

farbte Kristalle ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Essigester farblos werden und schließlich bei 154° schmelzen. Ausb. 2 g.

$C_{28}H_{24}ON_2$  (404.3) Ber. C 83.14 H 5.94 N 6.93 Gef. C 82.69 H 5.95 N 7.13

Reduktion von IV mit Natrium in flüss. Ammoniak zu Diphenyllessigsäure-benzylamid: 3 g IV werden in 50 ccm flüss. Ammoniak suspendiert und unter Rühren etwa 1.2 g Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Die zu Anfang braune Färbung wird schließlich schmutzig blau. Nach 2stdg. Rühren wird das überschüss. Natrium durch Eintragen von trockenem Ammoniumchlorid zerstört und das Ammoniak verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 129°. Ausb. 0.5 g.

$C_{21}H_{19}ON$  (301.2) Ber. C 83.72 H 6.18 N 4.65 Gef. C 83.43 H 6.18 N 4.68

Das Reduktionsprodukt ist identisch mit einer Substanz, die bei der Belichtung von Azibenzil und Benzylamin entsteht.

Umsetzung von  $\omega, \omega'$ -Azotoluol mit Diphenylketen zu IX: Eine Lösung von 2.1 g (0.01 Mol)  $\omega, \omega'$ -Azotoluol und 0.01 Mol Diphenylketen in 40 ccm Benzol unter Stickstoff scheidet nach 2tägigem Aufbewahren im Eisschrank farblose Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 173° schmelzen. Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlauge 4 g.

$C_{28}H_{24}ON_2$  (404.3) Ber. C 83.14 H 5.94 N 6.93 Gef. C 83.29 H 5.82 N 7.02

Aus Benzal-benzylhydrazon und Diphenylketen bzw. Diphenylacetylchlorid entsteht eine Verbindung, die ebenfalls bei 173° schmilzt und sich nach dem Misch-Schmelzpunkt mit IX als identisch erweist.

Addukt VII aus 1 Mol. Azodibenzoyl und 2 Moll. Diphenylketen: Zu einer Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) Azodibenzoyl in 20 ccm Benzol gibt man unter Sauerstoffausschluß eine Benzol-Lösung von 0.02 Mol Diphenylketen. Unter starker Wärmetönung erfolgt Umsetzung. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. entfernt man eine geringe Menge Schmierer durch Filtrieren und dampft das Benzol ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben mit Methanol und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 161°. Ausb. ca. 3 g.

$C_{42}H_{30}O_4N_2$  (626.3) Ber. C 80.51 H 4.74 N 4.47 Gef. C 80.08 H 4.91 N 4.54

3.5 - Diketo - 4.4.6.6 - tetraphenyl - hexahydropyridazin - dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (VIII): Eine Lösung von 1.7 g (0.01 Mol) Azodicarbonsäure-diäthylester und 4.4 g (0.02 Mol) Azibenzil in Benzol wird wie üblich ausbleicht. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Die nach kurzer Zeit ausfallenden Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 130°. Ausb. 3 g. Die Substanz ist mit der von Ingold und Weaver dargestellten Verbindung identisch<sup>10)</sup>.

#### 408. Leopold Horner und Hermann Lang<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis der *o*-Chinone IX<sup>2)</sup>: Darstellung und Eigenschaften einiger Amino-*o*-chinone

(Eingegangen am 29. September 1956)

Bei der Dehydrierung von Brenzcatechin und seinen Derivaten in Anwesenheit von sekundären Aminen entstehen substituierte Amino-*o*-chinone. Die UV-Spektren wurden aufgenommen und diskutiert.

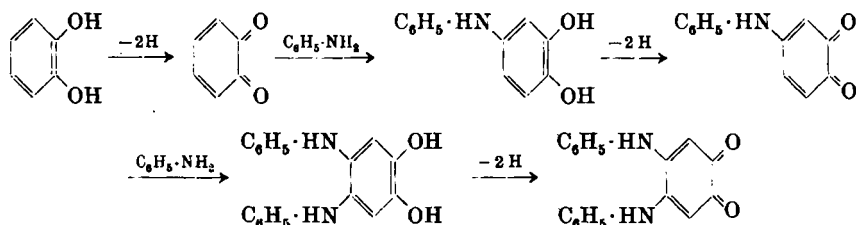
Die Chemie der Amino-*o*-chinone interessiert uns in zweifacher Sicht:

1. aus allgemeinen, biogenetischen Gründen; 2. als Modelle zur Klärung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Lichtabsorption.

<sup>1)</sup> Diplomarbeit, Universität Mainz 1956.

<sup>2)</sup> VIII. Mittel.: L. Horner u. K. Sturm, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 [1955].

Als brauchbarer Weg zur Darstellung erwies sich das Verfahren von F. Kehrmann und M. Cordone<sup>3)</sup>, welche Brenzcatechin in Gegenwart von Anilin dehydriert und über folgende Zwischenstufen 4,5-Dianilino-*o*-chinon erhalten haben:

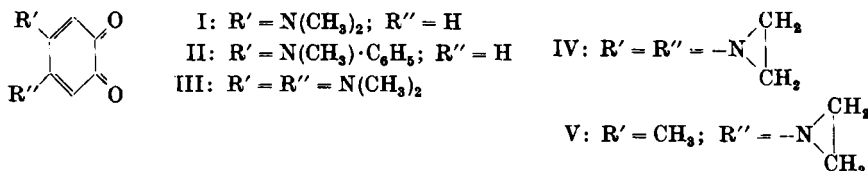


Über die Anlagerung von sekundären Aminen war zu Beginn unserer Untersuchung<sup>4)</sup> noch nichts bekannt. Über die Reaktionsweise von tetrahalogenierten *o*-Chinonen mit tertiären Aminen<sup>5)</sup> (und tertiären Phosphinen)<sup>6)</sup> orientiert eine Untersuchung gemeinsam mit W. Spietschka.

Am Beispiel des 4-[*N*-Methyl-anilino]-*o*-chinons, das schon früher von uns dargestellt worden war<sup>7)</sup>, wurden die optimalen Bedingungen der direkten Darstellung aus Brenzcatechin und *N*-Methyl-anilin ermittelt. Die zu nächst geübte Arbeitsweise: Dehydrierung von Brenzcatechin mit Silberoxyd in Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat in absol. Äther zum *o*-Benzochinon und anschließende Anlagerung von *N*-Methyl-anilin, wobei ein Teil des *o*-Benzochinons das Anlagerungsprodukt zum Amino-*o*-chinon dehydriert, konnte in 3 Punkten verbessert werden:

1. Brenzcatechin und *N*-Methyl-anilin lassen sich in Lösung durch Dehydrierung mit Silberoxyd unmittelbar miteinander verknüpfen; das bisherige Stufenverfahren läßt sich also zu einem Eintopfverfahren ausgestalten.
2. An Stelle des absol. Äthers wurde trockenes Aceton verwendet.
3. Durch Einengen der oxydierten Acetonlösungen oder bei empfindlichen *o*-Chinonen durch Ausfällen mit Petroläther konnten die substituierten *o*-Chinone bereits in hoher Reinheit isoliert werden.

Nach dieser Arbeitsweise wurden folgende Monoamino- bzw. Diamino-*o*-chinone dargestellt:



<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3009 [1913].

<sup>4)</sup> In der Zwischenzeit haben W. Brackman u. E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 937, 1070, 1100, 1107 [1955], gezeigt, daß Phenole, Brenzcatechin und Brenzcatechinäther durch Autoxydation und Katalyse durch einen Morpholin-Kupferkomplex in 4,5-Dimorpholino-*o*-chinon übergeführt werden können.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 591, 1 [1954]. <sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 591, 69 [1954].

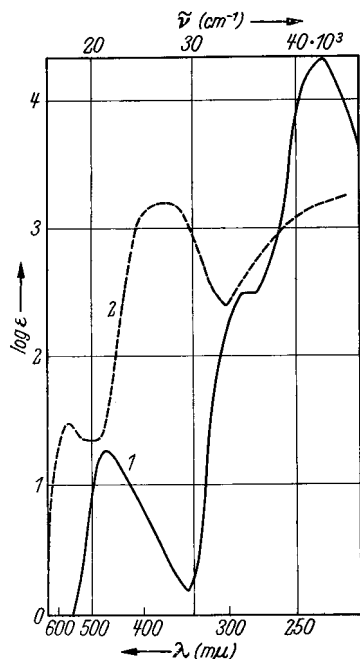
<sup>7)</sup> L. Horner u. K. Sturm, Chem. Ber. 88, 329 [1955].

Die Anlagerung einer zweiten Molekel *N*-Methyl-anilin an II gelang nicht. Am Stuartschen Kalottenmodell zeigt sich, daß der Zugang zur 5-Stellung sterisch erschwert ist. Umgekehrt muß man mit besonderer Vorsicht arbeiten, um nur das Monosubstitutionsprodukt aus Brenzcatechin und Dimethylamin zu erhalten. Die besten Präparate enthielten immer noch etwa 5% des Disubstitutionsproduktes III, das sich besonders leicht bildet. Der Anteil an III in I konnte analytisch und spektroskopisch bestimmt werden.

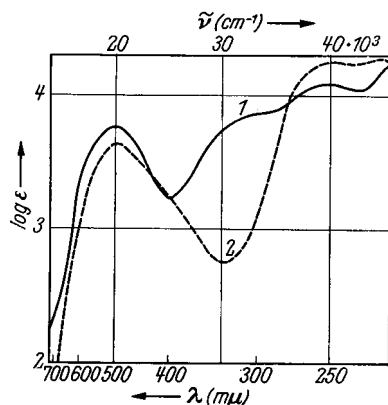
Die dehydrierende Verknüpfung von Brenzcatechin mit Äthylenimin verläuft spontan zum 4.5-Disubstitutionsprodukt IV. Ein Monosubstitutionsprodukt erhält man in eindeutiger Weise mit 4-Methyl-brenzcatechin. Diphenylamin, Pyrrolidin und Piperidin ließen sich weder nach der verbesserten noch nach der älteren Methode (Isolierung des *o*-Benzoichinons usw.) mit Brenzcatechin zu Amino-*o*-chinonen vereinigen.

### Spektroskopischer Vergleich isomerer Amino-*ortho*- und Amino-*para*-chinone

Abbild. 1<sup>8)</sup> zeigt, daß der Absorptionsverlauf beim *o*- und *p*-Chinon ähnlich, jedoch beim *o*-Chinon nach längeren Wellen verschoben ist. Auch substituierte *o*-Chinone wie 4.5-Dimethyl-*o*-chinon, Naphtho- und Phenanthren-*o*-chinon, aber auch noch 4.5-Bis-dimethylamino-*o*-chinon (III) und 4.5-Bis-äthylenimino-*o*-chinon (IV) haben den Absorptionscharakter des Grundkörpers bewahrt. Bei den beiden zuletzt genannten Verbindungen überlagert sich jedoch die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Elektronendublett



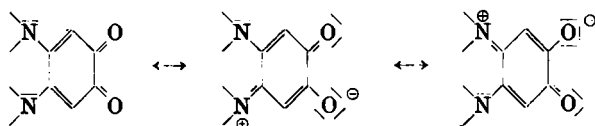
Abbild. 1. UV-Spektren von *p*-Chinon in Hexan (1) und *o*-Chinon in Äther (2)



Abbild. 2. UV-Spektren in abs. Methanol von 4-[*N*-Methyl-anilino]-*o*-chinon (II) (1) und 2-[*N*-Methyl-anilino]-*p*-chinon (2) ( $c = 2.1 \text{ mg/100 ccm}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ )

<sup>8)</sup> St. Goldschmidt u. F. Graef, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1859 [1928].

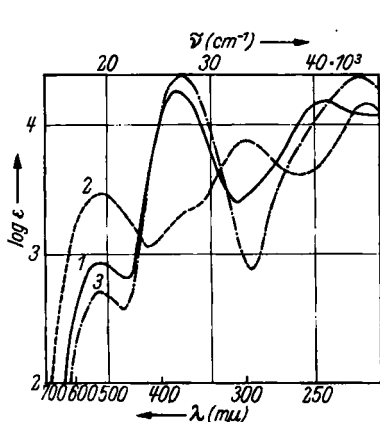
am Stickstoff und der elektrophilen Dicarbonylstruktur der *o*-Chinone. Wie nachstehende Formeln zeigen, induziert diese Resonanzbeziehung in den unpolaren 4.5-Diamino-*o*-chinonen polare *para*-chinoide Zustände:



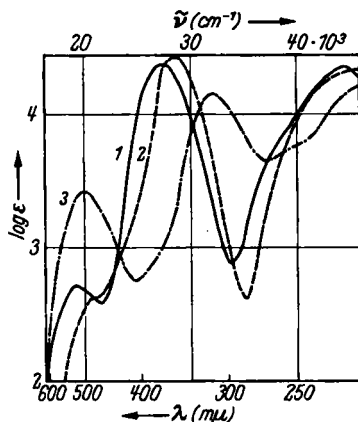
Daher wurden die *o*-Chinone I, II und III mit den entsprechend substituierten *p*-Chinonen spektroskopisch verglichen. Abbild. 2 bringt den Vergleich zwischen dem *o*-Chinon II und dem nach H. Becke, W. Suida und H. Suida<sup>9)</sup> dargestellten 2-[*N*-Methyl-anilino]-*p*-chinon. Die deutliche Annäherung der beiden Kurven ist das Ergebnis der Resonanz, welche dem *p*-Chinon *ortho*-chinoide und dem *o*-Chinon *para*-chinoide Wesenszüge verleiht.

Beim 4.5-Bis-dimethylamino-*o*- (III) und 2.5-Bis-dimethylamino-*p*-chinon<sup>10)</sup> führt der Resonanzausgleich, wie Abbild. 3<sup>11)</sup> zeigt, zu einer außerordentlich weitgehenden Angleichung der Absorptionskurven.

Bereits C. M. Martini und F. C. Nachod<sup>12)</sup> haben geprüft, ob und inwieweit der Absorptionsverlauf des 2.5-Bis-dimethylamino-*p*-chinons von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. In einem unpolaren Medium sollte die



Abbild. 3. UV-Spektren in abs. Methanol von 4.5-Bis-dimethylamino-*o*-chinon (III) (1), 4-Dimethylamino-*o*-chinon (I) (2) und 2.5-Bis-dimethylamino-*p*-chinon (3)



Abbild. 4. UV-Spektren von 2.5-Bis-dimethylamino-*p*-chinon in abs. Methanol (1), in abs. Pentan (2) und in 0.01 *n* methanol. HCl nach 2 Stdn. (3)

zwitterionische Struktur zurückgedrängt und der *p*-chinoide Charakter bestimmend werden. In einem polaren Lösungsmittel sollte dagegen die *o*-chinoide Struktur in den Vordergrund treten. In Unkenntnis der Untersuchung von

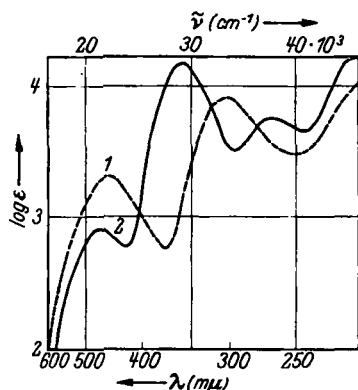
<sup>9)</sup> Friedländer 18, 353 [1923].

<sup>10)</sup> R. Baltzly u. E. Lorz, J. Amer. chem. Soc. 70, 861 [1948].

<sup>11)</sup> Für die Ausbuchtung der Absorptionskurve des 4-Dimethylamino-*o*-chinons bei 376  $\mu$ m wird eine Beimengung von ca. 5% an III verantwortlich gemacht.

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 2953 [1951].

C. M. Martini und F. C. Nachod haben wir wie diese Messungen in Pentan, Methanol und 0.01*n* methanol. Salzsäure vorgenommen. Das Ergebnis ist Abbild. 4 zu entnehmen. In Pentan verschwindet das für *o*-Chinone typische



Abbild. 5. UV-Spektren in absol. Methanol von 4.5-Bis-äthylenimino-*o*-chinon (IV) (1) und 4-Methyl-5-äthylenimino-*o*-chinon (V) (2)

Maximum in der Gegend von 500  $\text{m}\mu$  bis auf eine kleine Schulter; in absol. Methanol wird diese Absorption deutlich und nach der Einstellung des stationären Zustandes und Salzbildung beherrschend.

Der Vollständigkeit halber seien noch die Spektren der Äthylenimino-*o*-chinone IV und V angegeben (Abbild. 5).

Zusammenfassend muß jedoch gesagt werden, daß für eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden zu bestimmten Strukturbereichen das experimentelle Material noch nicht ausreicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und den Farbwerken Hoechst danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche

4-[*N*-Methyl-anilino]-*o*-chinon (II): 0.55 g Brenzcatechin und 0.56 cm *N*-Methyl-anilin (je 5 mMol) werden in 20 cm Aceton gelöst und mit 4.7 g Silberoxyd<sup>13</sup> (20 mMol) und 5 g geglühtem Natriumsulfat in einer Flasche 5 Min. geschüttelt. Man dekantiert durch eine Glasfritte G4 ab, schlämmt den Rückstand etwa 10 mal mit je 5 cm Aceton auf und dekantiert jeweils ab. Zum Filtrat (ca. 80 cm) läßt man unter Rühren mit trockenem Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit im Laufe einer Stunde ca. 600 cm Petroläther<sup>14</sup> zufließen. Das Amino-*o*-chinon scheidet sich als rotviolette Kristallmasse ab. Rohausbeute 84% d.Th. Zur Reinigung wird noch zweimal aus Aceton und Petroläther umgelöst. Schmp. 128–129°. Ausb. ca. 40% d.Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (213.3) Ber. C 73.22 H 5.20 N 6.57 Gef. C 73.60 H 5.28 N 6.40

Beim Versuch, an die Verbindung II unter den gleichen Bedingungen nochmals eine Molekel *N*-Methyl-anilin anzulagern, wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück-erhalten.

4.5-Bis-dimethylamino-*o*-chinon (III): 0.55 g Brenzcatechin (5 mMol) werden in 100 cm Aceton gelöst, 7 g Silberoxyd (30 mMol) und 10 g geglühtes Natriumsulfat zugegeben, die Reaktionslösung auf 0° abgekühlt und in einer gut gekühlten Pipette 2 cm (30 mMol) Dimethylamin zugegeben und geschüttelt. Nach etwa 10 Min. wird der anorgan. Rückstand abgetrennt. Das Filtrat, durch 5 Min. langes Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur von Dimethylamin befreit, ergibt nach

<sup>13</sup>) Dargestellt nach R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4744 [1904], oder nach B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 [1926].

<sup>14</sup>) Hierbei hat sich besonders die Fraktion 40–80° der Deutschen Shell A.G. bewährt. Wir danken der Deutschen Shell A.G. für die Bereitstellung dieses Lösungsmittels.

der oben gegebenen Vorschrift 510 mg (53% d.Th.) Rohprodukt. Die reine Verbindung III erhält man durch Umlösen aus Aceton-Petroläther. Schmp. 149° (Zers.).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$  (192.2) Ber. C 61.83 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.13 H 7.34 N 14.16

4-Dimethylamino-*o*-chinon (I): Die Umsetzung wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Nur werden möglichst genau 0.32 ccm Dimethylamin (5 mMol) zugegeben. Man erhält 330 mg schwarze glänzende Nadeln, die nach 3maligem Umkristallisieren bei 180–190° (Zers.) schmelzen. Die Verbindung enthält noch etwa 5% der „Bis“-Verbindung III.

$C_9H_9O_2N$  (151.5) Ber. C 63.56 H 6.00 Gef. C 61.72 H 6.33

4.5-Bis-äthylenimino-*o*-chinon (IV): Auf gleiche Weise erhält man aus 0.55 g Brenzcatechin (5 mMol) 680 mg (72% d.Th.) Rohprodukt. Eine höhermolekulare Verbindung (ca. 10%) läßt sich durch Digerieren mit warmem Aceton abtrennen. Die Acetonlösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und durch Zugabe von Petroläther die Abscheidung beendet. Dunkelrote Kristalle, die sich bei 149° explosionsartig zersetzen.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$  (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 64.08 H 5.36 N 14.34

4-Methyl-5-äthylenimino-*o*-chinon (V): Aus 10 mMol 4-Methyl-brenzcatechin erhält man bei Einhaltung der üblichen Arbeitsweise 890 mg (55% d.Th.) Rohprodukt. Aus Aceton-Petroläther 2mal umkristallisiert, erhält man hellrote, feine Nadeln, die sich ab 120° langsam zersetzen.

$C_9H_9O_2N$  (163.2) Ber. C 66.24 H 5.56 N 8.59 Gef. C 66.64 H 5.71 N 8.55

#### 409. Gerhard Geiseler und Friedrich Asinger: Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, IV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Carbonsäurechloridgruppe von ihrer Stellung in der Molekel

[Aus dem Hauptlaboratorium der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg]

(Eingegangen am 3. September 1956)

Es wird über die Hydrolyse der 6 verschiedenen theoretisch möglichen geradkettigen Undecan-carbonsäurechloride berichtet.

Das Isomere mit endständiger Carbonsäurechloridgruppe reagiert erheblich schneller als die mit innenständige Säurechloridgruppe. Von diesen hydrolysiert das Undecan-carbonsäure-(2)-chlorid am raschesten. Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt immer mehr ab, je weiter die funktionelle Gruppe gegen die Mitte der Molekel angeordnet ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird gegeben.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen von der Stellung haben erstmals F. Asinger und H. Eckoldt<sup>2)</sup> Untersuchungen an Hand der isomeren geradkettigen Hexadecylbromide angestellt. Primäres Hexadecylbromid reagiert mit Cyclohexylamin etwa 100mal rascher als die sekundären Bromide mit der Stellung der Bromatome am Kohlenstoffatom 3, 4, 5, 6, 7 und 8. Nur das Hexadecylbromid-(2) macht eine Ausnahme. Es reagiert praktisch doppelt so schnell wie die übrigen sekundären Bromide, die sich mit etwa gleicher Geschwindigkeit umsetzen.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: F. Asinger, G. Geiseler u. H. Eckoldt, Chem. Ber. 89, 1233 [1956].

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 76, 579 [1943].