

## HANS MUSSO

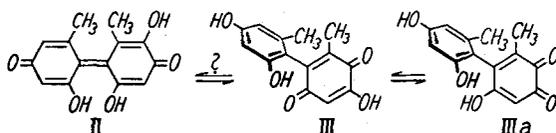
Über Orceinfarbstoffe, VII<sup>1)</sup>Synthese, Konstitution und Lichtabsorption  
des Henrichschen Chinons

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. November 1957)

HENRICHS Chinon läßt sich verteilungschromatographisch in das Monochinon III und das Dichinon XIII zerlegen, deren Konstitution durch die Synthese aus Orcin über 2-Jod-3.5-dimethoxy-toluol (VII) und TEUBER-Oxydation des Tetrahydroxy-ditolyls XI belegt wird. Das UV-Spektrum des Monochinons III entspricht der Summe der Spektren von Orcin und 6-Hydroxy-toluchinon (XVIII). Die chromatographische Trennung in stabile optische Antipoden schließt für das Monochinon III ein Gleichgewicht mit der symmetrischen Diphenochinon-Form II aus.

Bei der Autoxydation von Orcin (I) in wäßrigem Kaliumhydroxyd erhielten F. HENRICH, W. SCHMIDT und F. ROSSTEUTSCHER<sup>2)</sup> ein Chinon der Formel C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, das sie als Acetat (Schmp. 127°), Hydrochinon (Schmp. 254°) und Leukoacetat (Schmp. 155°) charakterisieren konnten. Später gab F. HENRICH<sup>3)</sup> dafür die Konstitution II, eines substituierten Diphenochinons, an.



Durch die sterische Hinderung der Substituenten in 2.6- und 2'.6'-Stellung ist die Formel II unwahrscheinlich. Unabhängig davon benötigt man für die Synthese der Orceinfarbstoffe<sup>4)</sup> ein Chinon der Formel III. Deshalb wird das Monochinon III auf einem eindeutigen Wege dargestellt und mit dem HENRICHschen Chinon verglichen.

2-Nitro-3.5-dihydroxy-toluol (IV)<sup>5)</sup> wird über den gelben Dimethyläther V zum flüssigen 2-Amino-3.5-dimethoxy-toluol (VI) reduziert, dessen Acetat VIa und Kuppelungsprodukt mit  $\beta$ -Naphthol VIb als kristallisierte Derivate dargestellt werden und dessen Aminogruppe sich leicht durch Jod ersetzen läßt. Das gleiche 2-Jod-3.5-dimethoxy-toluol (VII) vom Schmp. 84–86° entsteht durch Methylierung von Monojod-orcin (VIII)<sup>6)</sup>, wodurch die bisher unbekannte Stellung des Jodatoms in

1) VI. Mitteil.: H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 90, 2190 [1957].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 483 [1915].

3) S.-B. physik.-med. Soz. Erlangen 70, 5 [1938].

4) H. MUSSO, H.-G. MATTHIES, H. BEECKEN und H. KRÄMER, Angew. Chem. 69, 178 [1957].

5) F. HENRICH und W. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 885 [1903].

6) J. STENHOUSE, Liebigs Ann. Chem. 171, 310 [1874].



Bei der ULLMANN-Reaktion von 2-Jod-3.5-dimethoxy-toluol (VII) entsteht 4.6.4'.6'-Tetramethoxy-ditoyl-(2.2') (X), das mit Pyridiniumchlorid nach V. PREY<sup>7)</sup> zu XI entmethyliert wird. Spaltet man den Äther X in siedender Jodwasserstoffsäure, so entstehen mit steigender Reaktionszeit neben XI immer größere Mengen an 2.7-Dihydroxy-4.5-dimethyl-dibenzofuran (XII).

Die Verbindungen VII, X und XII sind bereits von Y. ASAHINA und M. AOKI<sup>8)</sup> dargestellt worden. Da diese Arbeit nicht zugänglich war, sei Herrn Professor Y. ASAHINA, Tokyo, für die private Mitteilung der Schmp. (86.5°, 104.5° und 243.5°) sehr herzlich gedankt.

Oxydiert man Tetrahydroxy-*o*-ditoyl XI nach TEUBER<sup>9)</sup> mit 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat in einem möglichst kleinen Lösungsvolumen, indem man das Oxydationsmittel in die kalte, übersättigte, wäßrige Lösung von XI einträgt, so erhält man in über 60 % d. Th. 6-Hydroxy-3-[4.6-dihydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon (III), das durch etwa 10 % 4.4'-Dihydroxy-ditoyl-(2.2')-dichinon (XIII) verunreinigt ist. Durch Kristallisation kann das Monochinon III nicht rein erhalten werden, da es in den meisten Lösungsmitteln besser löslich ist als das Dichinon, sich leicht zersetzt und beide Verbindungen nach den Zersetzungsprodukten ihrer Gemische offenbar Mischkristalle bilden. Die analytische und präparative Trennung gelingt aber durch Verteilungschromatographie an Cellulosepulver im System *n*-Butanol/0.2 *m* Phosphatpuffer *p*<sub>H</sub> 7.0–9.0. Das reine Monochinon III nimmt bei der katalytischen Hydrierung ein Mol. Wasserstoff auf und liefert bei der reduzierenden Acetylierung ein farbloses Leuko-pentaacetat XIV.

Oxydiert man XI mit 4 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat, so entsteht in 60–70 % d. Th. das Dichinon XIII, das bei der Hydrierung 2 Moll. Wasserstoff aufnimmt und sich reduzierend zum farblosen Leuko-hexaacetat XV acetylieren läßt.

Beide Chinone (III und XIII) liefern kristallisierte Phenazin-Derivate (XVI und XVII), die sich beim Erhitzen uncharakteristisch zersetzen, deren Reinheit sich aber verteilungschromatographisch (Tab. 2) prüfen läßt, und deren Acetate (XVIa und XVIIa) scharfe Schmelzpunkte besitzen.

Bei der Autoxydation von Orcin (I) in wäßr. Kaliumhydroxyd nach HENRICH<sup>2)</sup> entstehen nach dem Ergebnis der chromatographischen Analyse als Hauptprodukte die gleichen Chinone wie bei der TEUBER-Oxydation des Tetrahydroxy-ditoyls XI und in sehr geringer Menge zwei weitere Chinone, die noch untersucht werden. Das Henrichsche Chinon ist also ein Gemisch aus etwa 60 % Monochinon III und 40 % Dichinon XIII. Um das noch anders zu beweisen, wurde das Henrichsche Chinon reduzierend acetyliert und das Gemisch der Leukoacetate durch fraktionierte Kristallisation in das Leuko-pentaacetat XIV und Leuko-hexaacetat XV zerlegt. Ferner wurde das Henrichsche Chinon verteilungschromatographisch präparativ getrennt, wobei beide Chinone kristallisiert erhalten wurden. Diese Chinone, ihre Leukoacetate, ihre Phenazin-Derivate und deren Acetate stimmten im Misch-Schmp. und in den Spektren mit den Präparaten aus der am Anfang beschriebenen Synthese überein.

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1219 [1941].

<sup>8)</sup> J. pharmac. Soc. Japan **64**, 41 [1944]; C. A. **45**, 2928 [1951].

<sup>9)</sup> H.-J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. **85**, 95 [1952]; H.-J. TEUBER und N. GÖTZ, ebenda **89**, 2654 [1956].

Eine Entscheidung zwischen den Formeln II und III für das Monochinon läßt sich folgendermaßen treffen:

1. Für die *p*-Benzochinon-Struktur III sprechen die vergeblichen Versuche von ST. GOLDSCHMIDT und L. SUCHANEK<sup>10)</sup>, 2.6.2'.6'-substituierte 4.4'-Dihydroxy-diphenyle zu Diphenochinonen zu oxydieren, und ferner der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus der TEUBER-Oxydation<sup>9)</sup>, nach dem das Monochinon III durch Kalium-nitrosodisulfonat aus dem Tetrahydroxy-ditolyl XI gebildet wird.

2. Die Carbonylbande des Monochinons III liegt im IR-Spektrum in Kaliumbromid und in Chloroform bei 6.02 $\mu$  ebenso kurzwellig wie beim Hydroxy-toluchinon XVIII (6.02 $\mu$ ) und beim Dichinon XIII (6.01 $\mu$ ), während sie bei Diphenochinonen um 6.10 $\mu$ <sup>11,12)</sup> gefunden wird.

3. In einem Chinon der Formel III sollten der benzoide und chinoide Ring wegen der sterischen Mesomeriebehinderung durch die Substituenten in 2.6- und 2'.6'-Stellung bei der Lichtabsorption im UV- und sichtbaren Spektrum als getrennte Chromophore wirken. Das ist auch der Fall; denn addiert man die Spektren der Teilchromophore I und XVIII, so erhält man ein Spektrum, das dem von III sehr ähnlich ist. Die Übereinstimmung wird noch etwas besser, wenn man den geringen gegenseitigen Einfluß der sterisch verdrehten Ringe in III mit berücksichtigt und zum Vergleich die Spektren des Tetrahydroxy-ditolyls XI und des 6-Hydroxy-toluchinons (XVIII) bzw. des Dichinons XIII addiert (Abbild. 1, oben). In alkalischer Lösung, in der durch die Abstoßung der gleichsinnig negativ geladenen ionisierten Gruppen die am stärksten *trans*-liegende Konstellation bevorzugt sein dürfte, sind die Abweichungen in den Spektren noch geringer (Abbild. 1, unten). Die gleichen Verhältnisse findet man natürlich auch bei den Spektren der Phenazin-Derivate XVI, XVII und XIX, sowie bei den Spektren ihrer Acetate (vgl. Tab. 1).

Die Hydroxy-phenazine zeigen die von R. SUHRMANN und H. H. PERKAMPUS<sup>13)</sup> untersuchte Solvatochromie und Farbumschläge in saurer und alkalischer Lösung. In den Spektren der Acetoxy-phenazine bleibt der Charakter des typischen Phenazinspektrums erhalten, nur sind die drei Maxima um wenige  $m\mu$  bathochrom verschoben.

In den Spektren der Diphenochinone liegt die intensivste Bande ( $\log \epsilon = 4.8$ ) je nach Substitution zwischen 395 bis 435  $m\mu$ <sup>12,14,15)</sup>, und auch *o*-Chinone absorbieren im sichtbaren Spektrum längerwellig als *p*-Chinone<sup>16)</sup>. Die UV-Spektren des Monochinons III schließen aber nicht aus, daß zwischen der Diphenochinon-Form II und den Benzochinon-Formen III und IIIa in Lösung ein Gleichgewicht vorliegt, und die in Abbild. 1 oben mit einem Pfeil bezeichnete Schulter um 450  $m\mu$  im Spektrum des Monochinons in neutraler Lösung spricht sogar für einen geringen Gehalt an den tautomeren Formen II oder IIIa. Das Gleichgewicht mit dem *o*-Chinon IIIa wird auch durch die Chinoxalinbildung bestätigt.

10) Chem. Ber. 90, 19 [1957].

11) N. FUSON, M.-L. JOSIEN und E. M. SHELTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 2526 [1954].

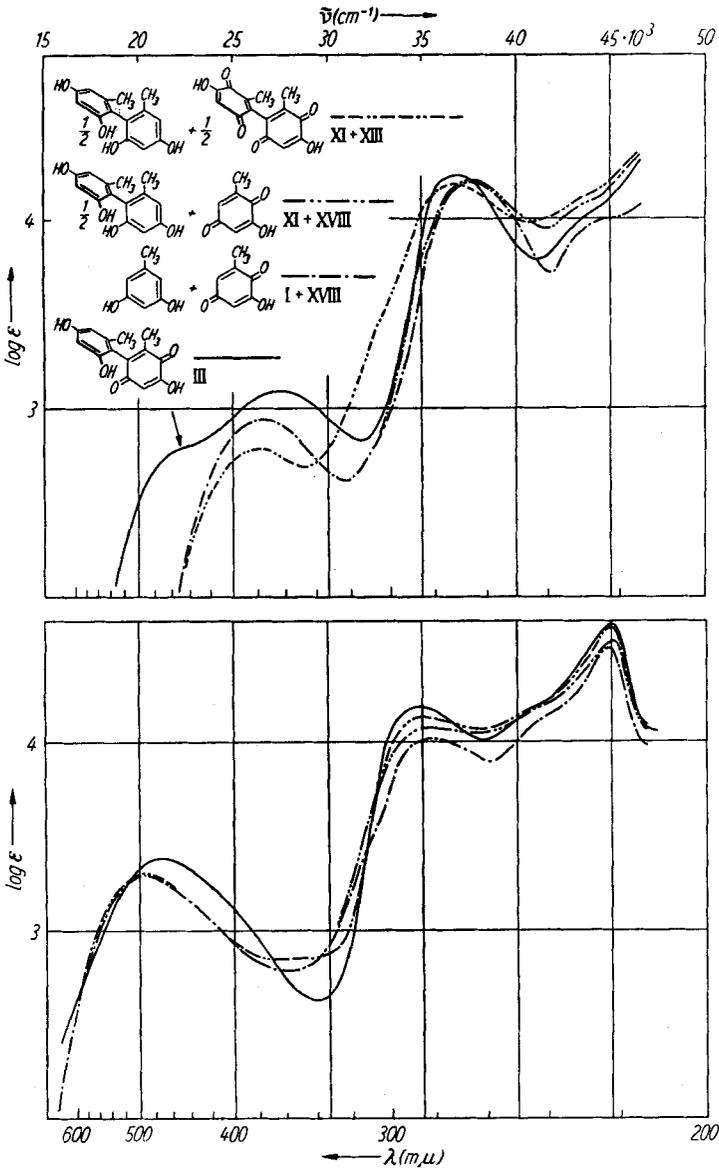
12) B. R. BROWN und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1954, 1280.

13) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 743 [1952]; H. H. PERKAMPUS, Z. physik. Chem., N. F. 6, 18 [1956].

14) W. J. DETROIT und H. HART, J. Amer. chem. Soc. 74, 5215 [1952].

15) W. BAKER und D. MILES, J. chem. Soc. [London] 1955, 2089.

16) H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 88, 802 [1955].



Abbild. 1. UV-Spektren von 6-Hydroxy-3-[4,6-dihydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon (III) und den Summen der Spektren von Orcin (I) und 6-Hydroxy-toluchinon (XVIII), 4,6,4',6'-Tetrahydroxy-ditolyl-(2,2') (XI) und XVIII bzw. Dichinon XIII; oben in Dioxan, unten in 0,2*n* methanol. KOH

4. Da auf Grund der Spektren in Lösung keine Entscheidung gegen ein Gleichgewicht mit der Diphenochinon-Form II getroffen werden kann, müssen die Symmetrieverhältnisse herangezogen werden.

Den Benzochinon-Formen III und IIIa fehlen sämtliche Symmetrieelemente, sie sollten sich demnach in optische Antipoden spalten lassen. Bestünde aber ein Gleichgewicht mit der ebenen und daher symmetrischen Form II, und läge dieses auch extrem auf der Seite der Form III, so müßten die Antipoden, wenn sie sich überhaupt isolieren lassen, schnell racemisieren.

Tab. 1. Absorptionsbanden der Phenole, Chinone und Phenazine  
 $\lambda$  in  $m\mu$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )

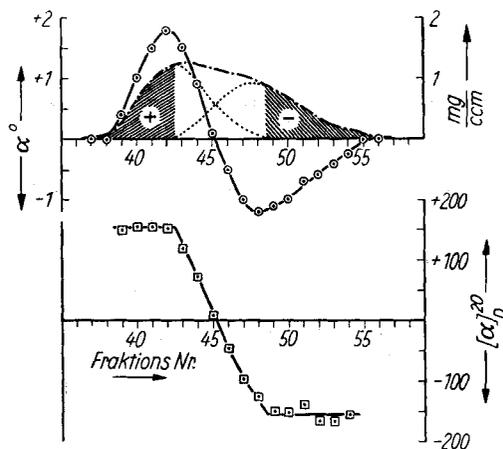
	in Dioxan		in Methanol		in 0.2 <i>n</i> methanol. KOH	
Orcin (I)	275	(1.7)	275	(1.5)	223	(17.7)
	282	(1.7)	282	(1.5)	291	(2.9)
4.6.4'.6'-Tetrahydroxy- ditolyl-(2.2') (XI)	285	(5.4)	284	(5.4)	222	(38.9)
					293—294	(9.1)
6-Hydroxy-toluchinon (XVIII)	265	(15.0)			221	(14.2)
	374—377	(0.9)			277	(8.8)
					494	(1.9)
6-Hydroxy-3-[4.6-di- hydroxy-tolyl-(2)]- toluchinon (III)	271	(17.0)			222.5	(40.0)
	364	(1.2)			288	(15.0)
					474	(2.5)
4.4'-Dihydroxy-ditolyl- (2.2')-dichinon (XIII)	270	(27.3)			222	(41.6)
	379—382	(1.2)			279—280	(20.1)
					494—495	(7.8)
3-Hydroxy-1-methyl- phenazin (XIX)	216	(30.9)	216—219	(23.1)	232—233	(28.0)
	260	(90.4)	260.5	(77.5)	282	(64.2)
	359	(10.0)	361	(8.9)	365	(6.2)
	399—402	(6.9)	412	(6.3)	483	(7.7)
			520—530	(0.1)		
3-Hydroxy-1-methyl-2- [4.6-dihydroxy- tolyl-(2)]-phenazin (XVI)	219—220	(48.9)	204	(57.3)	234—236	(37.8)
	263	(101.0)	264	(88.8)	287—288	(58.5)
	367—368	(11.1)	370—371	(10.1)	372—374	(6.6)
	397—399	(9.1)	408—411*)	(8.5)	487—493	(9.2)
			520	(0.2)		
3.3'-Dihydroxy-1.1'-di- methyl-diphen- azin-(2.2') (XVII)	213—215	(55.7)	224	(39.9)	241.5	(59.4)
	266	(193.5)	267	(182.0)	289—290	(105.0)
	367	(26.8)	370—371	(25.7)	376	(18.9)
	402—404	(18.7)	412	(16.7)	507	(18.9)
			525—530	(0.5)		
3-Acetoxy-1-methyl- phenazin (XIX a)			208.5	(31.9)		
			253	(101.0)		
			362	(13.1)		
3-Acetoxy-1-methyl-2- [4.6-diacetoxy-tolyl-(2)]- phenazin (XVI a)			208.5	(54.7)		
			256	(130.0)		
			367	(16.9)		
3.3'-Diacetoxy-1.1'-di- methyl-diphenazin-(2.2') (XVII a)			210	(42.0)		
			262	(229.0)		
			369	(36.0)		

\*) Schulter

Chromatographiert man das Monochinon in wäßrigem Phosphatpuffer bei  $p_H$  7.0 nach der Methode von H. KREBS, J. A. WAGNER und J. DIEWALD<sup>17)</sup> an Kartoffelstärke,

<sup>17)</sup> Chem. Ber. 89, 1875 [1956]; Angew. Chem. 67, 705 [1955].

so drehen die ersten aus der Säule abtropfenden Fraktionen polarisiertes Licht nach rechts und die letzten nach links (Abbild. 2), und ihr Drehwert bleibt länger als zwei Wochen konstant. Das ist nur möglich, wenn ein Gleichgewicht mit der Diphenochinon-Form II *nicht* existiert.



Abbild. 2. Trennung des Monochinons III in die Antipoden durch Chromatographie an Kartoffelstärke.

Konzentration mg/ccm ---  
 gemessener Drehwert  $\alpha$  —○—  
 spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20}$  —□—

Aus Abbild. 2 erkennt man ferner, daß die ersten vier Fraktionen des Chromatogramms 50 % des reinen (+)-Antipoden und die letzten sechs Fraktionen 40 % des reinen (–)-Antipoden enthalten, denn die spezif. Drehung dieser Fraktionen stimmt mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+153^\circ$  und  $-154^\circ$  überein (Tab. 3). Man kann also auf diesem Wege mit einer geringen Menge eines Racemates (50 mg) die spezif. Drehung der optischen Antipoden ermitteln und auch größere Mengen (einige g) präparativ in erträglicher Ausbeute in die reinen Antipoden spalten, wenn die Verbindung eine Struktur besitzt, bei der man auf Grund der von H. KREBS abgeleiteten Regeln eine Trennung in die Antipoden an Stärke erwarten darf.

Das als Modell benötigte 6-Hydroxy-toluchinon (XVIII), dessen Darstellung bisher vergeblich versucht worden ist<sup>18)</sup>, erhält man in mäßiger Ausbeute durch TEUBER-Oxydation aus Orcin (I). Es ist recht empfindlich, läßt sich aber bequem in ein stabiles Phenazin-Derivat XIX bzw. dessen Acetat XIXa überführen.

Herrn Professor H. KREBS, Bonn, danke ich sehr herzlich für die private Mitteilung seiner neuesten Versuchsergebnisse und für die anregende Diskussion.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für eine Sachbeihilfe, Herrn Professor Dr. H. H. INHOFFEN, Braunschweig, und der Firma E. MERCK, Darmstadt, für eine großzügige Orcin-Spende.

<sup>18)</sup> F. HENRICH, G. TAUBERT und H. BIRKNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 303 [1912].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmp. wurden unter dem Heizmikroskop nach KOFLER bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer, Mod. 21, und die UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer aufgenommen. Bei den Acetylbestimmungen wurde 2 Stdn. bei 140° mit WENZELScher Schwefelsäure verseift.

*2-Nitro-3.5-dimethoxy-toluol (V): 2-Nitro-3.5-dihydroxy-toluol*<sup>5)</sup> wurde in 10-proz. Natronlauge portionsweise mit einem dreifachen Überschuß *Dimethylsulfat* wie üblich methyliert, wobei das Reaktionsprodukt in hellgelben Kristallen ausfiel. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan schmolzen die derben, hellgelben Nadeln bei 106°. Die Ausbeute betrug rund 80 % d. Th., wenn man die in der alkalischen Lösung zurückbleibenden Monomethyläther isolierte und erneut methylierte. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 80° sublimiert.

$C_9H_{11}NO_4$  (197.2) Ber. C 54.82 H 5.62 N 7.10  $OCH_3$  31.42  
Gef. C 55.09 H 5.65 N 7.12  $OCH_3$  30.95

*2-Amino-3.5-dimethoxy-toluol (VI):* Eine siedende Lösung von 1.28 g *V* in 20 ccm Methanol wurde mit 45 ccm heißer verd. Schwefelsäure verdünnt und portionsweise mit soviel Zinkstaub versetzt, bis sich die anfangs tiefviolett gewordene Lösung bei weiterem Kochen entfärbte. Anschließend wurde noch 30 Min. bei langsamer Zugabe von 50 ccm Wasser gekocht, bis die Lösung farblos blieb und das Methanol verdampft war. Nach dem Kühlen wurde die Base mit einem Überschuß verd. Natronlauge freigesetzt und fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdampfen der getrockneten Ätherlösung zurückgebliebene dunkelbraune Öl destillierte man zweimal bei 70°/0.04 Torr, wobei 0.93 g (86 % d. Th.) einer angenehm riechenden, fast farblosen, öligen Flüssigkeit übergingen, die sich an der Luft bald rotbraun färbte.

$C_9H_{13}NO_2$  (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38  $OCH_3$  37.12  
Gef. C 64.43, 64.16 H 8.29, 7.87 N 8.37  $OCH_3$  36.64

*2-Acetamino-3.5-dimethoxy-toluol (VIa):* Eine Lösung von 37 mg *VI* in 1 ccm trockenem Pyridin und 1 ccm *Acetanhydrid* wurde nach 24stdg. Aufbewahren bei 20° i. Vak. verdampft und der Rückstand zweimal aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 30.2 mg (65 % d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 152°, die bei 105° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{11}H_{15}NO_3$  (209.2) Ber. C 63.14 H 7.23 N 6.69  $COCH_3$  20.58  
Gef. C 63.47, 62.74 H 7.37, 7.26 N 6.65  $COCH_3$  18.60

*2-Jod-3.5-dimethoxy-toluol (VII)*

a) *Aus VI:* Eine Lösung von 503 mg *VI* in 5 ccm verd. Schwefelsäure wurde bei 0° tropfenweise mit 210 mg Natriumnitrit in 1 ccm Wasser unter Umschütteln versetzt; nach 15 Min. wurden 550 mg *Kaliumjodid* in 1 ccm Wasser zugegeben, wobei das Diazoniumjodid in braunen Flocken ausfiel. Die Stickstoffentwicklung setzte erst beim Erwärmen auf 50° ein und wurde bei 80° in 2 Stdn. beendet. Das abgeschiedene, in der Kälte erstarrende dunkelbraune Öl wurde in Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet, durch eine 0.9 × 5-cm-Säule aus Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert und i. Vak. verdampft. Der gelbliche krist. Rückstand liefert aus Benzol/Cyclohexan 447 mg farblose, dicke Kristalle vom Schmp. 84–86°. Aus der Mutterlauge konnten noch 151 mg (zus. 72 % d. Th.) isoliert werden.

b) *Aus VIII:* Orcin wurde nach STENHOUSE<sup>6)</sup> in 55 % d. Th. zu VIII vom Schmp. 97–99° umgesetzt, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol bei 102.5–104° schmolz (Lit.<sup>6)</sup>: 86.5°).

Eine Lösung von 5.0 g VIII in 40 ccm 10-proz. Natronlauge wurde portionsweise mit 10 g *Dimethylsulfat* unter kräftigem Schütteln versetzt und 20 Min. im Wasserbade auf 100° erwärmt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte und trübte. Nach fünfmaligem Ausäthern und Abdampfen der getrockneten Ätherlösung hinterblieben 1.83 g eines braunen Öles, die bei 1 Torr destilliert wurden. Bei 80° gingen 0.60 g einer farblosen Flüssigkeit über, die am Geruch und durch das IR-Spektrum als reiner *Orcin-dimethyläther* (IX) identifiziert werden konnten. Um 140° folgte 1.00 g eines hellgelben Öles, das beim Kühlen vollständig durchkristallisierte. Diese Fraktion wurde durch Sublimation bei 10<sup>-3</sup> Torr in zwei Fraktionen zerlegt. Frakt. b<sub>1</sub> ging bei 70–80° über und schmolz zwischen 76 und 82.5°. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd und zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan wurden daraus 669 mg (12 % d. Th.) VII in farblosen dicken Kristallen vom Schmp. 85 bis 86° erhalten, die zur Analyse bei 20° i. Hochvak. getrocknet wurden.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>JO<sub>2</sub> (278.1) Ber. C 38.87 H 3.99 J 45.63 OCH<sub>3</sub> 22.31  
Gef. C 39.02 H 4.02 J 45.95 OCH<sub>3</sub> 22.29

Die zweite Fraktion (b<sub>2</sub>) sublimierte zwischen 80 und 150°, schmolz von 172 bis 194° und lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol 18.7 mg (0.25 % d. Th.) vierseitige farblose Plättchen des *Dijod-3.5-dimethoxy-toluols* vom Schmp. 202–203°. Zur Analyse bei 20° i. Hochvak. getrocknet.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>J<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (404.0) Ber. C 26.75 H 2.49 J 62.83 OCH<sub>3</sub> 15.36  
Gef. C 27.40, 26.50 H 2.45, 2.23 J 62.56 OCH<sub>3</sub> 14.67

Methylierte man analog unter Kühlung bei 20°, so erhielt man aus 3 g VIII 1.56 g rohes Methylierungsprodukt, aus dem durch Chromatographie und fraktionierte Kristallisation ohne Sublimation 811 mg (24 % d. Th.) VII vom Schmp. 81–85° erhalten wurden. Dabei wurde IX nur am Geruch wahrgenommen, und eine Dijodverbindung konnte nicht isoliert werden.

c) *Aus IX durch direkte Jodierung*: Eine unter Rückfluß siedende Lösung von 3.08 g IX in 10 ccm absol. Äther wurde portionsweise mit 5.30 g Jod und 4.70 g Bleioxyd versetzt, wobei zu Anfang etwa 50 mg Quecksilberoxyd zugesetzt wurden. Nach 48stdg. Kochen war das Jod verbraucht, die dunkelbraune Lösung wurde filtriert und der Bleijodidrückstand wiederholt mit siedendem Benzol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterließen beim Abdampfen i. Vak. einen dunkelbraunen Kristallbrei, der durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan und Chromatographie an Aluminiumoxyd aus Benzol in drei Fraktionen zerlegt wurde.

C<sub>1</sub>: Die erste in Benzol schwerlösliche Fraktion lieferte 199.3 mg (2.4 % d. Th.) *Dijod-orcin-dimethyläther* vom Schmp. 202°.

C<sub>2</sub>: Aus der zweiten, in Benzol leicht löslichen Fraktion ließen sich 2.170 g VII (38 % d. Th.) in dicken, zentimeterlangen, farblosen Kristallen vom Schmp. 85–86° gewinnen.

C<sub>3</sub>: Die Mutterlaugen ergaben ein Gemisch (1.750 g) aus VII und isomeren Mono- und Dijodverbindungen, das durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie nicht weiter zerlegt werden konnte und zwischen 62 und 140° schmolz.

Jodierte man ohne Quecksilberoxyd, so dauerte die Reaktion fünf- bis zehnmal länger, nahm man nur Quecksilberoxyd und kein Bleioxyd, so war sie in 30 Min. beendet; dabei war aber die Abtrennung des Quecksilberjodids durch Chromatographie, Sublimation und fraktionierte Kristallisation langwierig und verlustreich.

Die nach a), b) und c) dargestellten Präparate von VII stimmten im Misch-Schmp. und IR-Spektrum überein.

3.5-Dimethoxy-toluol-(2 azo 1)-naphthol-(2) (VIb): Einige Tropfen der Diazoniumsalz-lösung von VI wurden mit  $\beta$ -Naphthol in verd. Natronlauge gekuppelt, wobei ein tieferer, in heißer konz. Natronlauge unlöslicher Farbstoff ausfiel. Er wurde in Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. der Rückstand aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Die dunkelroten Nadeln sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich, schmelzen bei 153 bis 155° und wurden zur Analyse bei 60° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{19}H_{18}N_2O_3$  (322.4) Ber. C 70.79 H 5.63 N 8.69 Gef. C 70.48 H 5.55 N 8.68

4.6.4'.6'-Tetramethoxy-ditolyl-(2.2') (X): Eine intensive Mischung aus 2.52 g VII und 7 g durch Waschen mit Eisessig aktiviertem<sup>19)</sup> Elektrolyt-Kupfer (MERCK) wurden unter Luftabschluß im Schwefelsäurebad schnell auf 100°, im Laufe einer Stde. bis 200° erwärmt und noch 4 Stdn. bei 200° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Benzol extrahiert, die hellgelbe Benzollösung durch eine Säule, 0.9  $\times$  5 cm, aus Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert, und nach dem Abdampfen des Benzols i. Vak. der Rückstand zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Nach Aufarbeitung der Mutterlaugen erhielt man 1.24 g (90 % d. Th.) farblose Drusen aus kleinen spitzen Kristallen, die bei 103–104° schmolzen und zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{18}H_{22}O_4$  (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 OCH<sub>3</sub> 41.18 Gef. C 71.73 H 7.30 OCH<sub>3</sub> 40.45

4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-ditolyl-(2.2') (XI): 1.87 g X wurden mit 11.4 g trockenem Pyridiniumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt. Bei 150° setzte eine schwache Gasentwicklung ein, die bei 180° in einer Stde. abklang und durch 15 Min. langes Erhitzen auf 200° beendet wurde. Die beim Abkühlen erstarrte Schmelze wurde in 100 ccm Wasser gelöst und dreimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden unter Stickstoff dreimal mit sauerstofffreier verd. Natronlauge ausgeschüttelt, die alkalischen Extrakte sofort unter Stickstoff angesäuert und die saure Lösung erneut ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Einengen der Ätherlösung auf 4 ccm versetzte man mit 10 ccm Chloroform; tags darauf hatten sich 1.244 g (81 % d. Th.) blaßgelbe Kristalle abgeschieden. Durch Umkristallisieren mit Aktivkohle aus heißem Wasser oder Eisessig erhielt man farblose dicke Stäbchen vom Schmp. 237–239°, die trocken farblos bleiben. Die neutrale wäßrige Lösung wird allmählich gelblich, und in Alkali färbt sich die Verbindung sehr schnell braun. Zur Analyse wurde bei 150° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.15 H 5.66

2.7-Dihydroxy-4.5-dimethyl-dibenzofuran (XII): 497 mg X wurden in 5 ccm Jodwasserstoffsäure (d 2.00) gekocht. In den ersten 10 Min. löste sich alles, und das meiste Methyljodid destillierte ab, nach 20 Min. begannen hellgelbe Kristalle auszufallen. Nach insgesamt 45 Min. wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt, filtriert und der krist. Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Dabei wurden 163 mg (45 % d. Th.) fast farblose Schuppen erhalten, die von 240 bis 244° unter Zers. schmelzen und bei der Sublimation i. Hochvak. bei 160–170° farblose, flache Stäbchen vom Schmp. 247–248° (Zers.) liefern.

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.73 H 5.45

Aus der wäbr. Mutterlauge konnten nach dem Abdampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Wasser 169.2 mg (43 % d. Th.) XI vom Schmp. 236–239° erhalten werden.

4.6.4'.6'-Tetraacetoxy-ditolyl-(2.2') (XIa): Aus 58.5 mg XI erhielt man nach 24stgd. Einwirkung von Acetanhydrid in Pyridin bei 20° durch Abdampfen i. Vak. und zweimaliges

<sup>19)</sup> R. COLLN, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1954.

Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Cyclohexan 81.6 mg (84 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 136–137°, die bei 80° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{22}H_{22}O_8$  (414.4) Ber. C 63.76 H 5.35 COCH<sub>3</sub> 41.15  
Gef. C 64.21, 63.45 H 5.37, 5.58 COCH<sub>3</sub> 41.20

*6-Hydroxy-3-[4.6-dihydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon (III)*: Eine heiße Lösung von 500 mg XI und 1 g Dikaliumhydrogenphosphat in 15 ccm Wasser wurde schnell auf 0° gekühlt und, bevor XI auskristallisierte, portionsweise im Laufe von 5 Min. mit 1.10 g (2.05 Moll.) frischem Kalium-nitrosodisulfonat versetzt und bei 0° 15 Min. ab und zu geschüttelt, wobei sich die Lösung tief rotbraun färbte und fast alles Nitrososulfonat verbraucht wurde. Um den Rest zu lösen, wurden noch 20 ccm Wasser zugesetzt und die rotbraune Lösung bei 0° mit etwa 4 ccm 50-proz. Schwefelsäure angesäuert. Man saugte schnell vom ausfallenden weißen anorganischen Salz ab und ließ bei 0° 1 Stde. stehen, wobei sich rotbraune Sternchen und würfelähnliche Kristalle abschieden, die mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet wurden. Man erhielt 347 mg (65 % d. Th.), die sich zwischen 153 und 161° zu einer braunschwarzen, zähen Schmelze zersetzten und nach der chromatographischen Analyse noch etwa 10 % Dichinon XIII enthielten. Durch Umkristallisieren aus Eisessig, Äthanol-Wasser oder Äthanol-Chloroform stiegen Schmp. und Gehalt an Dichinon XIII an. Die reine Verbindung erhält man nur durch die verteilungs-chromatographische Trennung, wie es weiter unten beim HENRICHschen Chinon beschrieben ist. Aus Eisessig kristallisiert es in feinen orangebraunen Nadelchen, die bei 131–132° (Zers.) schmelzen. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. über Kaliumhydroxyd getrocknet.

$C_{14}H_{12}O_5$  (260.2) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.38 H 5.04

Bei der katalyt. Hydrierung über 50.1 mg Palladium/Bariumsulfat verbrauchten 20.50 mg in 4 ccm Dioxan in 15 Min. 2.00 ccm Wasserstoff (25°; 747 Torr). Mol.-Gew. gef. 255.

*3.4.6.4'.6'-Pentaacetoxy-ditolyl-(2.2') (XIV)*: a) 61.7 mg rohes III wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung mehrmals mit kleinen Portionen *Zinkstaub* (insgesamt 0.5 g) geschüttelt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht, bis sie farblos blieb. Nach dem Kühlen wurde mit 5 ccm Benzol verdünnt, filtriert, die Lösung i. Vak. verdampft und der Rückstand viermal aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 21.4 mg (19 % d. Th.) Drusen aus kleinen farblosen Kristallen vom Schmp. 154° (Lit.<sup>2)</sup>: 155°); zur Analyse wurde bei 60° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{24}H_{24}O_{10}$  (472.4) Ber. C 61.01 H 5.12 COCH<sub>3</sub> 45.55 Gef. C 61.23 H 5.38 COCH<sub>3</sub> 40.06

b) 122 mg rohes III wurden in 6 ccm *Acetanhydrid* über 100 mg Palladium/Bariumsulfat hydriert, wobei die *Wasserstoff*-Aufnahme (1.1 Moll.) nach 25 Min. unter Entfärbung der gelben Lösung zum Stillstand kam. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators unter Stickstoff kochte man die Lösung mit etwa 50 mg wasserfreiem Natriumacetat 15 Min. unter Stickstoff und arbeitete analog auf. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan erhielt man 60.1 mg (27 % d. Th.) des leichter löslichen *Leuko-pentaacetates XIV* vom Schmp. 151 bis 154° und 7.0 mg (3 % d. Th.) des schwerer löslichen *Leuko-hexaacetates XV* vom Schmp. 194–201°. Beide Substanzen stimmen im Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit den analysierten Proben von XIV und XV überein.

*4.4'-Dihydroxy-ditolyl-(2.2')-dichinon (XIII)*: 500 mg XI wurden wie bei III mit 2.2 g Nitrosodisulfonat (4.1 Moll.) umgesetzt, wobei nach 1 Stde. bei 0° noch ein kleiner Rest des Oxydationsmittels übrig blieb, der durch Zusatz von 50 ccm Wasser in Lösung ging. Nach dem Ansäuern, Filtrieren und Kristallisieren erhielt man 404 mg (73 % d. Th.) hellrotbraune kleine viereckige Kristalle mit abgestumpften Spitzen, die sich zwischen 180 und 186° zersetzten und

nach der chromatographischen Analyse 5 bis 10% Monochinon III enthielten. Wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und Äthanol/Chloroform lieferte das Dichinon in flachen hellgelben Rhomben oder kurzen orangebraunen Stäbchen, die beim Erhitzen Lösungsmittel abgaben, sich ab 180° unter teilweiser Sublimation rotbraun färbten und bei 207° unter Zers. schmolzen. Aus der wäßr. Mutterlauge erhält man durch Ausschütteln mit Chloroform, Trocknen und Verdampfen der gelben Chloroform-Lösung i. Vak und zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol/Chloroform noch 64.6 mg reines Dichinon (insgesamt etwa 63% d. Th.). Zur Analyse wurde bei 160° i. Hochvak. schnell sublimiert, wobei fast alles unzerstört überging.



Bei der katalyt. Hydrierung über 51.1 mg Palladium/Bariumsulfat verbrauchten 14.36 mg in 4 ccm Dioxan in 25 Min. 2.70 ccm Wasserstoff (25°; 747 Torr). Mol.-Gew. gef. 265.

3.4.6.3'.4'.6'-Hexaacetoxy-ditoly-(2.2') (XV): Aus 101.0 mg rohem XIII wurden wie bei XIV nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Benzol/Cyclohexan 31.6 mg (16% d. Th.) derbe farblose Kristalle vom Schmp. 199–201° erhalten und zur Analyse bei 60° i. Hochvak. getrocknet.



*Henrichsches Chinon*. a) Darstellung<sup>2)</sup>: Eine Lösung von 7.0 g *Orcinhydrat* und 5.0 g Kaliumhydroxyd in 120 ccm Wasser wurde in einer offenen Petrischale (18 cm Durchm.) bei Raumtemperatur stehengelassen. Täglich wurden 1-ccm-Proben entnommen, angesäuert, und je 3 mg der ausgeschiedenen rotbraunen Kristalle verteilungschromatographisch im System Butanol/0.2 m Phosphatpuffer  $p_{\text{H}} 7.10$  an kleinen Cellulosepulversäulen,  $0.9 \times 20$  cm, analysiert. Die Menge des Reaktionsproduktes nahm vom zweiten Tage an nur noch wenig zu, der Gehalt an Dichinon XIII stieg vom zweiten bis zum sechsten Tage von etwa 20% auf rund 40%. Außerdem bildeten sich bereits vom ersten Tage an in geringer Menge noch zwei Nebenprodukte, die an der Säule noch langsamer wanderten als das Dichinon und ebenso gefärbt waren. Säuerte man das tiefbraune Reaktionsgemisch nach sechs Tagen mit dem gleichen Volumen verd. Schwefelsäure an, so erhielt man nach eintägiger Kristallisation bei 0° 2.74 g *Henrichsches Chinon*, das von 155 bis 159° unter Zers. schmolz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig heißem Eisessig erhielt man rotbraune Stäbchen, die 60 bis 70% Dichinon enthielten und zwischen 175 und 180° (Zers.) schmolzen. Chromatographisch ließ sich ferner zeigen, daß auch beim Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln (Äthanol/Wasser, Äthanol/Chloroform) der Gehalt an Dichinon XIII zunimmt und daß beim Trocknen i. Hochvak. über 120° bereits langsame Zersetzung eintritt.

HENRICHS durch Umkristallisieren gereinigte Präparate (Schmp. 185–187°) ergaben bei der Elementaranalyse zu niedrige Kohlenstoffwerte; erst nach dem Trocknen bei 140° paßte die Analyse auf den berechneten Kohlenstoffgehalt, was durch sehr fest anhaftendes Kristallwasser erklärt wurde. Nach den hier beschriebenen Versuchen dürften die unbefriedigenden Kohlenstoffwerte bei den früheren Analysen durch einen recht hohen Gehalt an Dichinon XIII verursacht worden sein, denn die chromatographisch gereinigten Chinone III und XIII lieferten nach dem Trocknen bei 100° i. Hochvak. befriedigende Analysen.

b) Reduzierende Acetylierung: Aus 122.1 mg rohem *Henrichsches Chinon* wurden durch katalytische Hydrierung (1.5 Moll. H<sub>2</sub>), anschließende Acetylierung und fraktionierte Kristallisation wie bei XIV b) 9.0 mg (4% d. Th.) *Leuko-pentaacetat XIV* vom Schmp. 148–154° und 56.2 mg (24% d. Th.) *Leuko-hexaacetat XV* vom Schmp. 199–202° erhalten, die in den Misch-Schmp. (151–153.5° und 194–200°) und in den IR-Spektren mit XIV und XV übereinstimmen.

c) Verteilungschromatographische Trennung: Eine Lösung von 3.0 g rohem *Henrichschen Chinon* in 36 ccm oberer Phase des Systems Butanol/0.2 *m* Phosphatpuffer  $p_H$  7.10 wurde an 3 Cellulosepulversäulen  $4 \times 22$  cm aufgetrennt, bis die schnell wandernde Zone des Monochinons III das untere Säulenende erreicht hatte. Dann wurden die Säulen herausgestoßen, zerschnitten und wie üblich aufgearbeitet. Aus der Zone des *Monochinons III* erhielt man 1.58 g als dunkelbraunen Lack, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Eisessig 200 mg orangebraune feine Nadelchen vom Schmp.  $130-131^\circ$  (Zers.) lieferte. Kristallisierte man aus Äthanol/Chloroform, so schmolz es bei  $140-142^\circ$  (Zers.). Aus der Zone des *Dichinons XIII* (0.94 g) erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform 75 mg reines XIII vom Schmp.  $206-207^\circ$  (Zers.). Gef. C 60.82 H 3.61.

Beide Präparate stimmten im Misch-Schmp. und in den IR-Spektren mit den durch TEUBER-Oxydation gewonnenen Präparaten überein. Die Mutterlaugen enthielten nach dem Chromatogramm neben den Chinonen nur Spuren uncharakteristischer Zersetzungsprodukte, die während der Trennung entstanden waren und die Kristallisation stark beeinträchtigten.

*3-Hydroxy-1-methyl-2-[4.6-dihydroxy-tolyl-(2)]-phenazin (XVI)*: Lösungen von 549 mg rohem III von der chromatographischen Trennung des Henrichschen Chinons in 2 ccm, und 230 mg *o-Phenylendiamin* in 1 ccm Eisessig wurden vereinigt (Farbvertiefung!), einige Sek. gekocht, i. Vak. auf die Hälfte eingengt und nach 24 Stdn. warm mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und getrocknet wurde und 306 mg dunkelrotes Pulver darstellte. Aus dem Filtrat erhielt man bei weiterem Wasserzusatz noch 209 mg dunkel rotbraune Flocken, die weniger rein waren. Die erste Fraktion gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 154.4 mg (22% d. Th.) kleine dunkelrote Kristalle, die beim langsamen Erwärmen um  $300^\circ$  schwarz wurden ohne zu schmelzen und sich beim Aufbringen auf den vorgeheizten Block bei  $298-300^\circ$  zu einer zähen Schmelze zersetzten. Zur Analyse wurde bei  $200^\circ$  i. Hochvak. getrocknet.

$C_{20}H_{16}N_2O_3$  (332.3) Ber. C 72.28 H 4.85 N 8.43 Gef. C 71.69 H 4.91 N 8.54

Aus der zweiten Fraktion, die nach dem Chromatogramm hauptsächlich aus XVI bestand, konnte kein kristallisiertes Produkt erhalten werden. Mit rohem III aus der TEUBER-Oxydation beträgt die Ausbeute 40% d. Th.

*3-Acetoxy-1-methyl-2-[4.6-diacetoxy-tolyl-(2)]-phenazin (XVIa)*: 85.6 mg XVI ergaben in 3 ccm Pyridin und 3 ccm *Acetanhydrid* nach 4 Stdn. bei  $20^\circ$  durch Abdampfen i. Vak. und zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Methanol 75.0 mg (64% d. Th.) hellgelbe große Kristalle, die bei  $160^\circ$  schmolzen, bei  $150^\circ$  wieder erstarrten und beim erneuten Erhitzen einen Schmp. von  $168^\circ$  zeigten. Zur Analyse wurde bei  $100^\circ$  i. Hochvak. getrocknet.

$C_{26}H_{22}N_2O_6$  (458.5) Ber. C 68.11 H 4.84 N 6.11  $COCH_3$  28.17  
Gef. C 67.66 H 4.94 N 6.22  $COCH_3$  25.48

*3,3'-Dihydroxy-1,1'-dimethyl-diphenazin-(2,2') (XVII)*: 425 mg rohes XIII aus der Mutterlauge der chromatographischen Trennung des Henrichschen Chinons ergaben mit 350 mg *o-Phenylendiamin* in 3 ccm Eisessig wie bei XVI nach 24 Stdn. 481 mg violettbraune Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 224 mg (35% d. Th.) hellbraune Plättchen lieferten, die in heißem absol. Äthanol und kaltem trockenem Pyridin gelb wurden. Aus der Eisessig-Mutterlauge wurden nach Zusatz von Wasser noch 226 mg erhalten, die nicht kristallisierten, obwohl sie chromatographisch nur geringe Mengen an Verunreinigungen erkennen ließen. Das reine Präparat färbte sich beim langsamen und schnellen Erhitzen von  $220$  bis  $230^\circ$  gelb (kein Gewichtsverlust!) und zersetzte sich um  $320^\circ$  unter Schwarzfärbung, ohne scharf zu schmelzen. Zur Analyse wurde bei  $200^\circ$  i. Hochvak. getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_4O_2$  (418.4) Ber. C 74.62 H 4.34 N 13.39 Gef. C 74.82 H 4.38 N 13.21

Das rohe Dichinon XIII aus der TEUBER-Oxydation lieferte das gleiche Phenazin-Derivat (Ausb. 50% d. Th.).

*3,3'-Diacetoxy-1,1'-dimethyl-diphenazin-(2,2')* (XVIIa): 81.5 mg XVII wurden in 4 ccm heißem Pyridin gelöst, die Lösung schnell gekühlt und vor der Kristallisation mit 4 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach 4 Stdn. wurde i. Vak. verdampft, der krist. Rückstand in wenig Benzol gelöst und die Lösung auf das zehnfache Vol. mit Cyclohexan verdünnt. Die ausgefallenen hellbraunen Flocken wurden abfiltriert und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. der Rückstand aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Ausb. 71.2 mg (73% d. Th.) hellgelbe kleine Kristalle vom Schmp. 221°. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{30}H_{22}N_4O_4$  (502.5) Ber. C 71.70 H 4.41 N 11.15  $COCH_3$  17.13  
Gef. C 71.33 H 4.68 N 11.17  $COCH_3$  14.18

Tab. 2.  $R_F$ -Werte\*) in Butanol/0.2 m Phosphatpuffer an Cellulosepulversäulen

	Chinone bei $p_H$ 7.10	Phenazin-Derivate bei $p_H$ 12.80	
Monochinon III	1.00	XVI	0.23
Dichinon XIII	0.14	XVII	1.00
Nebenkomponente 1	0.10	—	
Nebenkomponente 2	0.04	—	

\*) Bezogen auf die am schnellsten wandernde Substanz.

*6-Hydroxy-toluchinon* (XVIII): Eine Lösung von 0.70 g *Orcinhydrat* und 0.5 g Dikaliumhydrogenphosphat in 10 ccm Wasser wurde bei 0° mit einer Lösung von 2.80 g frisch bereitetem Kalium-nitrosodisulfonat und 0.5 g Dikaliumhydrogenphosphat in etwa 80 ccm Wasser versetzt. Die tiefrot gewordene Lösung wurde nach 5 Min. bei 0° mit verd. Schwefelsäure angesäuert und schnell fünfmal mit dem gleichen Vol. frisch gereinigtem Chloroform ausgeschüttelt. Die hellgelben Extrakte filtrierte man sofort durch eine 2 × 15-cm-Säule aus geglühtem Natriumsulfat und trocknete die vereinigten Lösungen noch 5 Stdn. mit dem gleichen Mittel, wobei sich die Lösungen auch im Dunkeln bräunlich färbten. Das Chloroform wurde bei höchstens + 10° i. Vak. verdampft und der krist. gelbliche Rückstand (230 mg) zur Entfernung brauner Zersetzungsprodukte mit 0.5 ccm trockenem Chloroform gewaschen. Anschließend kristallisierte man schnell aus möglichst wenig 40° warmem Chloroform um und erhielt 149 mg (22% d. Th.) tiefgelbe große Nadeln, die sich zwischen 117 und 127° zu einer braunschwarzen Schmelze zersetzten. Aus der Mutterlauge konnten nur weniger reine braungelbe Kristalle erhalten werden. Die Verbindung färbt sich, i. Hochvak. abgeschmolzen, langsam braun, reizt zum Niesen und besitzt typischen Chinongeruch. In trockenem Dioxan, Chloroform und Äther hält sich die gelbe Farbe der Lösung einige Tage, in Natriumhydrogencarbonat und verd. Lauge löst sich das Chinon tiefrot, in konz. Schwefelsäure olivbraun. In alkoholischer und wäBr. Lösung, besonders in Alkali, zersetzt es sich schnell. Zur Analyse wurde bei 20° 12 Stdn. i. Hochvak. über  $P_2O_5$  getrocknet.

$C_7H_6O_3$  (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.94 H 4.30

Bei der katalyt. Hydrierung über 51 mg 5% Palladium auf Bariumsulfat verbrauchten 13.75 mg in 4 ccm Dioxan in 5 Min. 2.51 ccm Wasserstoff (25°; 747 Torr). Mol.-Gew. gef. 136.

*3-Hydroxy-1-methyl-phenazin* (XIX): Eine Lösung von 20.0 mg XVIII in 0.5 ccm Eisessig wurde mit 20 mg *o-Phenylendiamin* geschüttelt. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten nach einigen Sek. gelbe feine Nadeln aus, die nach 1 Stde. abgesaugt wurden: 27.9 mg (92% d. Th.). Die Verbindung sublimiert ab 250° und zersetzt sich um 280°, beim Aufbringen auf den

vorgeheizten Block bei 290°. Sie läßt sich aus Äthanol umkristallisieren und wurde zur Analyse bei 145° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{13}H_{10}N_2O$  (210.2) Ber. C 74.27 H 4.79 N 13.33 Gef. C 74.12 H 4.70 N 13.15

3-Acetoxy-1-methyl-phenazin (XIX a): 85.3 mg XIX lieferten bei der Acetylierung in 2 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid wie bei XVI a nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 91.5 mg (89% d. Th.) hell elfenbeinfarbene verfilzte Nadeln vom Schmp. 149°, die zur Analyse bei 110° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.3) Ber. C 71.41 H 4.80 N 11.11  $COCH_3$  17.03  
Gef. C 71.14 H 4.62 N 11.05  $COCH_3$  18.96

Zerlegung des Monochinons III in die Antipoden: Kartoffelstärke wurde durch Schlämmen in Wasser von sehr feinen Bestandteilen befreit, 6 Stdn. mit Methanol im Soxhlet extrahiert, an der Luft getrocknet und gesiebt. Die Fraktion mit der Korngröße 0.05 bis 0.075 mm schlammte man mit 0.2 m Phosphatpuffer  $p_H$  7.0 in ein Chromatographierrohr (1.5 × 150 cm) und ließ den Puffer unter 150 Torr Überdruck abfließen, bis sich die Stärke 117 cm hoch abgesetzt hatte. Eine Lösung von 52 mg analysenreinem III in 1 ccm 0.2 m Phosphatpuffer  $p_H$  9.0 wurde auf die Säule gegeben und anschließend unter 120 Torr Überdruck mit dem Puffer von  $p_H$  7.0 chromatographiert, wobei man das Eluat alle 25 Min. in 3-ccm-Fractionen auffing. Jede Fraktion wurde mit 2 Tropfen 50-proz. Schwefelsäure angesäuert um die Beständigkeit des Chinons zu erhöhen und seine Lichtabsorption so kurzweilig zu verschieben, daß man den Drehwert bequem mit Natriumlicht bis zu einer Konzentration von 1.5 mg/ccm messen konnte. In jeder Fraktion wurde die Chinonkonzentration durch Kolorimetrie bei 370 m $\mu$  und der Drehwert an drei verschiedenen Tagen mit je 10 Ablesungen bestimmt.

In 14 Tagen hatten sich die Lösungen schwach getrübt, zeigten aber nach dem Filtrieren praktisch die gleichen Drehwerte.

Tab. 3. Meßwerte bei der Antipodentrennung

Fraktions-Nr.	Konz. mg/ccm	$\alpha \pm 0.01^\circ$	$[\alpha]_D^{20} \pm 10\%$
37	0.08	0.00°	
38	0.13	0.00°	
39	0.27	+0.04°	+148°
40	0.64	+0.10°	+156°
41	0.96	+0.15°	+156°
42	1.17	+0.18°	+154°
43	1.25	+0.15°	+120°
44	1.23	+0.09°	+73°
45	1.18	+0.01°	+9°
46	1.10	-0.05°	-45°
47	1.04	-0.10°	-96°
48	0.95	-0.12°	-126°
49	0.81	-0.11°	-148°
50	0.66	-0.10°	-151°
51	0.51	-0.07°	-137°
52	0.36	-0.06°	-166°
53	0.24	-0.04°	-167°
54	0.16	-0.02 bis -0.03°	-156°
55	0.09	0.00°	
56	0.05	0.00°	

Mittel  
+153°

Mittel  
-154°