

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 6

S. 1239—1482

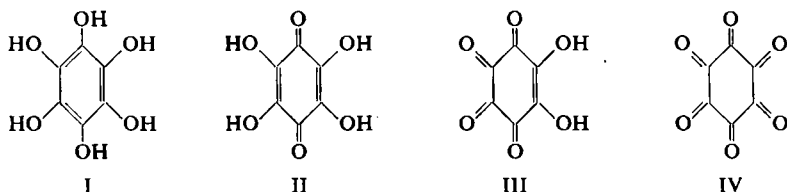
BERND EISTERT\*) und GUSTAV BOCK<sup>1)</sup>Einige Umsetzungen des Tetrahydroxy-*p*-benzoquinons

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
und der Universität des Saarlandes

(Eingegangen am 20. Januar 1959)

Tetrahydroxy-*p*-benzoquinon zeigt einige Eigenschaften, die es als „doppeltes *aci*-Redukton“ erscheinen lassen. So erleidet es „Diazo-Spaltung“ unter Bildung von Mesoxalsäure-bis-arylhydrazid. Diazomethan verwandelt es in den Tetramethyläther, der leicht, sogar durch den Ausgangsstoff, zum entspr. Hydrochinon reduziert wird. Es werden noch Acetyl- und Aminoderivate des Tetrahydroxy-*p*-benzoquinons und seines Dimethyläthers beschrieben sowie die UV- und IR-Spektren diskutiert.

Im Zuge einer Untersuchung über das Redox-System, das vom Hexahydroxybenzol (I) über das 2.3.5.6-Tetrahydroxybenzoquinon-(1.4) (II) und die Rhodizon-säure (III) zum Trichinoyl (IV) führt, ergaben sich einige Beobachtungen am Chinon II, über die hier berichtet wird, zumal da sie Ausgangspunkt der in der nachfolgenden Mitteilung<sup>2)</sup> beschriebenen Versuche waren.



Gemäß seiner üblichen Formel II kann man das Tetrahydroxybenzoquinon als ein doppeltes *aci*-Redukton auffassen: Sein Ring enthält zweimal die charakteristische Gruppe  $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$ . Tatsächlich läßt es sich leicht zu IV dehydrie-

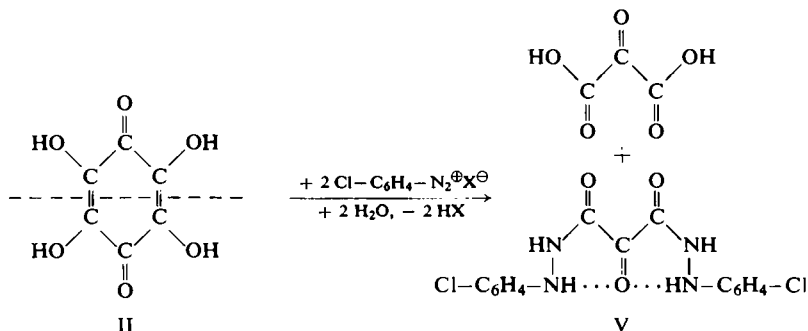
\*) Anschrift: Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Institut für Organische Chemie.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. G. BOCK, Techn. Hochschule Darmstadt 1958, ergänzt durch in Saarbrücken ausgeführte Versuche.

<sup>2)</sup> B. EISTERT und G. BOCK, Chem. Ber. 92, 1247 [1959], nachstehend.

ren<sup>3)</sup>; Jod, Brom<sup>4)</sup> und Tillmans-Reagenz werden, auch in saurer Lösung, momentan entfärbt<sup>5)</sup>.

II erleidet auch die für *aci*-Reduktone charakteristische „Diazo-Spaltung“<sup>6)</sup>: Wir erhielten, als wir auf die wäßrige Suspension von II *p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat einwirken ließen, ein kristallines Produkt, dessen Analyse auf das Mesoxal-säure-bis-[*p*-chlor-phenylhydrazid] (V) stimmte. Bemerkenswerterweise erfolgt die „Diazo-Spaltung“ hier „unsymmetrisch“ im Sinne des folgenden Schemas:



Die als zweites Spaltprodukt zu erwartende Mesoxalsäure konnte in den Mutterlaugen nicht nachgewiesen werden, ist also offenbar sekundär zersetzt worden.

Bei der Behandlung von II mit Diazomethan erhielten wir das Tetramethoxybenzochinon VIa, das u. W. bisher nur durch Umsetzen von 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxybenzochinon mit Natriummethylat hergestellt worden war<sup>7)</sup>. Allerdings mußte man dabei sowohl einen Unterschub an Diazomethan wie auch zu lange Einwirkung eines Überschusses davon vermeiden: war zu wenig vorhanden, so wurde der entstandene Tetramethyläther VIa durch noch vorhandenen Ausgangsstoff II zum Tetramethoxyhydrochinon reduziert; bei längerer Einwirkung überschüss. Diazomethans dagegen reagierte VIa weiter, wobei das 2.3.5.6-Tetramethoxy-1.1'-oxidol-1-methylcyclohexadien-(2.5)-on-(4) entstand. Darüber wird in der nachfolgenden Abhandlung<sup>2)</sup> berichtet.

Der Tetramethyläther VIa ließ sich auch mit anderen Reduktionsmitteln (Zinn(II)-chlorid) zum Tetramethoxyhydrochinon reduzieren, das mit Diazomethan das bekannte<sup>7)</sup> Hexamethoxybenzol gab.

Durch Erwärmen mit 40-proz. Kalilauge wurde VIa zum 2.5-Dihydroxy-3.6-dimethoxybenzochinon-(1.4) (VIb) verseift, einer braunroten Verbindung, deren Alkalisalze tiefviolett sind.

<sup>3)</sup> R. NIETZKI und TH. BENCKISER, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 507, 1837 [1885]; R. NIETZKI und F. KEHRMANN, ebenda 20, 3152 [1887].

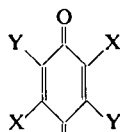
<sup>4)</sup> B. EISTERT und G. BOCK, Angew. Chem. 70, 595 [1958].

<sup>5)</sup> P. W. PREISLER, L. BARGER und F. S. HILL, J. Amer. chem. Soc. 69, 326 [1947]; s. a. G. SCHWARZENBACH und H. SUTER, Helv. chim. Acta 24, 617 [1941].

<sup>6)</sup> s. R. WEIDENHAGEN und R. WEGNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2010 [1939]; H. VON EULER und B. EISTERT, „Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1957, S. 13; B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 92, 130 [1959].

<sup>7)</sup> R. ROBINSON und C. VASEY, J. chem. Soc. [London] 1941, 660.

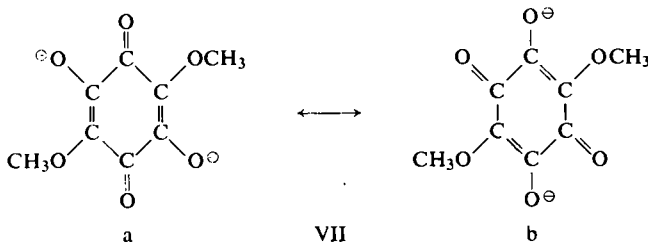
Für den bei der partiellen Verseifung des Tetramethyläthers VIa erhaltenen Dimethyläther wurde die „symmetrische“ Formel VIb gewählt, weil diese eine „doppelte



VI (a-h)

- a: X = OCH<sub>3</sub>, Y = OCH<sub>3</sub>  
 b: X = OCH<sub>3</sub>, Y = OH  
 c: X = OCH<sub>3</sub>, Y = NHCH<sub>3</sub>  
 d: X = OCH<sub>3</sub>, Y = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 e: X = OCH<sub>3</sub>, Y = NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 f: X = OH, Y = O-CO-CH<sub>3</sub>  
 g: X = O-CO-CH<sub>3</sub>, Y = O-CO-CH<sub>3</sub>  
 h: X = OCH<sub>3</sub>, Y = O-CO-CH<sub>3</sub>

(methoxy-)vinylenhomologe Carbonsäure“ symbolisiert, deren Anion *mesomer* gemäß VIIa ↔ VIIb und deshalb energieärmer als die isomere 2.6-Dihydroxy-Verbindung ist. Die Mesomerie VIIa ↔ VIIb erklärt auch die tiefe (violette) Farbe des Anions.



In analoger Weise erhielten wir aus dem Tetramethyläther VIa durch Umsetzen mit Methylamin, Dimethylamin bzw. Anilin die „doppelten (methoxy-)vinylenhomologen Carbonamide“ VIc, VI d bzw. VIe, die aus ähnlichen Mesomeriegründen tief farbig (blau bis grün) sind. Die nucleophile „Verdrängung“ zweier *p*-ständiger Methoxygruppen durch (substituierte) Aminogruppen findet ihre Parallele in bekannten Umsetzungen anderer tetrasubstituierter Benzochinone mit Aminen<sup>8)</sup>.

Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf das Tetrahydroxybenzochinon II entsteht zunächst das bereits bekannte Diacetylderivat VI f, für das wir einen höheren Schmp. (247°) fanden, als in der Literatur<sup>9)</sup> angegeben. Bei längerer Einwirkung des Acetylierungsgemisches erhielten wir das bisher unbekannte *Tetraacetyl*-Derivat VI g<sup>10)</sup>.

Letzteres ließ sich, als „doppeltes gemischtes Anhydrid“ der Essigsäure und der „(acetoxy-)vinylenhomologen Carbonsäure“ VI f, bereits mit verd. Natriumcarbonatlösung zum Diacetylderivat VI f verseifen. Dieses ergab bei der Behandlung mit Diazomethan das 2.5-Dimethoxy-3.6-diacetoxy-benzochinon VI h, das sich auch durch Acetylieren des Dimethyläthers VI b herstellen ließ.

Sowohl das freie Tetrahydroxy-benzochinon II<sup>4)</sup> wie auch sein Dimethyläther VI b und sein Diacetylderivat VI f lieferten bei der Behandlung mit Brom in Eisessig glatt

<sup>8)</sup> W. K. ANSLOW und H. RAISTRICK, J. chem. Soc. [London] 1939, 1446; S. PETERSEN, W. GAUSS und E. URBSCHAT, Angew. Chem. 67, 217 [1955]; A. MARXER, Helv. chim. Acta 40, 502 [1957].

<sup>9)</sup> R. NIETZKI und F. KEHRMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3150 [1887], gaben 205° an.

<sup>10)</sup> C. MAQUENNE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 104, 1719 [1887], beschreibt ein *Tetra-benzoyl*-Derivat von II, das keinen Schmp. besitzt.

und in guten Ausbeuten Trichinoyl (IV), das als Octahydrat isoliert wurde. Die Tetraderivate VIa und VIg blieben bei analoger Behandlung unverändert.

In der folgenden Tab. sind die Absorptionsmaxima der von uns dargestellten Benzochinon-Derivate wiedergegeben. Die Tab. ergänzt die kürzlich von W. FLAIG und J.-C.H. SALFELD<sup>11)</sup> mitgeteilten Daten.

UV-Absorptionsdaten von Benzochinon-(1.4)-Abkömmlingen

Benzochinon	Formel	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$	Solvens
Tetraacetoxy-	VIg	265	9 300	—	—	Methanol
Tetramethoxy-	VIa	298	15 130	410	300	Methanol
2.5-Bis-methylamino- 3.6-dimethoxy-	VIc	227	23 650	358	21 950	Methanol
2.5-Bis-dimethylamino- 3.6-dimethoxy-	VI d	235	21 750	405	17 200	Methanol
2.5-Dianilino- 3.6-dimethoxy-	VIe	273	25 100	400	13 500	Methanol
2.5-Dihydroxy- 3.6-diacetoxy-	VI f	291	16 480	467	187	Methanol
2.5-Dihydroxy- 3.6-dimethoxy-	VI b	300	15 720	422	225	Methanol
Tetrahydroxy-	II	310	(27 400)	?	?	„saurer“ Methanol
Tetrahydroxy-	II	310	(11 200) und	435 480	(5 550) (6 420)	„basisch.“ Methanol

Eine Zuordnung der Maxima zu bestimmten Chromophoren bzw. zu den Absorptionsbanden des unsubstituierten Benzochinons-(1.4) soll hier nicht versucht werden. Man sieht aber, daß die (violetten) Chinon-Derivate VI c—e, welche zwei substituierte Aminogruppen enthalten und als „doppelte (methoxy-)vinylhomologe Carbonamide“ aufzufassen sind, im langwelligen Bereich erheblich intensiver absorbieren als die stickstofffreien (gelben) Verbindungen VI a, f und g. Beim Tetraacetoxy-Derivat VI g fanden wir unter unseren Meßbedingungen nur *einen* ziemlich breiten und relativ niedrigen Absorptionsbereich mit dem Maximum 265 m $\mu$ ; nach einer (vermutlich sehr niedrigen) Absorption bei längeren Wellen wurde nicht gefahndet.

Die Extinktionswerte der Verbindungen VI a—h änderten sich während 1 Stde. nicht merklich; dagegen fielen die des freien Tetrahydroxy-benzochinons II ziemlich rasch ab, vermutlich infolge „Redox-Disproportionierung“ und weiterer Umwandlungen. Das UV-Spektrum der Lösung von II in „gewöhnlichem“ Methanol erwies sich als konzentrations- und  $p_H$ -abhängig, was bei seiner relativ hohen Acidität zu erwarten war<sup>12)</sup>. Die Tab. enthält deshalb nur die Absorptionsdaten in „saurer“, d. h. mit einer Spur Chlorwasserstoff versetztem Methanol, wobei die Dissoziation von II zurückgedrängt ist und undissoziiertes II vorliegt (hier fallen die Extinktionswerte so

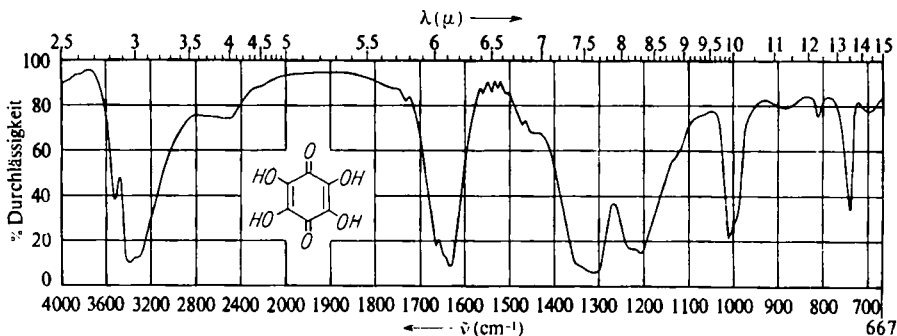
<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 618, 117 [1958].

<sup>12)</sup> Vgl. analoge Verhältnisse beim Dimedon und anderen relativ sauren Enolformen „trans-fixierter“  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. 87, 108 [1954].

rasch ab, daß wir die langwellige Bande nicht fassen konnten), sowie in „basischem“, d. h. mit einer Spur Natriummethylat versetztem Methanol, in welchem das Mono- oder vielleicht z. T. auch das Dianion vorliegt. Auch hier fallen die Extinktionswerte ab, wenn auch weniger rasch als in „saurem“ Methanol; wir haben deshalb die bei möglichst raschem Messen gefundenen Werte in Klammern gesetzt.

Das mesomere Anion von II absorbiert jedenfalls bei noch längeren Wellen als die „vinylenhomologen Carbonamide“ VI c–e.

Das 2.3.5.6-Tetrahydroxy-benzochinon-(1.4) (II) bildet bekanntlich blauschwarze Kristalle, die sich in den meisten OH-gruppenfreien Lösungsmitteln nicht, in Wasser oder Alkoholen dagegen mit gelber Farbe lösen. Mit Dioxan, Dimethylformamid und Nitrilen scheinen sich Einschlußverbindungen zu bilden; wir werden darauf später in anderem Zusammenhang zurückkommen. Man muß jedenfalls im Kristall von II eine stark mesomeriefähige, durch zwischenmolekulare H-Brücken bewirkte Assoziation annehmen. Damit steht das IR-Spektrum von festem II in Einklang (s. Abbild.).



IR-Spektrum von festem 2.3.5.6-Tetrahydroxy-benzochinon-(1.4) (II) im KBr-Preßling (2 mg/800 mg KBr)

Man sieht im Bereich der CO-Frequenzen eine in zwei Spitzen (bei 1667 und 1631/cm) aufgespaltene Bande. Die erste Spitze liegt ungefähr an der gleichen Stelle wie die der CO-Gruppen des unsubstituierten Benzochinons-(1.4), während die zweite auf eine durch H-Brückenbildung beanspruchte CO-Gruppe schließen läßt. Im Gebiet der OH-Frequenzen finden sich mehrere Absorptionsbereiche: Ein breiter, wenig gegliederter zwischen etwa 2700 und 2300/cm, wie er auch bei festen assoziierten Carbonsäuren auftritt<sup>13)</sup>, und eine kräftigere Bande mit Spitzen bei 3378 und 3283/cm, die freien oder nur schwach durch H-Brückenbildung beanspruchten OH-Gruppen zuschreiben ist. Ob eine weitere, kleinere Spitze bei 3484/cm ebenfalls einer (freien) OH-Frequenz zuzuordnen ist oder andere Ursachen hat, sei dahingestellt. CH-Frequenzen fehlen naturgemäß. Daß hier verschiedene OH-Frequenzen auftreten, beruht in erster Linie wohl darauf, daß die Einzelmolekel von II je CO-Gruppe zwei OH-Gruppen enthält, die in verschiedener Weise mit der CO-Gruppe

<sup>13)</sup> M. M. DAVIES und G. B. B. M. SUTHERLAND, J. chem. Physics 6, 755 [1938]; 8, 577 [1940]; A. N. BUSWELL, W. H. RODEBUSH und M. F. ROY, J. Amer. chem. Soc. 60, 2239 [1938]; feste Carbonsäuren: M. ST. C. FLETT, J. chem. Soc. [London] 1951, 966.

und miteinander assoziiert sein können; überdies halten wir es für möglich, daß durch das Pressen mit KBr teilweise Entassoziation erfolgt, wodurch sich auch das Auftreten von zwei CO-Frequenzen erklären würde.

Unsere Arbeiten werden durch Sachbeihilfen der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und die RESEARCH CORPORATION unterstützt; dafür sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt. Ferner danken wir der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rhein, insbesondere für Chemikalien.

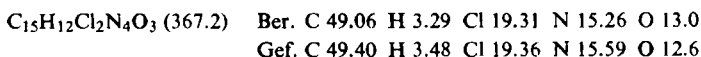
Das IR-Spektrum wurde mit unserem Beckman-IR-4-Gerät, die UV-Spektren wurden mit einem von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT leihweise überlassenen Beckman-DK-1-Gerät durch Frau J. MIQUET aufgenommen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.5.6-Tetrahydroxy-benzochinon-(1.4) (II) wurde in Anlehnung an die von R. KUHN, G. QUADBECK und E. RÖHN<sup>14)</sup> empfohlene Arbeitsweise, jedoch aus 50-proz. techn. Glyoxal-Lösung und wasserfreiem Natriumhydrogensulfit hergestellt, wobei auf die Isolierung der Hydrogensulfit-Verbindung des Glyoxals verzichtet wurde<sup>15)</sup>.

Zur Jod-Titration wurde eine gewogene Menge II in 0.1 n Essigsäure suspendiert und unter Durchleiten von N<sub>2</sub> mit einem Überschuß von 0.1 n J<sub>2</sub> versetzt. Sobald (nach 5 bis 10 Min.) alles II gelöst war, wurde mit 0.1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurücktitriert. 0.088, 0.0524 g II verbrauchten 20.25, 12.35 ccm 0.1 n J<sub>2</sub>, d. h. 2 Moll. J<sub>2</sub> je Mol. II.

„Diazo-Spaltung“: Die Suspension von 1 g II in 10 ccm Wasser wurde gekühlt, bis das Wasser gefroren war. Dann wurde die auf - 6° gekühlte Lösung von 2.8 g *p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat<sup>16)</sup> in wenig Wasser hinzugefügt und das Gemisch ca. 30 Min. unter gelegentlichem Umrühren bei einer Temperatur aufbewahrt, bei der es fast völlig geschmolzen war. Man fügte 10 ccm Methanol hinzu und ließ über Nacht bei 0° stehen, wobei sich ein bräunlicher Kristallbrei ausschied, der abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen wurde. Aus Methanol/Wasser (4:1) farblose Schüppchen vom Schmp. 265–266.5°, deren Zusammensetzung der des *Mesoxalsäure-bis-*p*-chlor-phenylhydrazids* (V) entspricht.



Das Produkt V reagierte nicht mit Phenylhydrazin.

Aus den methanolisch-wäßr. Mutterlaugen konnten durch Eindunsten i. Vak. bei Raumtemperatur nur harzige Rückstände erhalten werden, die mit Phenylhydrazin keine krist. Produkte lieferten.

2.3.5.6-Tetramethoxy-benzochinon-(1.4) (VIa): Zu äther. Diazomethan-Lösung (aus 50 g Nitrosomethylharnstoff und 500 ccm Äther) gab man unter Rühren portionsweise die Lösung von 8.5 g II in 150 ccm Methanol. Dabei begann bereits die Ausscheidung orangefarbener verfilzter Nadeln von VIa. Nach beendeter Zugabe wurde sofort abgesaugt und das Filtrat auf ca. 50 ccm eingengt. Gesamtausb. 8.5–9.5 g, Schmp. 135–136° (aus Methanol), Misch-Schmp. mit einem auf andere Weise<sup>7)</sup> hergestellten Präparat 135–136°.

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. **565**, 1 [1949].

<sup>15)</sup> B. EISTERT und G. BOCK, Angew. Chem. **70**, 595 [1958], im Zusammenhang mit der Herstellung krist. Rhodizonsäure.

<sup>16)</sup> A. v. BAEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 585 [1905].

Bei Verwendung geringerer Mengen Diazomethan war das Reaktionsprodukt durch mehr oder weniger große Mengen *Tetramethoxy-hydrochinon* (s. unten) verunreinigt; bei längerer Einwirkung eines Überschusses von Diazomethan entstand eine wenig beständige, stickstofffreie Verbindung vom Schmp. 62–63°, die als *2.3.5.6-Tetramethoxy-1.1'-oxido-1-methylcyclohexadien-(2.5)-on-(4)* erkannt wurde<sup>2)</sup>.

*2.3.5.6-Tetramethoxy-hydrochinon-(1.4)*: 1 g *VIa* wurde in die Lösung von 1 g Zinn(II)-chlorid in 5 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser eingetragen. Man erwärmte auf 50–60°, bis die Lösung farblos war, extrahierte zweimal mit je 30 ccm Äther und trocknete den Auszug über Natriumhydrogencarbonat. Nach dem Eindampfen hinterblieben 0.83 g des *Hydrochinons*. Farblose Nadeln, Schmp. 152° (aus Methanol).

$C_{10}H_{14}O_6$  (230.2) Ber. C 52.25 H 6.12 O 41.65 Gef. C 52.45 H 6.80 O 42.08

Durch Umsetzen mit äther. *Diazomethan*-Lösung entstand daraus das *Hexamethoxybenzol*, aus wäbr. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 81° (Lit.<sup>7)</sup>: 81°).

*2.5-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (VIb)*: 2 g *VIa* wurden mit 20 ccm 40-proz. Kalilauge 2 Min. auf 90° erwärmt. Aus der dunklen Lösung fielen beim Abkühlen 2.3 g eines tiefvioletten Kaliumsalzes aus, das abgesaugt und in halbkonz. Salzsäure zersetzt wurde. Man erhielt 1.8–2.0 g braunrote Blättchen vom Schmp. 237–238° (aus Methanol).

$C_8H_8O_6$  (200.1) Ber. C 48.01 H 4.03 Gef. C 47.99 H 4.27

*2.5-Bis-methylamino-3.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (VIc)*: 0.7 g *VIa* wurden mit 10 ccm 35-proz. wäbr. *Methylamin*-Lösung 2 Min. auf 70–80° erwärmt. Beim Abkühlen der grün gewordenen Lösung schieden sich 0.8 g dunkelgrüne, metallisch glänzende Nadeln ab, Schmp. 252–254° (aus Benzol).

$C_{10}H_{14}N_2O_4$  (226.2) Ber. C 53.09 H 6.24 N 12.38 O 28.29  
Gef. C 53.34 H 6.18 N 12.49 O 28.01

*2.5-Bis-dimethylamino-3.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (VI d)*: 1 g *VIa* wurde mit 1 g *Dimethylamin* in 10 ccm Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 1.1 g grüne Nadeln aus. Schmp. 151° (aus Methanol).

$C_{12}H_{18}N_2O_4$  (254.3) Ber. C 56.67 H 7.14 N 11.02 O 25.17  
Gef. C 56.34 H 7.39 N 11.05 O 25.06

*2.5-Dianilino-3.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (VIe)*: Aus 1 g *VIa* und 2 g *Anilin* in 30 ccm Methanol wie zuvor. Ausb. 1.5 g blauschwarze Kristalle, Schmp. 237–238° (aus Aceton).

$C_{20}H_{18}N_2O_4$  (350.4) Ber. C 68.59 H 5.18 N 7.97 O 18.26  
Gef. C 68.60 H 5.50 N 7.96 O 18.16

*2.5-Dihydroxy-3.6-diacetoxy-benzochinon (VI f)*

a) 3 g *VIa* wurden mit 2 g *Acetanhydrid* zu einem Brei verrührt. Nach Zugabe von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure trat unter Selbsterwärmung Lösung ein, worauf sich gelbe Kristalle abschieden, die nach Abkühlen und Verdünnen mit etwas Äther abgesaugt wurden. Ausb. 3.6 g, Schmp. 247–248° (aus Eisessig).

b) Das *Dinatriumsalz von II* wurde in *Acetylchlorid* suspendiert und einige Tage stehen gelassen. Das aus NaCl und *VI f* bestehende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Äther und dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 247–248°.

$C_{10}H_8O_8$  (256.2) Ber. C 46.88 H 3.15 Gef. C 46.93 H 3.19

2.3.5.6-Tetraacetoxy-benzochinon-(1.4) (VIg)

a) 7 g II wurden in 25 ccm *Acetanhydrid* unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit dem gleichen Vol. Äther verdünnt, wobei 7 g blaßgelbe, verfilzte Nadelchen ausfielen. Schmp. 172–173° (aus Methanol).

b) Das *Diacetylderivat VI f* wurde in *Isopropenylacetat* suspendiert und nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure erwärmt, bis eine klare gelbgrüne Lösung entstanden war. Beim Erkalten kristallisierte reines *Tetraacetylderivat VI g* aus. Schmp. und Misch-Schmp. 172–173°.

$C_{14}H_{12}O_{10}$  (340.2) Ber. C 49.42 H 3.55 O 47.03 Gef. C 49.57 H 3.84 O 46.43

Beim Erwärmen einer Suspension von VI g in 2 n  $Na_2CO_3$  entstand eine klare, rote Lösung, aus der man durch Ansäuern in guter Ausb. wieder das *Diacetylderivat VI f* erhielt. Schmp. und Misch-Schmp. 247–248°.

2.5-Dimethoxy-3.6-diacetoxy-benzochinon-(1.4) (VIh)

a) Zur äther. Suspension von 0.7 g *Diacetylderivat VI f* gab man eine aus 3 g Nitrosomethylharnstoff bereitete äther. *Diazomethan*-Lösung. Das Reaktionsprodukt kristallisierte alsbald in gelben Kristallen aus. Ausb. 0.5 g, Schmp. 168–169° (aus Aceton).

b) 0.5 g *Dimethylderivat VI b* wurden in 2 ccm *Acetanhydrid* suspendiert. Nach Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure erfolgte Selbsterwärmung. Aus der entstandenen Lösung schieden sich beim Abkühlen 0.6 g gelbe Kristalle ab; Schmp. und Misch-Schmp. 168–169° (aus Aceton).

$C_{12}H_{12}O_8$  (284.2) Ber. C 50.71 H 4.26 O 45.04 Gef. C 51.05 H 4.37 O 44.55

*Umsetzungen mit Brom:* Die Chinone wurden in Eisessig gelöst und bis zur bleibenden Braunfärbung mit Brom versetzt; dann wurden einige Tropfen Wasser hinzugefügt. Dabei erhielt man aus *Tetrahydroxy-benzochinon II<sup>4</sup>*, seinem *Dimethyläther VI b* und seinem *Diacetylderivat VI f* in nahezu quantitat. Ausb. *Trichinoyl-octahydrat* vom Schmp. 96°.

Die anderen hier beschriebenen Chinone verbrauchten kein Brom.