

RÜTGER NEEFF und OTTO BAYER  
 Über cyclische Sulfidester, II<sup>1)</sup>  
 DERIVATE DES DIAMINO-BENZOCHINONS

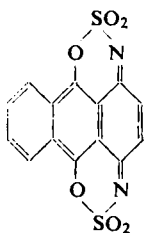
Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen  
 (Eingegangen am 2. Februar 1957)

*Herrn Prof. Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet*

Aus 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon entsteht mit 65-proz. Oleum der cyclische Sulfidester I. Dieser setzt sich mit Alkoholen und Aminen zu funktionellen Derivaten der 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon-*N,N'*-disulfonsäure um. Die Herstellung weiterer 3.6-disubstituierter 2.5-Diamino-benzochinone und ihre Reaktion mit 65-proz. Oleum wird beschrieben.

I. HERSTELLUNG UND REAKTIONEN DES CYCLISCHEN SULFIMIDSÄUREESTERS  
 DES 3.6-DICHLOR-2.5-DIHYDROXY-BENZOCHINON-DIIMIDS-(1.4)

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß durch Einwirkung von SO<sub>3</sub> auf 1.4-Diamino-anthracinon das nebenstehende cyclische Sulfid der Anthracen-1.4-chinon-Reihe in guter Ausbeute entsteht. Wir haben nun versucht, ob sich diese Reaktion auch auf die entsprechenden Derivate des Benzochinons übertragen läßt. Auf Grund der großen Empfindlichkeit dieser Körperklasse haben wir uns zunächst dem stabilsten Derivat dieser Reihe, dem 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon (II), zugewandt.



Durch Einwirkung von SO<sub>3</sub> in Gestalt von 65-proz. Oleum entsteht auch hieraus der cyclische Schwefelsäureester I des entsprechenden Chinonimid-Derivates. Er kristallisiert aus Benzol in großen roten Prismen als Molekülverbindung mit diesem Lösungsmittel, das durch Waschen mit Äther abgespalten wird unter Bildung orange-gelber Kristalle. In Analogie zum cyclischen Sulfid der Anthracen-1.4-chinon-Reihe fehlt auch bei I im Infrarotspektrum die Carbonylbande, und man beobachtet 2 Banden, eine schwächere bei 1637 cm<sup>-1</sup> (6.11 μ) und eine stärkere bei 1582 cm<sup>-1</sup> (6.32 μ), die der Konjugation der C=N- mit den C=C-Bindungen zugeordnet werden können.

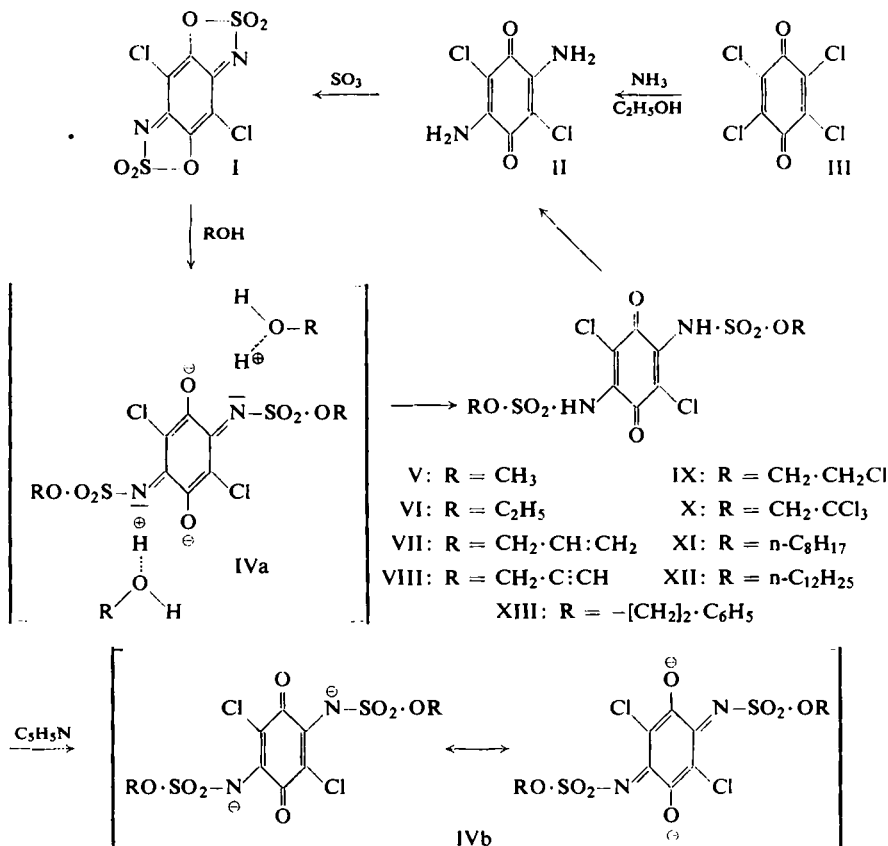
Während der Sulfidester des 9.10-Dihydroxy-anthracinon-diimids-(1.4) relativ schwer verseifbar ist, ist I als cyclischer Sulfidester des 3.6-Dichlor-2.5-dihydroxy-benzochinon-diimids-(1.4) mit seinen gespannteren Fünfringen außerordentlich leicht aufspaltbar. Auf diese Weise erhält man eine ganze Reihe neuer und in vieler Hinsicht interessanter Chinonderivate.

Trägt man I in Methanol ein, so bildet sich eine blaue Lösung, aus der nach einigen Minuten schöne gelbe Prismen auskristallisieren, denen auf Grund ihrer Analyse und Eigenschaften die Konstitution eines 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon-*N,N'*-

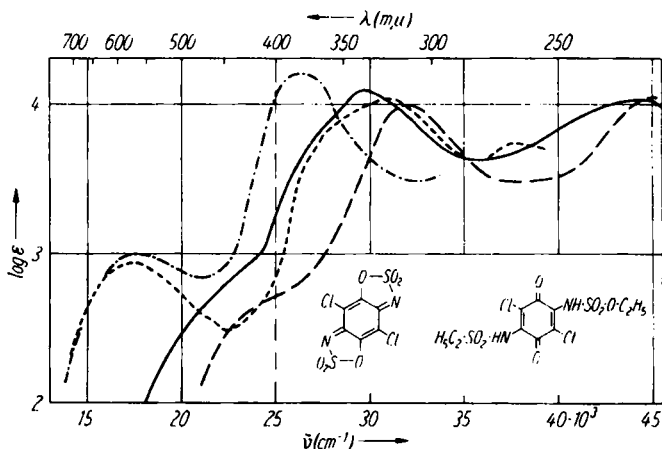
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H.-W. SCHWECHTEN, R. NEEFF und O. BAYER, Chem. Ber. 90, 1129 [1957], vorstehend.

disulfonsäure-dimethylester (V) zugesprochen werden muß. Der Ester V ist in konz. Schwefelsäure und neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber vermöge der Acidität der Sulfimidgruppen in verd. Natronlauge blaß grünlich gelb, in konz. Natronlauge violett, in kaltem Pyridin blau, in heißem violett. Kocht man V längere Zeit in Methanol oder besser Äthanol, so tritt Solvolyse zu II ein. Mit Anilin bildet der Ester V ein in grünlichen langen Prismen kristallisierendes Aminsalz.

Auffällig ist, daß der gelb-orangefarbene cyclische Sulfimidsäureester I in Methanol eine blaue Lösung liefert, aus der gelbe Prismen auskristallisieren, die sich wiederum in Basen wie Pyridin mit blauer Farbe lösen. Wir nehmen daher, unterstützt von spektroskopischen Befunden, an, daß bei der Reaktion von I mit Methanol eine Methanolyse der O-SO<sub>2</sub>-Bindung unter Bildung von blauen Primärprodukten wie IVa eintritt, bei denen die Zuordnung der solvatisierten Protonen noch unbestimmt ist, und dann eine Isomerisierung zu dem eigentlichen Ester V erfolgt. Vermutlich liegt in der blauen Pyridinlösung von V eine Synionie vom Typ IVb vor, weil die Vorbanden der Lösung bei praktisch denselben Wellenlängen wie die Banden der intermediären blauen Lösung des cyclischen Sulfimidsäureesters I in Alkoholen zu finden sind.



Da es bekannt ist, daß die inerten Chloratome des 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinons (II) durch Acetylierung der Aminogruppen reaktionsfähig werden und sich z. B. leicht mit Aminen umsetzen, prüften wir die Reaktion des Esters V mit Natriumäthylat und mit Ammoniak, in der Hoffnung, auf bequemem Wege das 3.6-Diäthoxy-2.5-diamino-benzochinon (II,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  statt Cl) und das 2.3.5.6-Tetraamino-benzochinon (II,  $\text{NH}_2$  statt Cl) zu erhalten. Diese Versuche scheiterten, da sich mit 2 Moll. Natriumäthylat lediglich das  $N,N'$ -Dinatriumsalz des Esters V bildete, das mit weiteren 2 Moll. Natriumäthylat zu II verseift wurde. Auch mit Ammoniak entstand zunächst nur das entsprechende Ammoniumsalz, das bei längerer Reaktionsdauer zum Chinon II gespalten wurde.



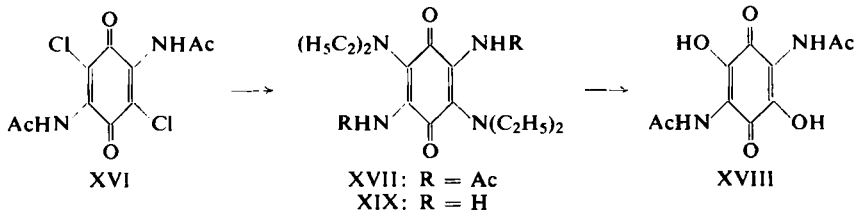
Lichtabsorption des cycl. Sulfimidsäureesters I in Dioxan (—), in Amylalkohol (-----) und des 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon- $N,N'$ -disulfonsäure-diäthylesters (VI) in Dioxan (— — —), in Dioxan mit 10% Pyridin (- · - · -)

Die Umsetzung des cyclischen Esters I mit den verschiedensten aliphatischen oder araliphatischen Alkoholen zu den  $N,N'$ -Disulfonsäure-diestern VI—XIII zeigt die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Methode. Im allgemeinen verläuft die Reaktion spontan und unter deutlicher Wärmetönung, in einigen Fällen, wie z. B. beim  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthanol, empfiehlt sich kurzes Kochen. Bei Verwendung von höheren Fettalkoholen wie Octyl- oder Dodecylalkohol verdünnt man vorteilhaft mit einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Benzol. Nähere Angaben siehe im Versuchsteil. Auf Phenole läßt sich die neue Reaktion nicht übertragen. Phenol selbst bildet nur eine lockere Molekülverbindung, die beim Waschen des Produktes mit Äther wieder zerfällt.

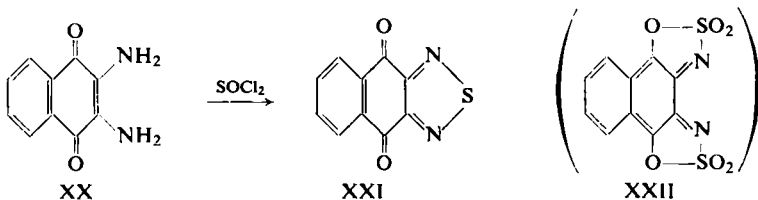
Ähnlich wie mit Alkoholen reagiert der cyclische Sulfimidsäureester I spontan und exotherm mit primären und sekundären Aminen. Studiert wurde insbesondere die Reaktion mit Diäthylamin, bei der zur Erzielung kristallisierter Produkte das richtige Lösungsmittel gewählt werden muß. Läßt man zu einer Suspension von I in einem 1:1-Gemisch von Benzol und Essigester eine Lösung von 2 Äquiv. Diäthylamin in Benzol tropfen, so erhält man blaue Blättchen eines Adduktes von 2 Moll. Diäthylamin an 1 Mol. I, das mit 1 Mol. Essigester kristallisiert. Die tiefblaue Farbe läßt ein Analogon zum Typ IVa vermuten.



Sulfimidsäureester. Versuche, die Wasserstoffatome der Aminogruppen in der Base XIX oder ihrem Dihydrochlorid durch =SO zu ersetzen oder den entsprechenden cyclischen Ester zu erhalten, mißlingen ebenfalls.



Weiter haben wir das 2,3-Diamino-naphthochinon-(1,4) (XX) in unsere Untersuchungen einbezogen. Während die Umsetzung mit 65-proz. Oleum nicht zu dem gewünschten cyclischen Sulfimidester XXII führte, sondern vermutlich Sulfierung und Hydroxylierung eintrat, isolierten wir bei der Reaktion mit Thionylchlorid in guter Ausbeute das Chinon XXI. Im Gegensatz zu den aromatischen 3,4-Benzo-1,2,5-thiodiazolen wird XXI mit Natronlauge und Natriumdithionit nicht wieder in das Diamin und Schwefelwasserstoff aufgespalten, sondern liefert in Analogie zum Anthrachinon eine tiefgrüne Küpe, aus der XXI mit Luft unverändert wieder ausgefällt werden kann.



Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. MAX PESTEMER, Farbenfabriken Bayer, zu großem Dank verpflichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>4)</sup>

*Cyclischer Sulfimidsäureester des 3,6-Dichlor-2,5-dihydroxy-benzochinon-diimids-(1,4) (I):* 60 g 3,6-Dichlor-2,5-diamino-benzochinon (II) wurden mit 300 ccm 65-proz. Oleum etwa 20 Stdn. auf 30° erwärmt. Man verdünnte bei 15° mit 450 ccm 90-proz. Schwefelsäure, saugte das in schwach gelben Prismen kristallisierte Produkt ab und wusch die anhaftende Schwefelsäure mit Äther aus. Ausb. 60 g (62,5% d. Th.); Schmp. > 360°. Unlöslich in konz. Schwefelsäure, schwer löslich in Wasser mit blaßvioletter Farbe. Löst sich in Natronlauge rotstichig blau, in Pyridin tief blautichig rot. Orangefarben löslich in neutralen, unter 100° siedenden Lösungsmitteln wie Benzol.

C<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (331.1) Ber. C 21.75 N 8.48 Cl 21.42 S 19.35  
Gef. C 21.87 N 8.39 Cl 21.41 S 19.41

*Ester der 3,6-Dichlor-2,5-diamino-benzochinon-N,N'-disulfonsäure*

a) *Dimethylester (V):* 3 g I wurden bei 15° in 75 ccm Methanol eingetragen. Der Ester I ging z. T. blau in Lösung, dann kristallisierte V in schönen gelben Prismen aus. Man erhitzte

<sup>4)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

10 Min. zum Sieden, saugte kalt ab und wusch mit Methanol und Äther. Ausb. 2.8 g (78.5% d. Th.); Schmp. 187° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure, Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. In kaltem Pyridin blaue, in heißem Pyridin violette Lösung; löst sich in 2*n* NaOH blaßgrünlichgelb, in 45-proz. Natronlauge violett.

$C_8H_8O_8N_2Cl_2S_2$  (395.2) Ber. N 7.08 Cl 17.95 S 16.20  
Gef. N 6.98, 7.16 Cl 17.92 S 16.3

b) *Diäthylester (VI)*: 3 g *I* wurden in 75ccm Äthanol kurz aufgeköcht. Gelbe Rhomben. Ausb. 2.9 g (76% d. Th.); Schmp. > 360°. Unlöslich in konz. Schwefelsäure, Benzol und Alkoholen. In heißem Eisessig gelbe, in Pyridin blaue, in 2*n* NaOH grünliche Lösung.

$C_{10}H_{12}O_8N_2Cl_2S_2$  (423.2) Ber. C 28.35 H 2.84 N 6.62 Cl 16.75 S 15.13  
Gef. C 28.19 H 2.92 N 6.5 Cl 16.65 S 15.13

3 g *I* wurden 3 Stdn. in 75ccm Äthanol gekocht. Man erhielt 1.7 g gelbbraune Nadeln des 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinons (II).

$C_6H_4O_2N_2Cl_2$  (207.1) Ber. Cl 33.37 Gef. Cl 33.5

c) *Di-allylester (VII)*: 20 g *I* wurden 2 Stdn. in 100ccm 98-proz. Allylalkohol bei 25° gerührt. Gelbe Prismen. (Auch bei nur kurzem Erwärmen trat vollständige Zersetzung unter Bildung von 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon (II) ein.) Ausb. 21.8 g (81% d. Th.); Schmp. > 360°. Unlöslich in konz. Schwefelsäure, Benzol und Alkoholen. In heißem Eisessig gelb, in Pyridin blau, in 2*n* NaOH olivfarben löslich.

$C_{12}H_{12}O_8N_2Cl_2S_2$  (447.2) Ber. C 32.23 H 2.68 O 28.62 N 6.27 Cl 15.94 S 14.32  
Gef. C 32.03 H 2.80 O 28.32 N 6.45 Cl 16.08 S 14.40

d) *Di-propargylester (VIII)*: 10 g *I* wurden 17 Stdn. in 50ccm 98-proz. Propargylalkohol bei 25° gerührt. Gelbe lange Prismen. Ausb. 10.2 g (76.5% d. Th.); Schmp. 163° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure und Benzol. Schwer löslich in Eisessig und Äthanol mit gelber Farbe. In Pyridin stumpf blaue, in 2*n* NaOH olivfarbene Lösung.

$C_{12}H_8O_8N_2Cl_2S_2$  (443.2) Ber. C 32.62 H 1.84 O 28.91 N 6.32 Cl 16.02 S 14.44  
Gef. C 32.71 H 2.00 O 28.63 N 6.51 Cl 16.21 S 14.34

e) *Bis-β-chlor-äthylester (IX)*: 40 g *I* wurden in 100ccm β-Chloräthanol eingetragen. Nachdem die spontan steigende Temperatur 55° erreicht hatte, kühlte man auf 30° und rührte noch einige Stunden. Gelbe, parallelogrammförmige Blättchen. Ausb. 57.15 g (96% d. Th.); Schmp. 219° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure, Benzol, Äthanol und Eisessig. Löst sich blau in Pyridin, in 2*n* NaOH blaßviolett.

$C_{10}H_{10}O_8N_2Cl_4S_2$  (494.1) Ber. C 24.33 H 2.43 O 25.91 N 5.68 Cl 28.81 S 12.95  
Gef. C 24.63 H 2.35 O 25.65 N 5.73 Cl 28.73 S 13.1

f) *Bis-β,β,β-trichlor-äthylester (X)*: 40 g *I* wurden in 100ccm β,β,β-Trichlor-äthanol 30 Min. auf 155° erhitzt. Beim Abkühlen helle Blättchen. Ausb. 35.8 g (43% d. Th.); Schmp. 220–221° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure und Benzol. Zersetzt sich momentan in Pyridin. Löst sich grünlichgelb in 2*n* NaOH. Zur Analyse wurde aus Acetonitril umgelöst und mit Kohle geklärt.

$C_{10}H_6O_8N_2Cl_6S_2$  (630.0) Ber. C 19.12 H 0.95 O 20.31 N 4.45 Cl 45.11 S 10.15  
Gef. C 19.31 H 1.15 O 20.01 N 4.34 Cl 44.93 S 10.31

g) *Di-n-octylester (XI)*: 15 g *I* wurden in 100ccm Benzol suspendiert und mit 16.5ccm *n*-Octylalkohol versetzt. Die Temperatur fiel zuerst auf 15° und stieg dann spontan auf 30°. Man kochte kurz auf, gab noch 9ccm *n*-Octylalkohol zu und erhitze nochmals kurz zum Sieden. Beim Abkühlen gelbe rhombische Blättchen. Ausb. 20.65 g (77.5% d. Th.); Schmp. 183° (Zers.).

Unlöslich in konz. Schwefelsäure, schwer löslich in Eisessig und Äthanol. Löslich in Benzol mit gelber Farbe. Unlöslich in  $2n$  NaOH.

$C_{22}H_{36}O_8N_2Cl_2S_2$  (589.5) Ber. C 44.84 H 6.12 O 21.43 N 4.77 Cl 12.05 S 10.88  
Gef. C 44.83 H 6.08 O 21.64 N 4.89 Cl 12.02 S 10.90

h) *Di-n-dodecylester (XII)*: 15 g *I* wurden in eine Lösung von 17 g *n-Dodecylalkohol* in 100ccm Benzol eingetragen. Die dick gewordene Suspension wurde kurz aufgekocht, mit 5 g Dodecylalkohol versetzt und nochmals kurz zum Sieden erhitzt. Gelbe Blättchen. Ausb. 29.5 g (82% d. Th.); Schmp. 178.5° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure und Äthanol. Mit gelber Farbe sehr schwer löslich in Eisessig, gut in Benzol. Unlöslich in  $2n$  NaOH.

$C_{30}H_{52}O_8N_2Cl_2S_2$  (703.7) Ber. C 51.21 H 7.44 O 18.23 N 3.95 Cl 10.12 S 9.14  
Gef. C 51.02 H 7.61 O 18.56 N 4.14 Cl 10.11 S 9.31

i) *Bis-[\beta-phenyl-äthylester] (XIII)*: 10 g *I* wurden in 50ccm  $\beta$ -Phenyläthanol eingetragen und 5 Min. auf 70° erwärmt. Hellgelbe Blättchen. Ausb. 14.5 g (83.5% d. Th.); Schmp. 161 bis 163° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure, Benzol und Äthanol. Schwer löslich in Eisessig. Leicht mit blauer Farbe löslich in Pyridin, in  $2n$  NaOH violett.

$C_{22}H_{20}O_8N_2Cl_2S_2$  (575.4) Ber. C 45.88 H 3.48 O 22.25 N 4.87 Cl 12.35 S 11.12  
Gef. C 45.64 H 3.59 O 22.40 N 4.96 Cl 12.33 S 11.03

*Addukt aus 1 Mol. cyclischem Sulfidmidsäureester I, 2 Moll. Diäthylamin und 1 Moll. Essigester*: 10 g *I* wurden in einem Gemisch aus 50ccm Benzol und 50ccm Essigester suspendiert und langsam mit einer Lösung von 6.2ccm Diäthylamin (2 Äquivv.) in 25ccm Benzol versetzt. Man erhielt eine blaue Lösung, aus der etwas schmierige blaue Blättchen auskristallisierten, die man kalt absaugte und mit Benzol-Essigester und Äther wusch. Ausb. 13.3 g (78% d. Th.); Schmp. 106–109° (Zers.). Unlöslich in konz. Schwefelsäure. Schwer löslich in Benzol und Wasser mit blauer bzw. blauvioletter Farbe. Löslich in Pyridin blauviolett, in Äthanol rotstichig blau, in  $2n$  NaOH olivgrün. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

$C_{14}H_{22}O_6N_4Cl_2S_2 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$  (565.5)  
Ber. C 38.25 H 5.31 O 22.64 N 9.92 Cl 12.56 S 11.32  
Gef. C 38.22 H 5.42 O 22.38 N 9.92 Cl 12.60 S 11.57

*Addukt XIV*: Zu einer Suspension von 10 g *I* in 100ccm trockenem Acetonitril ließ man bei 20° eine Lösung von 12.5ccm Diäthylamin (4 Äquivv.) in 25ccm Acetonitril rasch zulaufen. Der Ester *I* ging zuerst unter Bildung des Addukts mit 2 Äquivv. Diäthylamin blau in Lösung. Unter Temperatursteigerung auf 50° färbte sich die Lösung grün, gleichzeitig kristallisierten schöne blautstichig grüne Platten von *XIV* aus, die man kalt absaugte und mit Acetonitril und Äther wusch. Ausb. 13.75 g (73% d. Th.); Schmp. 135.5° (Zers.). Unlöslich in Benzol. In kaltem Äthanol schwer mit grüner, heiß mit stumpfblauer Farbe löslich. In kaltem Pyridin gelbgrüne, in heißem blaßviolette Lösung. Löslich in konz. Schwefelsäure blautstichig rot, in  $2n$  NaOH und Wasser gelbgrün.

$C_{22}H_{44}O_6N_6Cl_2S_2$  (623.6) Ber. C 42.43 H 7.07 O 15.44 N 13.47 Cl 11.38 S 10.28  
Gef. C 42.61 H 7.10 O 15.62 N 13.38 Cl 11.25 S 10.12

*3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinon-N,N'-disulfonsäure-bis-diäthylamid (XV)*: Durch Eintragen von 5 g des Salzes *XIV* in 30ccm Eisessig bei 10° bildeten sich sofort gelb-orangefarbene lange Nadeln, die man absaugte und mit Äther wusch. Ausb. 3.5 g (91.5% d. Th.); Schmp. 83.5° (Zers.). Rubinrot löslich in konz. Schwefelsäure, goldgelb in Benzol und Eisessig, rotstichig blau in Pyridin. In kaltem Äthanol schwer mit schwachgelber, in heißem Äthanol mit rotstichig blauer Farbe löslich. Löst sich in  $2n$  NaOH gelbgrün und ist in Wasser unlöslich.

In siedendem Methanol löst sich *XV* mit blauer Farbe und zersetzt sich dabei schnell zu braunen Nadeln des 3.6-Dichlor-2.5-diamino-benzochinons (II).

$C_{14}H_{22}O_6N_4Cl_2S_2$  (477.2) Ber. C 35.25 H 4.62 O 20.15 N 11.72 Cl 14.94 S 13.43  
Gef. C 35.25 H 4.64 O 20.34 N 11.36 Cl 15.31 S 13.61

3.6-Dimethoxy-2.5-diamino-benzochinon (II,  $OCH_3$  statt Cl): 35g 2.3.5.6-Tetramethoxy-benzochinon<sup>2)</sup> wurden in 250ccm siedendem Äthanol 10 Stdn. mit trockenem Ammoniak begast. Man erhielt dunkle, in der Durchsicht graugrüne Nadeln, die kalt abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ausb. 10.25g (34% d. Th.); Schmp. 256°. Das Produkt löst sich fast farblos in konz. Schwefelsäure und kristallisiert aus Eisessig in grünlichen Prismen.

$C_8H_{10}O_4N_2$  (198.2) Ber. C 48.52 H 5.05 O 32.32 N 14.15  
Gef. C 48.61 H 4.83 O 32.13 N 14.41

2.5-Bis-diäthylamino-3.6-bis-acetamino-benzochinon (*XVII*): Man versetzte eine Suspension von 2.5-Dichlor-3.6-bis-acetamino-benzochinon (*XVI*) in 100ccm Äthanol mit 29ccm Diäthylamin. Unter spontaner Temperatursteigerung auf 75° ging das Acetat mit roter Farbe in Lösung. Man erwärmte noch etwa 30 Min. zum Sieden, saugte das nach dem Abkühlen in sehr schönen roten Prismen auskristallisierte Produkt ab und wusch mit Alkohol und Äther. Ausb. 23.1g (92.5% d. Th.); Schmp. 202.5°. Schwer löslich in Benzol mit gelber, in Eisessig, Pyridin und Äthanol mit bräunlich gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, in 2*n* HCl violett, in 2*n* NaOH ist es unlöslich.

$C_{18}H_{18}O_4N_4$  (364.3) Ber. C 59.45 H 7.70 N 15.38 Gef. C 59.2 H 7.70 N 15.54

2.5-Dihydroxy-3.6-bis-acetamino-benzochinon (*XVIII*): 20g *XVII* wurden in 200ccm 2*n* HCl in 20 Min. auf 50° erwärmt und weitere 40 Min. bei 50° gerührt. Das Chinon *XVII* ging zuerst violett in Lösung, dann kristallisierten rotbraune Prismen aus. Man saugte kalt ab und wusch mit Wasser. Ausb. 9.5g (68% d. Th.); Schmp. > 360°. Unlöslich in Benzol und Eisessig. Schwer löslich in Pyridin, gut in Nitrobenzol mit gelbroter Farbe. Löst sich rot in 2*n* NaOH und gelb in konz. Schwefelsäure.

$C_{10}H_{10}O_6N_2$  (254.2) Ber. C 47.31 H 3.94 O 37.75 N 11.02  
Gef. C 47.13 H 3.82 O 38.96 N 11.22

2.5-Diamino-3.6-bis-diäthylamino-benzochinon (*XIX*): 15g *XVII* in 150ccm Methanol gingen durch 3stdg. Begasung mit trockenem Chlorwasserstoff unter Kühlung mit gelbroter Farbe in Lösung. Man erhitzte in 40 Min. zum Sieden und kochte etwa 1 Stde.; dabei schieden sich schöne gelbe Kristalle des Dihydrochlorids von *XIX* ab, die man kalt absaugte, mit Methanol wusch und i. Vak. über Kaliumhydroxyd trocknete. Ausb. 13.7g (95% d. Th.); Schmp. 261.5° (Zers.). Das Dihydrochlorid löst sich in konz. Schwefelsäure goldgelb. in Pyridin bräunlich rot und ist in Alkohol unlöslich.

$C_{14}H_{24}O_2N_4 \cdot 2HCl$  (353.3) Ber. C 47.72 H 7.38 O 9.08 N 15.85 Cl 20.12  
Gef. C 47.71 H 7.55 O 9.11 N 15.74 Cl 20.31

Eine Suspension von 20g des Dihydrochlorids in 100ccm Äthanol wurde mit 10g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, worauf sich schnell rote Prismen bildeten. Nachdem man 10 Min. gekocht hatte, erhielt man beim Abkühlen *XIX* in großen roten oktaedrischen Prismen mit schwarzem Oberflächenglanz, die kalt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und mit Wasser ausgerührt wurden. Ausb. 14.9g (94% d. Th.); Schmp. 202.5° (Zers.). Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure und in 2*n* HCl. Schwer löslich in Äthanol mit bräunlicher Farbe. Gelbrot löslich in Benzol, stumpfrot in Eisessig, rotbraun in Pyridin. Unlöslich in 2*n* NaOH.

$C_{14}H_{24}O_2N_4$  (280.3) Ber. C 60.02 H 8.58 O 11.42 N 20.0  
Gef. C 59.75 H 8.43 O 11.65 N 19.73



*Reacetylierung*: 1 g XIX wurde mit 10ccm Acetanhydrid 20 Stdn. bei 20° gerührt. Man erhielt rote Prismen, die abgesaugt und mit viel Acetanhydrid und mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 1.15 g (89% d. Th.); Misch-Schmp. mit authent. 2.5-Bis-diäthylamino-3.6-bis-acetamino-benzochinon XVII: 201–202°.

*Umsetzung des Dihydrochlorids des 2.5-Diamino-3.6-bis-diäthylamino-benzochinons mit Oleum*: 19 g des Dihydrochlorids von XIX wurden 20 Stdn. bei 30° in 75ccm 65-proz. Oleum gerührt. Man verdünnte nun bei 10° mit 112ccm 90-proz. Schwefelsäure auf die Konzentration einer 100-proz. Schwefelsäure und ließ dann bei 0° 750ccm Äther zutropfen. Die ausgefallenen orangefarbenen Prismen des Disulfats wurden abgesaugt und mit Äther säurefrei gewaschen. Ausb. 23.7 g (92.5 d. Th.); Schmp. 227–228° (Zers.).

$C_{14}H_{24}O_2N_4 \cdot 2H_2SO_4$  (476.5) Ber. C 35.31 H 5.93 O 33.65 N 11.73 S 13.43

Gef. C 35.13 H 6.11 O 33.79 N 11.55 S 13.61

Dasselbe Produkt wurde auch bei der Behandlung der freien Base XIX mit 65-proz. Oleum erhalten.

*2.3-Diamino-naphthochinon-(1.4) (XX)*: 30 g 2-Amino-3-acetamino-naphthochinon-(1.4), das aus 2-Chlor-3-amino-naphthochinon-(1.4) nach dem Verfahren von J.R.E. HOOVER und A. R. DAY<sup>5)</sup> dargestellt worden war, wurden in 400ccm Methanol 2 Stdn. mit trockenem Chlorwasserstoff unter Kühlung behandelt. Die gelbe Prismen enthaltende Lösung erhitze man in 1 Stde. auf 65° und kochte 4 Stdn. rückfließend. Man saugte nach dem Abkühlen die gelben Nadeln des Hydrochlorids ab und wusch sie mit Methanol und Äther; durch Verrühren mit Wasser erhielt man die bläulich dunkelgrauen Nadeln der freien Chinonbase. Ausb. 20.6 g (84.5% d. Th.). In konz. Schwefelsäure goldgelb löslich. Schwer löslich in Benzol und Eisessig mit bläustichig roter bzw. violetter Farbe. In Pyridin blau löslich, unlöslich in 2*n* NaOH.

$C_{10}H_8O_2N_2$  (188.2) Ber. C 63.92 H 4.25 O 17.03 N 14.91

Gef. C 64.01 H 4.22 O 16.94 N 14.82

*[Naphtho-2'.3':3.4-(1.2.5-thiodiazol)]-chinon-(1'.4') (XXI)*: 15 g XX wurden mit 75ccm Thionylchlorid 30 Min. auf 75° erhitzt. Darauf zog man das Thionylchlorid i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus 225ccm Chlorbenzol unter Zusatz von Tierkohle um. Schwachgelbe Prismen, die sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen und eine tiefgrüne Küpe liefern. Ausb. 11 g (64% d. Th.); Schmp. 246.5°. In Benzol, Eisessig, Pyridin und Äthanol schwer mit blaßgelber Farbe löslich, unlöslich in 2*n* NaOH und 2*n* HCl.

$C_{10}H_4O_2N_2S$  (216.3) Ber. C 55.63 H 1.85 O 14.82 N 12.95 S 14.81

Gef. C 55.61 H 2.05 O 14.74 N 13.06 S 14.90

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 4150 [1954].