um 30 – 40 (bzw. 75) $m\mu$ nach langen Wellen. Es liegt bei allen Polymeren des 3.4.5-Trimethylchinons bemerkenswerterweise an fast der gleichen Stelle (455 – $465 m\mu$).

Die spektrale Ähnlichkeit im sichtbaren Gebiet sticht gegen das unterschiedliche Verhalten im Infrarot (Abbild. 9) ab.

Weniger aufschlußreich als die Spektren der festen Polymeren sind die Spektren der in Lösung aufbewahrten Chinone. Man erhält Kurven, in denen sich die Absorptionen verschiedener Umwandlungsprodukte überlagern. Bisweilen fallen diese Kurven monoton ab (Octylchinon, Abbild. 2). Die Lösung des Hydrindenchinons (5.6) zeigt nach mehreren Tagen an Stelle des Maximums bei $405 m\mu$ ein solches bei etwa 300 – $320 m\mu$ (Abbild. 5).

Hrn. Dr. F. Ender, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, danken wir vielmals für die Aufnahme und Auswertung der Polarogramme. Die Infrarotspektren wurden dankenswerterweise von Hrn. Dr. H. Kienitz, Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein, und Hrn. Dr. W. Otting, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, aufgenommen. Der Badischen Anilin- & Sodafabrik sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu Dank verbunden.

²⁷⁾ Mittelstarke, schmale Banden bei 6.2 – 6.3μ werden auch von nichtaromatischen Strukturen, z. B. alicyclischen Dienen und Trienen gegeben; vergl. K. Alder u. H. A. Dortmundmann, Chem. Ber. 87, 1905 [1954].

²⁸⁾ Ein Teil der CO-Gruppen könnte in OH umgewandelt sein.

²⁹⁾ Zum IR-Spektrum von Tropolon vergl. H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1951, 512; R. D. Haworth u. J. D. Hobson, ebenda S. 561.

³⁰⁾ Der Wert der Extinktion beträgt $\log \epsilon_{\max} = 2.16$, wenn man das Mol.-Gew. des monomeren Chinons zugrunde legt.

Beschreibung der Versuche³¹⁾

4-Methyl-benzochinon-(1.2) aus *p*-Kresol: 440 mg *p*-Kresol werden in 6 ccm Äther gelöst und mit der Lösung von 2.8 g Kalium-nitrosodisulfonat in 160 ccm Wasser + 10 ccm *n* Natriumacetat versetzt, wobei durch Eiskühlung dafür gesorgt wird, daß die Temperatur 10° nicht übersteigt. Die Farbe der Lösung schlägt innerhalb von Sekunden von Violett nach Rot um. Man läßt 5 Min. unter gelegentlichem Umschütteln stehen und zieht dann mehrmals mit insgesamt 600 ccm Äther aus. Die äther. Lösung, die Rot-Grün-Dichroismus zeigt, wird über Nacht bei 4° mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Einengen und Tieftemperatur-Kristallisation werden 220 mg (46% d.Th.) rote Nadeln vom Schmp. 65–68° erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther liegt der Schmp. scharf bei 68°.

$C_9H_8O_2$ (122.1) Ber. C 68.94 H 4.95 Gef. C 68.77 H 5.35

Durch die Verwendung von saurem Phosphatpuffer und von Chloroform als Extraktionsmittel läßt sich die Ausbeute verbessern. Zu 540 mg *p*-Kresol in 20 ccm Äther fügt man die auf 10° vorgekühlte Lösung von 3.5 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 und läßt unter gelegentlichem Umschütteln 15 bis 20 Min. bei 0° stehen. Danach wird mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Auszug wird i. Vak. bei 20° eingedampft. Das zurückbleibende, kristalline Chinon (Schmp. 78°) wird mit Äther aufgenommen. Dabei bleibt in geringer Menge das von Willstätter⁷⁾ beschriebene, gelbe Dimere ungelöst. Dieses schmilzt im Rohzustand bei 119° (Lit.-Angabe: Schmp. nach Umlösen aus Chloroform + Äther 124–125°).

Aus der äther. Lösung kristallisiert über Nacht im Eisschrank nochmals etwas gelbes Dimeres, das abfiltriert wird. Die Mutterlauge kühlt man anschließend auf –80° ab, wobei 440 mg (71% d.Th.) Homobenzochinon-(1.2) vom Schmp. 79–82° kristallisieren. Nach sechsmaligem Umlösen aus Äther (Gang der Schmp. hierbei: 83–84°, 82 bis 83°, 82–83°, 81–83°, 80–82°, 80–82°) liegt der Schmp. bei 80–82° (Lit.-Angaben: Schmp. 65–67°, 80–84°).

Die rote Substanz färbte sich beim Aufbewahren über Diphosphorpentoxyd in wenigen Tagen gelb; Schmp. nach 10 Tagen 126–127°.

Das 1 Stde. nach dem Umlösen aufgenommene IR-Spektrum des Chinons vom Schmp. 80–82° zeigt eine ausgeprägte Bande bei 5.73 μ . Außerdem ist eine kräftige Bande bei 6.0 μ vorhanden⁸⁾.

2-Methyl-phenazin: Die vereinigten Lösungen von 325 mg Homo-*o*-chinon in 75 ccm Chloroform und von 275 mg *o*-Phenylendiamin in 30 ccm Chloroform bleiben über etwas wasserfreiem Natriumsulfat zwei Tage stehen (Grünschwarzfärbung). Danach werden harzige Produkte durch Ausschütteln mit 0.5 *n* NaOH, *n* H_2SO_4 und Wasser entfernt. Beim Abdestillieren des Chloroforms kristallisiert das Phenazin in gelbbraunen Nadeln. Zur weiteren Reinigung wird es in konz. Salzsäure gelöst. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird vorsichtig mit verd. Ammoniak versetzt. Dabei fällt zunächst etwas dunkles Produkt aus, von dem abfiltriert wird. Aus der neutralisierten Lösung kristallisiert das Phenazin beim Abkühlen in hellgelben Nadeln, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 117° schmelzen (Lit.-Angabe: Schmp. 117–117.5°). Die Ausb. an reinem Phenazin betrug 120 mg (23% d.Th.).

4-*tert*-Butyl-benzochinon-(1.2) aus *p*-*tert*-Butyl-phenol: 1.5 g *p*-*tert*-Butyl-phenol (Schmp. 99°) werden in 150 ccm Aceton gelöst und bei 20° mit dem Gemisch von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 300 ccm Wasser + 70 ccm $m/4$ KH_2PO_4 + 30 ccm *n* Natriumacetat versetzt. Nach 3 Stdn. wird mit Chloroform erschöpfend (3 mal) ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung bringt man i. Vak. zur Trockne und nimmt den Rückstand in Äther auf. Die äther. Lösung wird auf etwa 15 ccm eingengt, mit etwas Petroläther versetzt und auf –80° abgekühlt: 1.32 g (80.5% d.Th.) rote Nadeln und Spieße vom Schmp. 66–67°.

³¹⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Substanzen wurden zur Analyse, falls nicht anders angegeben, über Diphosphorpentoxyd bei 20°/1–15 Torr getrocknet. Die *o*-Chinone wurden nach höchstens 1–2 Stdn. verbrannt.

Das erhaltene *o*-Chinon ist in allen organischen Mitteln leicht löslich, ausgenommen in Petroläther (Sdp. 40°). Man kristallisiert es aus Petroläther um, wobei die Löslichkeit abnimmt, so daß schließlich aus Äther + Petroläther umgelöst wird. Nach viermaligem Umkristallisieren liegt der Schmp. bei 68°.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.11 H 7.19

Das Chinon färbt sich im Verlauf von Wochen und Monaten gelb; es schmilzt dann bei 135°. Beim Versuch, das umgewandelte Chinon in Äther zu lösen, bleibt ein gelbes Pulver zurück, das keinerlei Geschmackswirkung zeigt.

2-*tert.*-Butyl-phenazin: Die vereinigten Lösungen von 600 mg 4-*tert.*-Butylbenzochinon-(1.2) in 200 ccm Äther und von 430 mg *o*-Phenylendiamin in 100 ccm Äther bleiben über etwas wasserfreiem Natriumsulfat 24 Stdn. stehen. Zur Reinigung wird die äther. Lösung des gebildeten Phenazins mit 0.5*n* NaOH, 0.5*n* H₂SO₄ und mit Wasser gewaschen, danach getrocknet und mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Natronlauge kristallisiert das Phenazin in der Kälte aus. Die gelben Nadeln schmelzen, auch nach Wiederverstarren, bei 84°. Ausb. 25% d. Theorie. Die Ausbeute läßt sich wesentlich verbessern, wenn man die Kondensation in Chloroformlösung (1.2 g Chinon in 50 ccm) vornimmt und das Phenazin durch Chromatographieren reinigt. Der Stoff wird von konz. Schwefelsäure tiefrot gelöst.

$C_{16}H_{16}N_2$ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 Gef. C 81.10 H 6.74

Höher schmelzendes Phenazin aus 4-*tert.*-Butyl-chinon: 1 g *tert.*-Butylchinon wird in 300 ccm Aceton gelöst. Die Lösung wird 30 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht und anschließend zur Trockne gebracht. Der rote, harzige Rückstand kristallisiert vollkommen durch; er besteht überwiegend aus Ausgangschinon. Man nimmt ihn mit 50 ccm Chloroform auf und fügt die Lösung von 700 mg *o*-Phenylendiamin in 50 ccm Chloroform + 1 ccm Eisessig hinzu (sofortige Dunkelfärbung). Nach 3täg. Stehenlassen über Natriumsulfat wird die inzwischen etwas hellere Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Chromatographieren der petrolätherischen Lösung erhält man durch Eluieren mit Petroläther 1.03 g 2-*tert.*-Butyl-phenazin vom Schmp. 84°. Beim anschließenden Auswaschen mit Petroläther + 5% Aceton und reinem Aceton wird eine gelbe Lösung erhalten, die nach Abdampfen ein gelbes Harz hinterläßt. Aus der benzolischen Lösung dieses Stoffs kristallisiert nach nochmaligem Chromatographieren und nach Einengen auf wenige ccm in geringer Menge eine gelbe Substanz vom Schmp. 167–168°, deren IR-Spektrum in Abbild. 1b wiedergegeben ist.

4-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-benzochinon-(1.2) aus *p*-Tetramethylbutylphenol: 620 mg (3 mMol) *tert.*-Octyl-phenol (Schmp. 78°) werden in 130 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 2.1 g Kalium-nitrosodisulfonat in 100 ccm Wasser + 45 ccm $m/6$ KH₂PO₄ versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung intensiv rot. Farblose, anorganische Kristalle, die allmählich ausfallen, werden nach 2 Stdn. abgesaugt. Ihre Mutterlauge wird in Eis gestellt, wobei etwas Chinon auskristallisiert. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser und nach $1/2$ Stde. nochmals mit 50 ccm. Nach 5stdg. Stehenlassen bei 0° wird das Chinon abgesaugt: 475 mg (72% d.Th.) vom Schmp. 122°. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Äther + Petroläther (Abkühlen auf -80°) schmilzt das Chinon bei 123°.

$C_{14}H_{20}O_2$ (220.3) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.69 H 8.90

Die äther. Lösung des Chinons zeigt starken Rot-Grün-Dichroismus, Schichten geeigneter Dicke erscheinen rein grün. Das Chinon kristallisiert aus Äther in Rauten, aus Äther + Petroläther in schollenartigen, doppelt domatischen Blätchen. Das Chinon scheint stabil zu sein, denn Schmp. und Aussehen waren nach mehreren Monaten unverändert. Dagegen entfärbte sich die Dioxanlösung des Chinons, die zur Aufnahme des Absorptionsspektrums diente, im Verlauf von 4 Tagen fast vollständig. Außerdem gehorchten die verschiedenen Verdünnungen nicht mehr dem Lambert-Beerschen Gesetz.

2-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl-butyl]-phenazin: 660 mg (3 mMol) 4-*tert.*-Octylbenzochinon-(1.2) werden in 60 ccm Chloroform gelöst und mit der Lösung von 330 mg

o-Phenylendiamin in 30 ccm Chloroform versetzt. Nach zweitägigem Stehenlassen über Natriumsulfat wird mit n H₂SO₄, n NaOH und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Lösung wird auf 40 ccm eingengt und über aktives Aluminiumoxyd filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht. Der zurückbleibende Lack wird mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 70°) aufgenommen. Man chromatographiert nochmals an Aluminiumoxyd (20 cm lange Säule), wäscht mit 100 ccm Petroläther nach und eluiert anschließend mit Petroläther, dem 1% Aceton zugesetzt ist. Das rein gelbe Eluat wird zur Trockne gebracht. Die hierbei kristallisierenden, gelben Polyeder werden zweimal aus Methanol + Wasser zu langen, flachen Prismen umgelöst, die ebenso wie die Polyeder bei 98° schmelzen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot. Ausb. an reinem Phenazin 83.5% d. Theorie.

C₂₀H₂₄N₂ (292.4) Ber. C 82.14 H 8.27 N 9.58 Gef. C 82.28 H 8.35 N 9.63

4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) aus 3.4-Dimethyl-phenol: Die Ausbeute an 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) (s. II. Mitteil.³) läßt sich auf 80–85% erhöhen: 0.5 g Xylenol in 10 ccm Äther werden unter kräftigem Umschütteln mit der Lösung von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat in 175 ccm Wasser + 20 ccm $m/6$ KH₂PO₄ versetzt. Nach 1/2 Stde. wird viermal mit insgesamt 250 ccm Chloroform ausgezogen und nach kurzem Trocknen über Natriumsulfat wird die Chloroformlösung i. Vak. eingedampft. Man gewinnt 465 mg rote Kristalle vom Schmp. 103°, nach zweimaligem Umlösen aus Äther (Tiefemperatur-Kristallisation) vom Schmp. 103–104°. Nach 10tägigem Aufbewahren im Exsiccator über Calciumchlorid war der Schmp. kaum verändert. Nach 8 Wochen schmolz die rote Substanz bei 97–102°.

Das Chinon ist weniger haltbar, wenn Natriumacetat als Puffer verwendet wird. Beim Aufbewahren im Exsiccator (Calciumchlorid) werden die Kristalle häufig schon nach 1 bis 2 Tagen, manchmal auch erst nach 3–6 Wochen, matt und schmelzen dann tiefer (Erweichen bei 54–58°, durchgeschmolzen bei 90°). Diese Präparate lassen sich aus Äther nicht mehr umlösen. Beim Abdampfen des Äthers erhält man nur einen roten Lack. Diese Erscheinung wurde als Ausnahme auch von E. Diepolder¹⁰) beobachtet. Definierte Bedingungen für die Umwandlung können bis jetzt nicht angegeben werden. Das aus sauer gepufferter Lösung gewonnene Chinon war gewöhnlich stabiler.

Zur Polymerisation wird die äther. Lösung des 4.5-Dimethyl-benzochinons-(1.2) 36 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dabei scheiden sich wenig gelbe Kristalle ab, die bei 175° rot werden und bei 185° unter Dunkelrotfärbung schmelzen.

Auch ohne Erhitzen tritt Polymerisation ein. Läßt man die äther. Lösung von 1 g frisch bereitetem Chinon in einem verschlossenen Gefäß bei 20° stehen (kein Lichtaustausch), so hellt sich die rote Lösung nach einigen Tagen etwas auf, und es kristallisieren 40–50 mg gelbe Prismen. Diese werden nach 5 Tagen abgesaugt, mit Äther gewaschen und schmelzen dann bei 184–185° (Rotfärbung). Sie wurden unmittelbar analysiert.

(C₉H₉O₂)_x (136.1)_x Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 71.10 H 6.15

Die Substanz löst sich schwer in Äther, Chloroform, Methanol, etwas leichter in Aceton. Aus der eingengten Mutterlauge des Rohproduktes kristallisiert beim Abkühlen unverändertes 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2).

Das durch Reduktion mit Schwefliger Säure dargestellte 4.5-Dimethyl-brenzcatechin schmilzt entsprechend der Lit.-Angabe bei 87–88°; Ausb. 81% d. Theorie.

C₉H₁₀O₂ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.75 H 7.41

2.3-Dimethyl-phenazin: Die vereinigten Lösungen von 300 mg 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) in 70 ccm Chloroform und von 240 mg *o*-Phenylendiamin in 25 ccm Chloroform werden 3 Tage stengelassen. Das von Anfang an dunkle Gemisch wird danach zur Trockne gebracht, wobei das Phenazin kristallisiert. Dieses wird mehrmals aus Methanol mit Carboraffin umgelöst. Die gelben Nadeln schmelzen bei 174 bis 175° (Lit.-Angabe: Schmp. 173°). Ausb. 55% d. Theorie.

C₁₄H₁₂N₂ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 N 13.45 Gef. C 81.03 H 6.02 N 13.33

3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) aus 2.4-Dimethyl-phenol: Die Lösungen von 675 mg (5.5 mMol) Xylenol (Schmp. 26°) in 10 ccm Äther und von 3.8 g Kalium-nitrosodisulfonat in 275 ccm Wasser + 15 ccm n Natriumacetat werden unter kräf-

tigem Umschütteln vereinigt und bleiben 25 Min. bei 10° stehen. Dann wird mit Äther (3 × 150 ccm) ausgezogen. Die äther. Lösung wird über Natriumsulfat im Eisschrank getrocknet, eingeengt und auf -80° abgekühlt: 550 mg (73% d.Th.) rote Nadeln, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Äther bei 68° schmelzen (Schmp. des Rohproduktes 70°).

$C_8H_8O_3$ (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.85 H 6.15 (Schmp. 68°)
Gef. C 70.94 H 6.11 (Schmp. 79°)

Etwas höher fällt die Ausbeute beim Arbeiten nach folgender Vorschrift aus: Zur Lösung von 0.95 g 2.4-Dimethyl-phenol in 20 ccm Äther fügt man bei 10° unter kräftigem Umschütteln die Lösung von 5 g Kalium-nitrosodisulfonat in 250 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 . Nach $1/2$ Stde. wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Der Auszug hinterläßt nach Eindampfen i. Vak. das krist. Chinon, von dem nach Aufnehmen in Äther und Abkühlen auf -80° 0.8 g (75% d.Th.) isoliert werden. Der Schmp. liegt bei 68–72°, nach siebenmaligem Umkristallisieren bei 63–64°.

Es gelang bisher noch nicht, den Schmp. des 3.5-Dimethyl-benzochinons-(1.2) eindeutig festzulegen, da für das mehrfach umkristallisierte Produkt verschiedene Schmelzpunkte gefunden wurden (86°, 79°, 71°, 69°, 68°, 63–64°). Es dürften hier ähnliche Verhältnisse wie beim Homo-*o*-chinon vorliegen. Das Rohprodukt schmolz oftmals höher als das umgelöste.

Das krist. Chinon ist nicht unverändert haltbar. Nach wenigen Tagen werden die ursprünglich hellroten Nadeln rotbraun und zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt mehr. Ein 10 Tage altes Präparat erweichte bei 65°; es war bis 80° völlig geschmolzen.

1.3-Dimethyl-phenazin: Das Gemisch von 380 mg 3.5-Dimethyl-chinon in 90 ccm Chloroform und von 320 mg *o*-Phenylendiamin in 30 ccm Chloroform läßt man 3 Tage über etwas Natriumsulfat stehen (Dunkelbraunfärbung). Das Phenazin wird, wie beim 2-Methyl-phenazin beschrieben, gereinigt. Ausb. 60% d. Theorie. Schmp. der gelben Nadeln 123°.

$C_{14}H_{12}N_2$ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 Gef. C 80.91 H 5.69

4-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.2) aus 3-Methyl-4-isopropyl-phenol: Die vereinigten Lösungen von 0.75 g (5 mMol) 3-Methyl-4-isopropyl-phenol (Schmp. 111°) in 100 ccm Aceton und von 3.5 g Kalium-nitrosodisulfonat in 150 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 werden nach 10 Min. mit 100 ccm Wasser verdünnt, dann 2 Stdn. stehengelassen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird das Chloroform i. Vak. entfernt und das krist. Chinon in 50 ccm Äther aufgenommen. Nach Zusatz von 30 ccm Petroläther (Sdp. 40°) und Abkühlen auf -80° kristallisieren 0.635 g 4-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.2) vom Schmp. 64 bis 68°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther + Petroläther (Tiefemperatur-Kristallisation) schmelzen die roten, quadratischen und rechteckigen Blättchen, einzeln Nadeln, bei 71–72°. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten wieder kristallin. Ausb. 77% d. Theorie.

Bei Verwendung von Natriumacetat als Puffer und Äther als Extraktionsmittel erhält man geringere Ausbeuten (50–58% d.Th.). Das aus einem solchen Ansatz gewonnene Analysenpräparat schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus Äther konstant bei 67°. Es wurde im Verlauf von Wochen und Monaten gelb.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 72.93 H 7.49

2-Methyl-3-isopropyl-phenazin: 325 mg 4-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.2) und 220 mg *o*-Phenylendiamin werden, in 100 ccm Chloroform gelöst, über etwas Natriumsulfat stehengelassen. Man isoliert und reinigt das Phenazin wie beim 2-Methyl-phenazin beschrieben, erhält jedoch nur ein amorphes Produkt. Dieses kristallisiert aus wäßr. Methanol erst beim Animpfen. Impfkristalle erhält man durch Eindunsten der petrolätherischen Lösung auf dem Uhrglas. Bis zur Schmelzpunktconstanz mußte das Phenazin noch sechsmal aus Methanol + Wasser umgelöst werden; der Schnp. lag danach bei 94°. Ausb. an Rohprodukt 35% d. Theorie.

$C_{16}H_{16}N_2$ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 Gef. C 81.75 H 7.09

Hydrinden-chinon-(5.6) aus 5-Oxy-hydrinden: Zu 804 mg (6 mMol) 5-Oxy-hydrinden (Schmp. 55°) in 30 ccm Aceton wird die auf 5° abgekühlte Lösung von 4.5 g Kalium-nitrosodisulfonat in 250 ccm Wasser + 60 ccm $m/6$ KH_2PO_4 teilweise in kurzen Abständen zugefügt. Nach 25 Min. bei 0° wird mit Chloroform (2×40 ccm) ausgezogen. Die Chloroformlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen. Durch Tieftemperatur-Kristallisation gewinnt man 650 mg (73% d.Th.) ziegelrote Nadeln vom Schmp. 87°. Zur Analyse wurde der Stoff sechsmal aus Äther umgelöst und schmolz dann bei 87–88°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 73.01 H 5.66

Bereits nach 5 Stdn. färbt sich das Chinon dunkel, nach 15 Stdn. hat es keinen definierten Schmp. mehr (Erweichen zwischen 75 und 100°). Beim Versuch, das dunkle, mehrere Tage alte Produkt in Äther zu lösen, bleiben blauviolette Nadeln zurück, die nur sintern und bis 260° nicht schmelzen. Sie sind in verd. Natronlauge mit grüner Farbe löslich, unlöslich in Hydrogencarbonatlösung, leicht löslich in reiner Ameisensäure mit kornblumenblauer Farbe.

Die kalte, äther. Lösung des Chinons ist einigermaßen haltbar, ebenso die krist. Substanz unter ihrer Mutterlauge bei –80°. Läßt man die äther. Lösung jedoch bei 20° stehen, so wird sie im Verlauf von einigen Tagen zunächst heller, dann rotbraun. Beim Einengen wurde auch nach 6 Wochen kein kristallines Produkt erhalten.

Ein 8 Monate altes, durch Aufbewahren der festen Substanz umgewandeltes, blauvioletttes Präparat war in Chloroform nahezu unlöslich, kaum löslich in Äther, jedoch löslich in Aceton und Methanol mit tieferer Farbe. In der methanol. Lösung scheinen weitere Veränderungen vor sich zu gehen. Bei einem Versuch, das Absorptionsspektrum in Methanol aufzunehmen, konnten keine konstanten Werte erhalten werden, auch schien das Lambert-Beersche Gesetz nicht befolgt zu werden. Zum Absorptionsspektrum des frischen Chinons, der 8 Tage aufbewahrten Lösung sowie des 8 Monate alten, krist. Produkts (in Aceton) vergl. Abbild. 5.

2.3-Trimethylen-phenazin: 650 mg Hydrindenchinon und 500 mg *o*-Phenylendiamin läßt man in 125 ccm Chloroform 2 Tage über Natriumsulfat stehen. Dann wird zur Reinigung mit Säure, Lauge und Wasser ausgeschüttelt und anschließend an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Chromatographieren wird aus Petroläther (Sdp. 60–70°) wiederholt. Man erhält so 120 mg (12.5% d.Th.) hellgelbe Nadeln des 2.3-Trimethylen-phenazins vom Schmp. 139°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (220.3) Ber. N 12.72 Gef. N 12.50

3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2) aus 3.4.5-Trimethyl-phenol: 2.04 g Humellitenol werden in 60 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 9 g Kalium-nitrosodisulfonat in 450 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 + 25 ccm *n* Natriumacetat bei 20° versetzt. Schon nach kurzer Zeit kristallisieren rote Nadeln, die nach Stehenlassen bei 0° ($1/2$ Stde.) abgesaugt werden. Sie schmelzen bei 94–96°. Da jedoch nur wenig Chinon ausfällt, extrahiert man besser, ohne vorher abzusaugen, mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 2.06 g (91.5% d.Th.) rotes, krist. *o*-Chinon vom Schmp. 88 bis 90°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther (Tieftemperatur-Kristallisation) liegt der Schmp. bei 93–94°. Die hellroten Kristalle wurden im Verlauf von einigen Tagen rotbraun und verloren ihren Glanz. Der Schmp. fiel während der ersten Tage auf 69° und stieg nach 2–4 Wochen auf 130–135°.

Das Analysenpräparat wurde aus einem Ansatz gewonnen, der nur mit Natriumacetat gepuffert war. Der Schmp. des Rohproduktes lag hier bei 83°, der des Analysenpräparates (nach fünfmaligem Umlösen aus Äther, Tieftemperatur-Kristallisation) konstant bei 77°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.26 H 6.86

Das aus dem acetatgepufferten Ansatz gewonnene Chinon war noch weniger haltbar als das oben beschriebene. Im Exsiccator über Calciumchlorid und Natriumhydroxyd aufbewahrt, wurde es schon nach Stunden schwarzbraun und klebrig. Deshalb wusch man die äther. Lösung des Chinons mit verd. Schwefelsäure und mit Wasser. In diesem Fall wurden die hellroten Kristalle im Exsiccator erst nach Tagen rotbraun.

Die Polymerisation der *o*-Chinone wurde am Beispiel des 3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2) untersucht.

Da beim Kochen der äther. Lösung des Chinons unter Rückfluß mehrere Produkte kristallisierten, die schwer voneinander zu trennen waren, wurde die äther. Lösung zur Polymerisation bei 20° stehengelassen.

Aus der filtrierten Lösung von 1.9 g 3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2) in 180 ccm Äther kristallisierten nach 20 Stdn. rotbraune Nadeln, die nach weiteren 16 Stdn. abgesaugt wurden: 100 mg vom Schmp. 220° (Zers.) nach Sintern und Dunkelfärbung ab 170°. Die Substanz wurde unmittelbar analysiert.

$(C_9H_{10}O_2)_x$ (150.2)_x Ber. C 71.98 H 6.71

Gef. C 72.55 H 6.10 Mol.-Gew. 532 (ebullioskop. in Aceton)

Die Mutterlauge der Nadeln schied nach weiteren 10 Stdn. erneut zarte Nadeln und dolchartige, gelb- bis rotbraune Kristalle ab: 60 mg, die bei 155° tiefer rotbraun wurden und nach Sintern um 170° bei 205–210° schmolzen. Das IR-Spektrum zeigt Abbild. 9c.

$(C_9H_{10}O_2)_x$ (150.2)_x Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.86 H 6.18

Die Mutterlauge der 60 mg lieferte nach 2 Tagen ein Gemisch von rotbraunen und schwarzen Kristallen, das abfiltriert wurde. Das Filtrat blieb weitere 6 Tage sich selbst überlassen. Danach konnten 15 mg einer violetschwarzen, krist. Substanz isoliert werden, die offenbar frei von dem rotbraunen Produkt war. Sie schmolz bei 215°. Abbild. 9d zeigt das IR-Spektrum.

$(C_9H_{10}O_2)_x$ (150.2)_x Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.69 H 6.15

Die auf 50 ccm eingeeengte Mutterlauge schied nach weiteren 2 Tagen 135 mg gelbe Prismen vom Schmp. 149° ab, die mit etwas violetschwarzem Produkt verunreinigt waren. Sie wurden aus Chloroform + Petroläther umkristallisiert und schmolzen dann bei 151° (nach Rotfärbung bei 149°). IR-Spektrum s. Abbild. 9a.

$(C_9H_{10}O_2)_x$ (150.2)_x Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.64 H 6.76 Mol.-Gew. 224

Das ebullioskopisch in Aceton bestimmte Mol.-Gew. (Rotfärbung der Lösung) war vielleicht nur infolge weiterer Veränderungen so niedrig.

In einem anderen Versuch wurden 2 g 3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2) in 200 ccm siedendem Äther gelöst. Beim Stehenlassen der filtrierten Lösung über Nacht schied sich 140 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 108° ab. Nach Umlösen aus Chloroform und Petroläther schmolz der gelbe Stoff bei 107° (Rotfärbung bei 95°). Das IR-Spektrum (Abbild. 9b) ähnelt dem Spektrum des zuvor beschriebenen Polymeren vom Schmp. 151°.

$(C_9H_{10}O_2)_x$ (150.2)_x Ber. C 71.98 H 6.71

Gef. C 71.53, 71.37 H 6.86, 6.84 Asche 0.23

Dieser Versuch konnte später nicht reproduziert werden. Die Kristalle erwiesen sich als unbeständig (Rotfärbung beim Aufbewahren).

Die rotbraunen und schwarzen Produkte des bei 20° durchgeführten Ansatzes waren möglicherweise nicht einheitlich, da sie sich nicht umkristallisieren ließen. Die rotbraunen Formen lösten sich schwer in Äther und Chloroform, etwas leichter in Aceton und Methanol. Hierbei schien eine weitere Veränderung einzutreten, da die Lösung bald rein gelb wurde. Die Acetonlösung färbte sich auf Zusatz von *n* KOH grün. Die feste Substanz löste sich in wäßriger *n* KOH mit gelbgrüner Farbe.

Das schwarze Produkt war nahezu unlöslich in kaltem Methanol, schwer löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Dioxan. Die Acetonlösung wurde mit *n* KOH grün, die feste Substanz färbte sich dabei rotviolett; sie löste sich nur unvollkommen; Absorptionsspektren s. Abbild. 6 und 7).

1.2.3-Trimethyl-phenazin: Die vereinigten Lösungen von 650 mg 3.4.5-Trimethyl-benzochinon-(1.2) in 25 ccm Chloroform und von 450 mg *o*-Phenylen-diamin in 25 ccm Chloroform + 0.5 ccm Eisessig läßt man über etwas Natriumsulfat 3 Tage stehen. Danach wird wie üblich durch Ausschütteln mit *n* NaOH, *n* H₂SO₄ und Wasser gereinigt. Beim Abdampfen des Chloroforms kristallisiert das Phenazin. Es wird in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die aus dem

Eluat gewonnenen gelben Kristalle werden aus Methanol + Wasser umgelöst, zur Analyse außerdem noch aus Petroläther. Die hellgelben Prismen vom Schmp. 161.5° lösen sich in konz. Schwefelsäure tiefrot. Die Ausb. an reinem Phenazin beträgt 790 mg (81% d. Th.).

$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 80.96 H 6.37 N 12.39

3.4.6-Trimethyl-benzochinon-(1.2) aus 2.4.5-Trimethyl-phenol: a) 816 mg (6 mMol) Pseudocumenol (Schmp. 72–73°) werden in 45 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 4.2 g Kalium-nitrosodisulfonat in 300 ccm Wasser + 20 ccm *n* Acetat versetzt. Nach 1½ Stdn. werden durch Ausäthern in der üblichen Weise 600 mg (67% d. Th.) Chinon isoliert. Die ziegelroten Nadeln schmelzen bei 77°, nach zweimaligen Umkristallisieren aus Äther bei 73°, nach sechsmaligem Umlösen scharf bei 72°.

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.91, 71.60* H 6.65, 6.49*

Das Chinon war in der ursprünglichen Form nur wenige Stunden haltbar. Über Calciumchlorid + Natriumhydroxyd aufbewahrt (ursprünglicher Schmp. 75°), war es nach 3 Stdn. rotbraun und schmolz bei 65°. Nach 7 Stdn. war es schwarz und klebrig. Im Schwefelsäure-Exsiccator ging die ziegelrote Farbe eines anderen Präparats im Verlauf von 3 Tagen in Rotbraun über; der Schmp. lag dann unscharf bei 50–55°. Da es sich um ein zuvor mehrfach aus Äther umkristallisiertes, reines Produkt handelte, wurde es analysiert (Analyse mit *). Die Bruttozusammensetzung war dieselbe wie die des frischen Chinons.

b) Bei der Aufarbeitung eines weiteren Ansatzes wurde die äther. Lösung des Chinons auf dem Wasserbad fast zur Trockene gebracht. Dabei schied sich ein rotbraunes, krist. Produkt ab, das in Äther bedeutend schwerer löslich als das monomere Chinon war. Die Kristalle schmolzen bei 150°.

c) Mit saurem Phosphatpuffer betrug die Ausbeute 80%: 1.09 g Pseudocumenol in 40 ccm Aceton werden mit der Lösung von 6 g Nitrosodisulfonat in 400 ccm Wasser + 40 ccm $m/6$ KH_2PO_4 2½ Stdn. bei 0° stehengelassen. Das Chinon läßt sich verhältnismäßig leicht ausäthern. Jedesmal, wenn die Mutterlauge nur noch blaßrosa ist und anscheinend kein Chinon mehr enthält, färbt sie sich nach 5–10 Min. wieder rot und gibt von neuem an Äther Chinon ab. – Da das Oxydationsmittel bereits verbraucht war, ist an eine Maskierung des Chinons etwa durch die Bildung lockerer Additionsverbindungen mit den anorganischen Reaktionsprodukten zu denken, aus denen nach Art einer Gleichgewichtsreaktion wieder Chinon abgespalten wird. – Insgesamt wird mit 2 l Äther in Anteilen von 100–200 ccm ausgeschüttelt. Beim Einengen und Abkühlen der äther. Lösung kristallisieren 960 mg rote Nadeln.

Auch folgende Vorschrift hat sich bewährt: Die vereinigten Lösungen von 1.36 g Pseudocumenol in 40 ccm Aceton und von 7 g Kalium-nitrosodisulfonat in 350 ccm Wasser + 100 ccm $m/6$ KH_2PO_4 werden 1½ Stdn. bei 20° stehengelassen. Anschließend wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Reaktionslösung ist danach fast farblos. Sie färbt sich jedoch bald wieder rot und wird nach weiteren 2 Stdn. nochmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann i. Vak. zur Trockne gebracht, wobei gut kristallisiertes Chinon vom Schmp. 90–92° zurückbleibt. Durch mehrfaches Umlösen aus Äther (Abkühlen auf –80°) sinkt der Schmp. auf 72°.

Die leuchtend hellrote Substanz wurde beim Aufbewahren im Exsiccator über Calciumchlorid oder in der evakuierten Trockenpistole über Diphosphorperoxyd spätestens nach 36 Stdn. schwarzbraun. Dagegen kristallisierte in einem Fall aus der äther. Mutterlauge der reinen Substanz noch nach 8 Tagen beim Abkühlen auf –80° hellrotes Chinon vom Schmp. 89–91°.

1.2.4-Trimethyl-phenazin: Der Chloroformauszug (250 ccm) eines Ansatzes von 1.22 g Pseudocumenol in 40 ccm Aceton und 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 300 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 wird mit der Lösung von 0.75 g *o*-Phenylen-diamin in 30 ccm Chloroform + 1 ccm Eisessig versetzt und über etwas Natriumsulfat 3 Tage stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Chromatographieren aus Petroläther (60–70°) isoliert man gelbe Nadeln vom Schmp. 120–120.5°. Diese wer-

den zur Analyse aus heißem Methanol durch Zugabe von Wasser umkristallisiert. Die Ausb. an reinem Phenazin beträgt 130 mg oder 7.5% d.Th., bez. auf Pseudocumenol. Konz. Schwefelsäure löst blaugrün.

$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60
Gef. C 81.26, 81.58 H 6.74, 6.68 N 12.66

4-Methoxy-benzochinon-(1.2) aus Hydrochinon-monomethyläther: 496 mg (4 mMol) Hydrochinon-monomethyläther (Schmp. 54°) werden in 5 ccm Äther gelöst und mit der auf 5° gekühlten Lösung von 3g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 20 ccm $m/6$ KH_2PO_4 unter kräftigem Umschütteln versetzt. Nach 1 Stde. wird mit insgesamt 200 ccm Chloroform ausgezogen. Beim Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 480 mg (87% d.Th.) scharlachrote Nadeln, die sich gegen 85° dunkel färben und bei 87–89° schmelzen. Zur Analyse werden sie mehrmals aus 500 Tln. Äther umkristallisiert; Schmp. danach 88°. (Lit.-Angabe: Schmp. 88–90°, nach Dunkelfärbung ab 85°.)

$C_7H_6O_3$ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 61.11 H 4.56

Beim Aufbewahren im Exsiccator wurden die Kristalle nach 8–10 Tagen dunkel. Sie schmolzen nach 3 Monaten bei 78°.

2-Methoxy-phenazin²²): Die Lösung von 315 mg 4-Methoxy-benzochinon-(1.2) + 330 mg *o*-Phenylendiamin in 200 ccm Chloroform bleibt 3 Tage über Natriumsulfat stehen (Dunkelfärbung). Man reinigt in der üblichen Weise mit Lauge und Säure und durch anschließendes Chromatographieren zuerst aus Chloroform, dann aus Petroläther. Man löst dann aus Petroläther (Sdp. 40°) zu kleinen Nadeln um, die scharf bei 123.5° schmelzen. (Lit.-Angaben: Schmp. 123°, 123.1–123.7°, 126°.) Ausb. 18% d. Theorie.

$C_{13}H_{10}ON_2$ (210.2) Ber. C 74.27 H 4.79 N 13.33 Gef. C 74.63 H 4.94 N 13.27

4-Oxy-benzochinon-(1.2)-benzyläther aus Hydrochinon-monobenzyläther: Zu 600 mg (3 mMol) Hydrochinon-monobenzyläther (Schmp. 119–120°) in 60 ccm Aceton fügt man die Hälfte der Lösung von 2.1 g nitrosodisulfonsaurem Kalium in 100 ccm Wasser + 45 ccm $m/6$ KH_2PO_4 (Farbumschlag nach Rot). Nach 2–3 Min. gibt man die zweite Hälfte der Lösung des Oxydationsmittels anteilweise hinzu, ohne daß Ausgangsmaterial kristallisiert. Die Lösung wird in Eis gestellt, nach 20 Min. mit 100 ccm Wasser versetzt und nach weiteren 20 Min. nochmals mit der gleichen Menge. Es fallen 460 mg (72% d.Th.) ziegelrote Nadeln aus, die abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Sie schmelzen bei 90° nach Dunkelfärbung gegen 87–88°. Zur Analyse werden sie viermal aus Äther umkristallisiert, wodurch sich der Schmp. nicht mehr ändert. Überhitzung beim Umlösen ist sorgfältig zu vermeiden. Das Chinon wird beim Aufbewahren im Exsiccator nach einiger Zeit dunkel.

$C_{13}H_{10}O_3$ (214.2) Ber. C 72.89 H 4.71 Gef. C 73.28, 73.22 H 5.08, 5.19

2-Oxy-phenazin-benzyläther: Aus 580 mg 4-Oxy-benzochinon-(1.2)-benzyläther und 300 mg *o*-Phenylendiamin in 90 ccm Chloroform wird das Phenazin durch dreitägiges Stehenlassen und anschließendes Chromatographieren der Chloroformlösung bereitet. Ausschütteln mit Lauge und Säure wurde vermieden. Das rotbraune Chloroform-Eluat hinterläßt beim Abdampfen einen braunen Lack, der mehrmals mit Petroläther (Sdp. 60–70°) ausgekocht wird. Nach Einengen und Filtrieren der petrolätherischen Lösung wird nochmals an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus dem Eluat werden 20 mg hellgelbes, krist. Phenazin gewonnen, die nach Umlösen aus Methanol + Wasser bei 111° schmelzen. Ausb. 2.5% d. Theorie.

$C_{15}H_{14}ON_2$ (286.3) Ber. N 9.78 Gef. N 9.75

In einem anderen Versuch wurde die äther. Lösung von 500 mg 4-Benzylloxy-benzochinon-(1.2) nach Stehenlassen über Nacht auf etwa 60 ccm eingengt und anschließend 36 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Da kein schwerlösliches Produkt (poly-

²²) H. McCombie, H. A. Scarborough u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1928, 353; M. L. Tomlinson, ebenda 1939, 158; H. C. Waterman u. D. L. Vivian, J. org. Chemistry 14, 289 [1949].

meres Chinon) kristallisierte, wurden 250 mg *o*-Phenylendiamin in 50 ccm Äther + 1 ccm Eisessig hinzugegeben. Die Lösung wurde über Natriumsulfat stehengelassen. Sie färbte sich schnell dunkel, wurde aber nach einigen Stunden wieder heller, und es fiel ein brauner Stoff aus, der nicht näher untersucht wurde. Nach 3 Tagen wurde die Lösung wie üblich gereinigt und ihr Abdampfrückstand aus Benzol chromatographiert. Das gelbe Eluat lieferte wenig gelbe Kristalle vom Schmp. 269–270°, die sich im Gegensatz zum Phenazin des frischen Chinons im Methanol nur schwer lösten.

3-Methoxy-5-methyl-benzochinon-(1.2) aus 2-Methoxy-4-methyl-phenol: 1.63 g (11.8 mMol) Kreosol (Sdp. 220°) werden in 20 ccm Äther gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit der auf 3° gekühlten Lösung von 8.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 600 ccm Wasser + 60 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt. Nach Stehenlassen in Eis (45 Min.) wird mehrmals mit insgesamt 600 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Das nach kurzem Trocknen und Abdampfen des Chloroforms (i. Vak.) erhaltene Chinon wird viermal aus Äther umgelöst: Rotbraune bis purpurrote, zu Büscheln gruppierte Nadeln vom Schmp. 89–90°. Das Chinon ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, ziemlich schwer löslich in Äther. Ausb. 68% d. Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.87 H 5.38

Die im Exsiccator über Calciumchlorid aufbewahrten Kristalle verloren nach einigen Tagen ihren Glanz und wurden dunkler, fast schwarz, in der Aufsicht grünstichig. Sie schmolzen nach 2 Monaten unverändert bei 89°. Ließ man danach die Lösung in Äther + Chloroform auf dem Uhrglas eindunsten, so kristallisierte das Chinon fast vollständig wieder aus. Ein über Schwefelsäure aufbewahrtes Präparat hatte seine Farbe weniger geändert.

1-Methoxy-3-methyl-phenazin: Die Kondensation wird durch dreitägiges Stehenlassen der Lösung von 460 mg 3-Methoxy-5-methyl-benzochinon-(1.2) und von 340 mg *o*-Phenylendiamin in 150 ccm Chloroform vorgenommen. Nach Ausschütteln mit Lauge, Säure und Wasser wird das Chloroform abdestilliert; der Rückstand wird in Benzol gelöst. Aus der zweimal chromatographierten Benzollösung erhält man ein kristallines Phenazin, das nach Umlösen aus Petroläther (Sdp. 70–100°) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 152–153° bildet. Ausb. 92% d. Theorie.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (224.3) Ber. C 74.99 H 5.38 N 12.49 Gef. C 75.25 H 5.25 N 12.26

3-Methoxy-5-äthyl-benzochinon-(1.2) aus 4-Äthyl-guajacol: 510 mg Äthyl-guajacol werden in 10 ccm Äther gelöst und mit der Lösung von 2.2 g Fremyschem Salz in 120 ccm Wasser + 30 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt. Nach Stehenlassen (30 Min.) bei 0° wird die purpurrote Lösung mit Chloroform extrahiert (5 × 40 ccm). Der Auszug wird i. Vak. zur Trockene gebracht: 450 mg violettstichig rotbraune Kristalle, die mehrmals aus Äther umgelöst werden. Schmp. 103–104°; Ausb. 80% d. Theorie.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.51 H 6.29

1-Methoxy-3-äthyl-phenazin: Eine aus 1.05 g 4-Äthyl-guajacol bereitete Chloroformlösung des *o*-Chinons wird auf 150 ccm eingengt und mit 650 mg *o*-Phenylendiamin in 40 ccm Chloroform versetzt. Nach Stehenlassen (3 Tage) wird wie üblich mit Säure und Lauge gewaschen und zur Trockne gebracht. Der dabei erhaltene rotbraune Lack kristallisiert allmählich. Er wird in Benzol aufgenommen und die Lösung wird an Aluminiumoxyd chromatographiert, wodurch 670 mg tiefgelbes Phenazin vom Schmp. 100–101° gewonnen werden. Konz. Schwefelsäure löst tiefblaugrün. Die Färbung geht beim Verdünnen mit Wasser in Rot über. Zur Analyse wird aus Petroläther und Methanol + Wasser umgelöst. Ausb. an reinem Phenazin, bez. auf 4-Äthyl-guajacol, 45% d. Theorie.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (238.3) Ber. N 11.76 Gef. N 11.70, 11.79

3-Methoxy-5-allyl-benzochinon-(1.2) aus Eugenol: 0.6 g (3.6 mMol) Eugenol (Sdp. 253°, Fa. Merck) werden in 10 ccm Äther gelöst, bei 0° mit der Lösung von 2.5 g Kalium-nitrosodisulfonat in 180 ccm Wasser + 40 ccm $m/6$ Phosphatpuffer (p_{H} 7) unter Umschütteln versetzt (Purpurrotfärbung) und 15 Min. (nicht länger!) in Eis stehengelassen. Man extrahiert mit Chloroform (3 × 60 ccm). Der mit Natrium-

sulfat getrocknete Auszug hinterläßt nach Eindampfen i. Vak. 460 mg purpurfarbene Nadeln, die sofort fünfmal aus Äther durch Abkühlen auf -80° umkristallisiert werden. Schmp. 67° ; Ausb. 70% d. Theorie.

$C_{10}H_{10}O_3$ (178.2) Ber. C 67.40

H 5.66

Gef. C 66.97, 66.97, 66.33*) H 5.66, 5.74, 5.75*) Mol.-Gew. 405*)

*) 4 Tage altes, heller als ursprünglich gefärbtes Präparat. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt.

Ließ man den Ansatz länger als 15–20 Min. stehen, so entstand beim Ausschütteln mit Chloroform eine Emulsion, die sich erst bei kräftigem Zentrifugieren entmischte. Aus der abgetrennten Chloroformlösung war dann kein kristallines Produkt mehr zu gewinnen.

Das Chinon ist außerordentlich labil, innerhalb kurzer Zeit ändert es seinen Schmelzpunkt. Schon nach wenigen Stunden schmelzen die Kristalle bei 170 – 180° , nach 1–2 Tagen bei 192° (Zers.). Sie lösen sich dann nur noch schwer in Äther und kristallisieren daraus nicht mehr. Das Chinon ist nach mehreren Tagen bedeutend heller, nach einigen Wochen hellbraun.

1-Methoxy-3-allyl-phenazin: Die Phenazin-Bildung aus 290 g 3-Methoxy-5-allyl-benzochinon-(1.2) und 180 mg *o*-Phenylendiamin in 80 ccm Chloroform verläuft glatt und in hoher Ausbeute. Nach zweitägigem Stehenlassen über Natriumsulfat wird der Ansatz wie üblich durch Ausschütteln mit Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser aufgearbeitet. Anschließend wird das Phenazin aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol chromatographiert. Ausb. 380 mg (93% d.Th.). Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 70°) 122° .

$C_{18}H_{14}ON_2$ (250.3) Ber. C 76.87 H 5.64 Gef. C 76.96 H 5.65

2-Oxy-5-*n*-hexyl-benzochinon-(1.4) aus 4-*n*-Hexyl-resorcin: Die Lösung von 583 mg (3 mMol) 4-*n*-Hexyl-resorcin in 70 ccm Aceton vereinigt man mit der Lösung von 2.1 g nitrosodisulfonsaurem Kalium in 100 ccm Wasser + 45 ccm m/g KH_2PO_4 nach und nach in der Weise, daß kein Ausgangsmaterial ausfällt. Man stellt in Eis und fügt nach einiger Zeit in kurzen Abständen 3×50 ccm Wasser hinzu. Aus der roten Lösung kristallisieren 350 mg gelbe Blättchen, die nach 1 Stde. abgesaugt werden. Sie schmelzen bei 90 – 92° . Durch Chloroform-Extraktion des Filtrats werden weitere 75 mg Chinon gewonnen. Nach sechsmaligem Umlösen aus Petroläther (Sdp. 40°) und Äther + Petroläther schmilzt der leuchtend gelbe Stoff scharf bei 93.5° . Die orangefarbene Schmelze kristallisiert wieder beim Erkalten. Ausb. 68% d. Theorie.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.62 H 7.80

Das Chinon ist in Äther, Chloroform, Methanol, Alkohol und Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther (Sdp. 40°). Es löst sich in Alkali mit roter Farbe; auf Zusatz von verd. Schwefelsäure fällt das Chinon wieder aus.

Das Rohprodukt enthält eine geringe, rote Verunreinigung, die durch Umlösen leicht entfernt werden kann.