

BERND EISTERT und GUSTAV BOCK¹⁾

Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen
mit Diazoalkanen, II²⁾

**Die Umsetzung einiger substituierter *p*-Benzochinone
mit Diazomethan zu *p*-Epoxyethyl-cyclohexadienonen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 20. Januar 1959)

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chloranil entsteht das bereits von TH. ZINCKE auf anderem Wege hergestellte 2.3.5.6-Tetrachlor-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4). Analoge Epoxy-Verbindungen wurden auch aus Tetramethoxy- und Tetraacetoxy-benzochinon mit Diazomethan gewonnen. Die Konstitution der von G. B. MARINI-BETTÖLO und L. PAOLONI aus 2.6-Dimethoxy-benzochinon und Diazomethan hergestellten und als Ringerweiterungsprodukt aufgefaßten Verbindung wird im Sinne einer Epoxyd-Formel aufgeklärt. Es werden verschiedene charakteristische Umsetzungen mit den Epoxy-Verbindungen ausgeführt, die unter Aromatisierung verlaufen.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 2.3.5.6-Tetrahydroxy-benzochinon-(1.4) (Ia) erhielten wir³⁾ neben dessen Tetramethyläther Ib eine farblose, stickstofffreie, zersetzliche Verbindung vom Schmp. 62–63°. Die gleiche Verbindung entstand auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf fertiges *Tetramethoxy-benzochinon* Ib, und zwar besonders leicht bei Anwesenheit von etwas Methanol.

Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Reaktion zwischen substituierten *p*-Chinonen und Diazoalkanen eingehender zu studieren. Wir berichten hier über die ersten Ergebnisse.

Unsubstituiertes *p*-Benzochinon addiert Diazomethan unter Bildung von Pyrazolin-Derivaten⁴⁾. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Durochinon (Ic) erhielten L. T. SMITH und W. B. PINGS⁵⁾ Produkte, die sich vom Ausgangschinon durch den Mehrgehalt von 1 bzw. 2 CH₂N₂ unterschieden und die sie als Furodiazolderivate ansprachen. G. B. MARINI-BETTÖLO und L. PAOLONI⁶⁾ setzten 2.6-Dimethoxy-benzochinon (IV) mit äther. Diazomethan-Lösung um und erteilten dem von ihnen isolierten, vom Ausgangsstoff durch den Mehrgehalt von 1 CH₂ unterschiedenen Produkt die Formel V eines Cycloheptadien-(1.4)-dions-(3.7), wobei sie *Epoxyd*-Formeln vom Typus II ausdrücklich ablehnten. Kürzlich berichteten auch W. FLAIG und J.-CH. SALFELD⁷⁾ ohne nähere experimentelle Angaben und ohne Aufstellung von Formeln, daß sie bei der Einwirkung von Diazomethan auf verschiedene Hydroxy-

¹⁾ Aus der Dissertat. G. BOCK, Techn. Hochschule Darmstadt 1957, ergänzt durch in Saarbrücken ausgeführte Versuche.

²⁾ I. Mitteil.: B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **91**, 2710 [1958].

³⁾ B. EISTERT und G. BOCK, Chem. Ber. **92**, 1239 [1959], vorstehend.

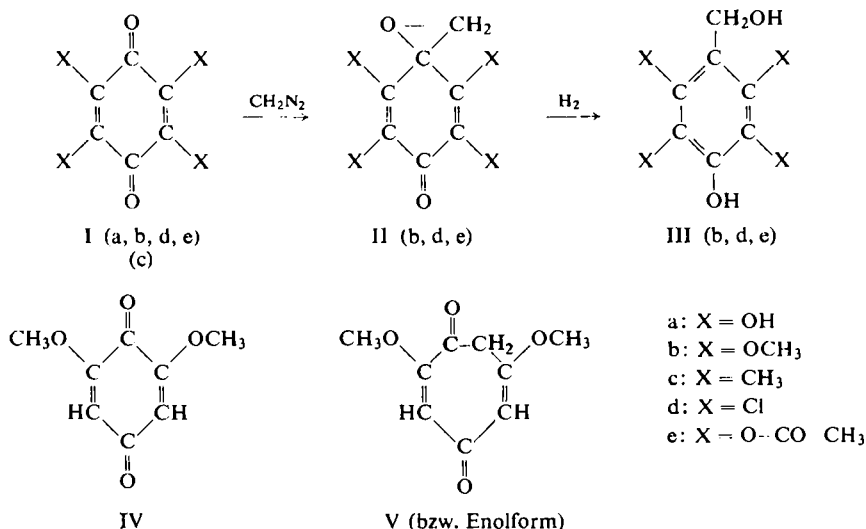
⁴⁾ H. VON PECHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 855 [1895]; **32**, 2292 [1899].

⁵⁾ J. org. Chemistry **2**, 95 [1938].

⁶⁾ Gazz. chim. ital. **84**, 327 [1954].

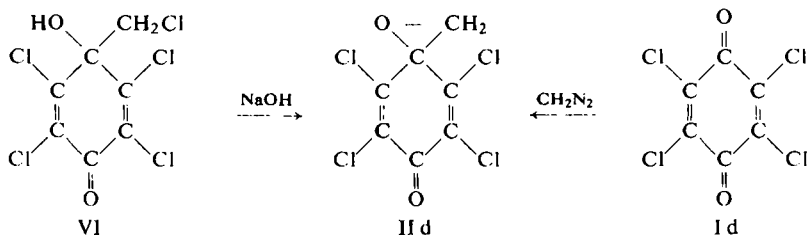
⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **618**, 136 [1958].

chinone (unter gleichzeitiger Methylierung der OH-Gruppen) in einigen Fällen CH_2N_2 -, in anderen CH_2 -Additionsprodukte erhalten hätten.



Nach unseren Erfahrungen an einer größeren Anzahl von *o*-Chinonen⁸⁾ war bei deren „Vinylen-Homologen“, den *p*-Chinonen, die Bildung von Epoxyden II nicht auszuschließen.

Verbindungen, denen die Formel II zuerteilt wurde, sind bereits seit mehr als 50 Jahren bekannt. So erhielten TH. ZINCKE und Mitarbb.⁹⁾ beim Behandeln des Chlormethyl-chinols VI mit Alkalihydroxyd das 2.3.5.6-Tetrachlor-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (II d). Falls den Einwirkungsprodukten von Diazomethan auf tetrasubstituierte Benzochinone die Epoxyd-Formel II zukommt, mußte das gleiche Produkt II d auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chloranil (Id) entstehen:



Der Versuch bestätigte dies: Wir erhielten, als wir Chloranil unter Zusatz von Methanol mit äther. CH_2N_2 -Lösung umsetzten, in guter Ausb. eine farblose Verbindung vom Schmp. 165–166°, die die für II d angegebenen⁹⁾ Eigenschaften besaß.

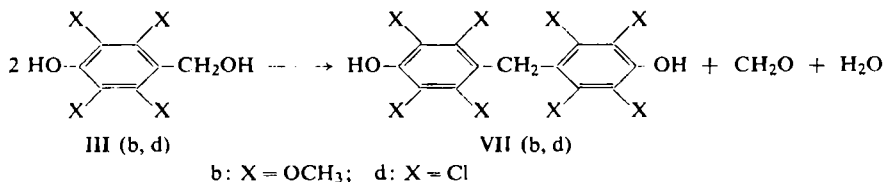
⁸⁾ B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 91, 2710 [1958], ferner unveröffentlichte Ergebnisse mit Thianaphthenchinon, Cycloheptandion-(1.2) u. a.

⁹⁾ TH. ZINCKE und K. WIEDERHOLD, Liebigs Ann. Chem. 343, 108 [1905]; TH. ZINCKE und A. BÖTTCHER, ebenda 349, 99 [1905].

So entstand bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Formaldehyd das 2.3.5.6-Tetrachlor-hydrochinon-(1.4) (neben etwas Chloranil). Wir fanden überdies, daß II d durch konz. Salpetersäure glatt zu Id oxydiert wird.

Bei der katalyt. Hydrierung nahm die Verbindung 1 Mol. Wasserstoff auf; dabei entstand unter Aromatisierung der bekannte⁹⁾ 2.3.5.6-Tetrachlor-4-hydroxy-benzylalkohol (III d), der sich zum Diacetylderivat⁹⁾ acetylieren ließ. Nur die Umsetzung von II d mit Acetylchlorid, über die TH. ZINCKE⁹⁾ nur unzulängliche Angaben machte, glückte uns trotz vieler Bemühungen nicht; gleichwohl besteht u. E. kein Zweifel an der Identität der auf den beiden obigen Wegen erhältlichen Produkte.

Als wir daraufhin unser aus Tetramethoxy-benzochinon (Ib) mit Diazomethan erhaltenes Produkt katalyt. hydrierten, erhielten wir unter Aufnahme von ebenfalls 1 Mol. Wasserstoff ein Öl, das sich nicht weiter reinigen ließ, weil es sich beim Destillieren zersetzte. Es ließ sich aber in ein krist. Dibenzoylderivat umwandeln, dessen Analyse auf das Dibenzoylderivat des 2.3.5.6-Tetramethoxy-4-hydroxy-benzylalkohols (III b) stimmte. Das ölige Hydrierungsprodukt, das demnach nur der freie Hydroxy-benzylalkohol III b sein konnte, wandelte sich bereits beim Verreiben mit konz. Salzsäure unter Formaldehydabspaltung in ein farbloses Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung des 4.4'-Dihydroxy-octamethoxy-diphenylmethans (VII b) um, das durch ein Diacetylderivat charakterisiert wurde. TH. ZINCKE⁹⁾ hatte eine analoge Umwandlung von III d zu VII d durch Behandeln mit Schwefelsäure erreicht.



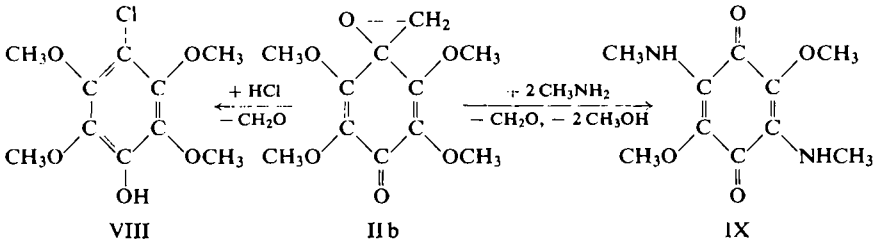
Demnach besteht völlige Parallelität im chemischen Verhalten der beiden Chinone Ib und Id gegen Diazomethan und im Verhalten der Hydrierungsprodukte der dabei entstehenden Epoxyde II b und II d.

Beim Behandeln des Epoxyds II b mit Chlorwasserstoff in Äther entstand unter Abspaltung von Formaldehyd (nachgewiesen als Methylen-bis-dimedon) das 4-Chlor-2.3.5.6-tetramethoxy-phenol (VIII), das durch sein Benzoylderivat charakterisiert wurde und über sein Kaliumsalz isoliert werden konnte. Als Nebenprodukt entstand ein rotes Öl oder Harz, aus dem durch Behandeln mit starker Kalilauge und Ansäuern des tiefvioletten Kaliumsalzes mit HCl eine scharlachrote Verbindung gewonnen wurde, deren Analysenwerte auf einen *Pyronin*-Farbstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_8$ schließen lassen. Wir haben sie zunächst nicht näher untersucht.

Auch bei der Behandlung mit wäßriger Salzsäure wurde aus II b Formaldehyd abgespalten. Aus den roten Reaktionsprodukten ließen sich geringe Mengen Ausgangschinon Ib und Chlorphenol VIII isolieren.

Beim Erwärmen von II b mit wäßriger Methylamin-Lösung erhielten wir unter Abspaltung der Methylolgruppe und Austausch von 2 CH_3O - durch CH_3NH -Gruppen das 2.5-Bis-methylamino-3.6-dimethoxy-benzochinon (IX)³⁾.

Bei der Einwirkung von äther. Diazomethan-Lösung auf das Tetraacetoxy-benzoquinon Ie³⁾ unter Methanolzusatz entstand ebenfalls eine farblose, um CH₂ reichere Verbindung. Die katalyt. Hydrierung, bei der 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurde, ergab ein unbeständiges Öl, das sich beim Destillieren zersetzte und bei den üblichen Acetylierungs- und Benzoylierungsversuchen keine krist. Produkte ergab. Als wir jedoch die Hydrierung in *Acetanhydrid* ausführten, erhielten wir glatt das krist. Diacetylderivat von IIIe, nämlich das 2.3.4.5.6-Pentaacetoxy-benzylacetat. Demnach war auch aus dem Chinon Ie mit Diazomethan ein Epoxyd, hier IIe, entstanden.



Das Epoxyd IIe erwies sich als recht resistent gegen konz. Salzsäure und äther. HCl-Lösung sowie gegen Acetyl- und Benzoylchlorid. Mit Benzoylchlorid/Pyridin entstanden dunkelfarbene amorphe Produkte. Beim Erwärmen mit methanol. Salzsäure wurden unter Formaldehydabspaltung ebenfalls nur Zersetzungsprodukte erhalten. Beim Versetzen einer Suspension von IIe in Acetanhydrid mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure bildete sich neben wenig Hexaacetoxy-benzol ein gelbes Kondensationsprodukt, das wir noch nicht näher untersucht haben.

Auf Grund der geschilderten Erfahrungen erschien es recht wahrscheinlich, daß auch das von G. B. MARINI-BETTÖLO und L. PAOLONI⁶⁾ bei der Einwirkung von äther. Diazomethan-Lösung auf 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (IV) erhaltene Produkt ein Epoxyd ist. Die Ausbeute ließ sich durch Zugabe von etwas Methanol zum Reaktionsgemisch wesentlich verbessern.

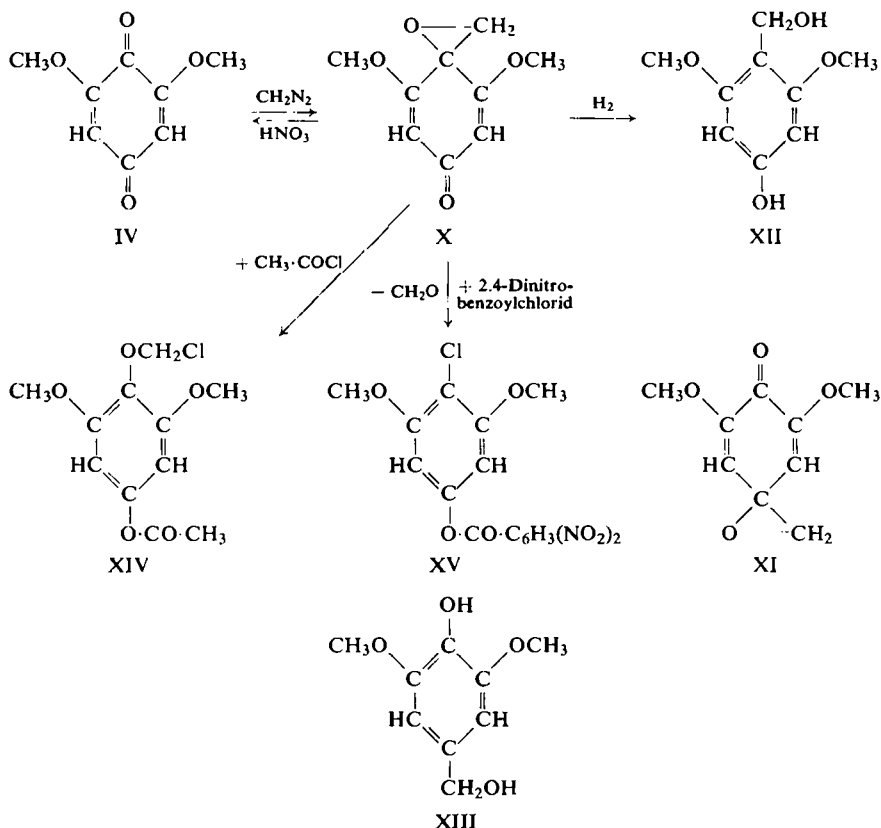
Das Produkt ergab bei der Behandlung mit Salpetersäure, ähnlich wie das TH. ZINCKESCHE Epoxyd II d, glatt wieder das Ausgangschinon, hier IV, zurück. Damit war bereits eine starke Stütze für eine analoge Epoxyd-Struktur erbracht; es war jedoch noch zwischen den beiden isomeren Formeln X und XI eine Entscheidung zu treffen. Diese ergab sich aus der Konstitution des Hydrierungsprodukts:

Bei der Hydrierung von XI mußte, wenn sie analog den Hydrierungen der anderen Epoxyde vom Typus II verlief, der bereits bekannte¹⁰⁾ Syringalkohol (XIII) entstehen, aus X dagegen der u. W. bisher unbekannte 4-Hydroxy-2.6-dimethoxybenzylalkohol (XII).

Da die katalyt. Hydrierung des aus IV und Diazomethan erhaltenen Produkts in *Eisessig* undefinierbare Stoffe ergibt⁶⁾, was wir bestätigen können, führten wir sie in *Aceton* aus. Dabei erhielten wir einheitlich farblose Kristalle, deren Zers.-P. (132°) nahezu gleich dem Schmp. des Syringalkohols (XIII) (135°)¹⁰⁾ war; der Misch-

¹⁰⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 453277 (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.); C. 1928 I, 2307.

Schmp. mit einem authent. Präparat¹¹⁾ zeigte jedoch erhebliche Depression. Auch die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind verschieden¹²⁾.



Das Hydrierungsprodukt muß demnach der mit dem Syringalkohol isomere 4-Hydroxy-2,6-dimethoxy-benzylalkohol (XII) sein. Damit steht die große Labilität der Verbindung, besonders gegen Säuren, aber auch gegen Wärme und Alkalien, in Einklang: Als *p*-Hydroxy-benzylalkohol mit freien *o*-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe erleidet XII leicht Selbstkondensation zu „Phenol-Formaldehyd-Harzen“ oder deren niederen „Vor-Kondensaten“. So konnten wir durch Erwärmen von XII mit Methanol ein (ebenfalls noch veränderliches) „Tri-Kondensat“ gewinnen, das aus 3 Moll. XII unter Abspaltung von 2 Moll. Wasser entstanden war.

Wegen der großen Empfindlichkeit von XII gelang es uns bisher nicht, es durch Methylieren mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat/Alkali in den bekannten¹³⁾

¹¹⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. K. FREUDENBERG (Heidelberg) auch an dieser Stelle herzlich für die freundliche Überlassung einer Probe Syringalkohol.

¹²⁾ Die dem Manuskript dieser Arbeit ursprünglich beigefügten IR-Spektren des Syringalkohols (XIII) und der isomeren Verbindung XII wurden auf Wunsch der Herausgeber dieser Ztschr. der DMS-Kartei übergeben.

¹³⁾ K. FREUDENBERG und A. KAMMÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **451**, 222 [1926].

2.4.6-Trimethoxy-benzylalkohol umzuwandeln. Gleichwohl zweifeln wir nicht an der Formel XII, aus der für das Epoxyd die Formel X folgt.

Während uns, wie erwähnt, die Anlagerung von Acetylchlorid an das ZINCKESCHE Epoxyd II d nicht gelingen wollte, erhielten wir aus X mit Acetylchlorid glatt ein Additionsprodukt, dem die Formel XIV des 4-Chlormethoxy-3.5-dimethoxy-phenylacetats zuzuschreiben ist. Mit 2.4-Dinitro-benzoylchlorid dagegen entstand, offenbar unter Formaldehydabspaltung, das 2.4-Dinitrobenzoyl-Derivat XV des 4-Chlor-3.5-dimethoxy-phenols.

Nachdem die *chemischen* Befunde u. E. eindeutig für die Epoxyd-Formel X des zuerst von G. B. MARINI-BETTÖLO und L. PAOLONI⁶⁾ erhaltenen Produkts sprechen und mit der von jenen Autoren vorzugsweise aus spektroskopischen Analogieschlüssen gefolgerten Siebenring-Formel V kaum vereinbar sein dürften¹⁴⁾, müssen die spektroskopischen Daten vom Standpunkt der Formel X aus diskutiert werden.

Die Tab. 1 enthält die UV-Daten aller von uns hergestellten Epoxyde vom Typus II und des Produkts X, verglichen mit denen des *Phorons*, das ja ebenfalls den Chromophor $C=C-CO-C=C$ enthält.

Die UV-Spektren aller vier Verbindungen zeigen eine ziemlich kräftige Bande im Gebiet zwischen 252 und 267 $m\mu$, also im gleichen Bereich wie das *Phoron*.

Tab. 1. UV-Absorptionsdaten verschiedener Epoxyde und des *Phorons* in Methanol

Verbindung	$\lambda_{\max}(m\mu)$	ϵ	$\lambda_{\max}(m\mu)$	ϵ
II d	267	16 250	—	—
II b	265.3	17 390	(320)	(2700) Schulter
II e	253	15 510	—	—
X	252	15 700	289	6800
Phoron	260	20 600	355	120

Bei II b wurde außer der kräftigen Bande bei 265.3 $m\mu$ noch eine Schulter im langwelligen Ast der Kurve gefunden, die vielleicht der niedrigen „Carbonyl“-Bande des *Phorons* entspricht, die hier infolge der Konjugation mit den Methoxygruppen höher, aber kürzerwellig ist. Dies trifft vielleicht auch für das längerwellige, relativ niedrige Maximum von X zu.

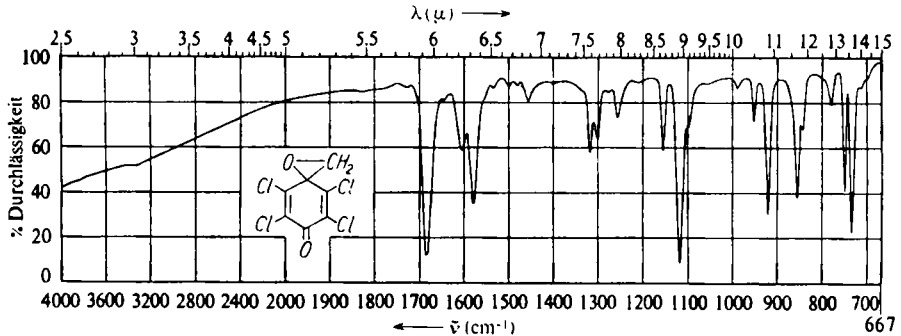
Besonderes Interesse verdienen die IR-Spektren der Epoxyde, da G. B. MARINI-BETTÖLO und L. PAOLONI⁶⁾ ihre Formel V mangels eindeutiger chemischer Argumente hauptsächlich durch Diskussion des IR-Spektrums im Vergleich mit dem des Tropens und des Chinons IV zu stützen versuchten¹⁵⁾.

Die Abbild. zeigt das im KBr-Preßling aufgenommene IR-Spektrum des aus Chloranil (I d) und Diazomethan hergestellten Epoxyds II d, dessen Konstitution ein-

¹⁴⁾ Auch R. B. JOHNS und A. W. JOHNSON, J. chem. Soc. [London] 1955, 309, äußerten Zweifel an der Richtigkeit der Formel V, weil die leichte Zersetzung unter Formaldehydentwicklung bei der Einwirkung von Salzsäure schwer mit einer Tropolonformel vereinbar ist.

¹⁵⁾ Die folgenden Absätze wurden am 7. 3. 1959 auf Wunsch der Herausgeber durch eine ausführlichere Diskussion der IR-Spektren ergänzt. Die IR-Spektren von II b und II e wurden der DMS-Kartei übergeben.

deutig feststeht. In der Tab. 2 sind die charakteristischen Banden dieser und analoger Verbindungen zusammengestellt.



IR-Spektrum des 2.3.5.6-Tetrachlor-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4) (II d) im KBr-Preßling (3 mg/800 mg KBr)

Tab. 2. IR-Absorptionsdaten verschiedener Epoxyde und des Phorons

Verbindung	Medium	Absorptionsbanden (cm ⁻¹)		
II d	KBr	1686	1595, 1577	1263, 925, 851
II b	Paraffin-Mull	1689	1642, 1613	1277, 958, 885
II e	KBr	1786	1661	1285, 926, 861
		1684		
X	KBr	1661	1621, 1603	1274, 917, 885
Phoron	Film	1676	1644, 1612	— — —

Die italienischen Autoren⁶⁾ schreiben von den drei Banden im Bereich zwischen 1603 und 1661/cm *zwei*, nämlich die bei 1621 und bei 1661/cm, den zwei verschiedenen CO-Gruppen, die dritte (bei 1603/cm) den beiden C=C-Gruppen ihrer Formel V zu. Nachdem wir auf Grund chemischer Umsetzungen die Formel V durch die Epoxyd-Formel X ersetzt haben, nach der die Verbindung nur *eine* CO-Gruppe enthält, kann nur *eine*, und zwar die mit der größten Wellenzahl, eine CO-Bande sein, während die beiden nächstfolgenden (im Falle von X bei 1621 und 1603/cm) einer aufgespaltenen CH=C-Frequenz zuzuschreiben sind. Es besteht hier also Analogie zum IR-Spektrum des Phorons¹⁶⁾.

Auch die Epoxyde II b und II d zeigen (s. Tab. 2) je eine als CO-Frequenz anzusprechende Bande und zwei C=C-Banden, die im Falle II d infolge der „Belastung“ durch die Chloratome niedrigere Wellenzahlen haben. Das Tetraacetoxo-Derivat II e hat außer der „Phoron“-CO-Bande erwartungsgemäß noch eine Ester-CO-Bande (bei 1786/cm), also recht weit nach höheren Wellenzahlen verschoben. Im Bereich der C=C-Frequenzen fanden wir hier nur eine relativ breite, ungegliederte Bande.

¹⁶⁾ Die gleiche Deutung der drei Banden des Phorons wurde von K. NOACK, Dissertat. Freiburg i. Brsg. 1958, vorgenommen, worauf uns Herr Kollege W. LÜTTKE freundlichst hinvies. P. SOUCHAI, F. TATIBOUËT und P. BARCHEWITZ, J. Physique Radium **15**, 533 [1954], erwähnen nur eine Bande bei 1618/cm, die sie als CO-Frequenz ansprechen.

Obwohl die Zuordnung von Epoxyd-Banden nicht ganz eindeutig ist¹⁷⁾, möchten wir, durch Hrn. Kollegen W. LÜTTKE, Freiburg i. Brsg., ermutigt, die drei in der letzten Spalte der Tab. 2 aufgeführten Banden der Epoxyd-Gruppe zuschreiben. Man sieht jedenfalls, daß diese drei Banden bei den vier Epoxyden an analogen Stellen des IR-Spektrums vorkommen.

Unsere Arbeiten wurden 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. Der eine von uns (G. B.) dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Forschungs-Stipendium, das ihm die Weiterarbeit ermöglicht, sowie Herrn Kollegen W. LÜTTKE, Freiburg i. Brsg., für anregende Diskussion. Unser Dank gebührt ferner der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rhein, für manche gute Hilfe, insbesondere für Chemikalien. — Die Analysen wurden größtenteils durch Herrn Dr. W. WALISCH und Frl. E. RIEDSCHY in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt, die Spektren durch Frau J. MIQUET mit unserem Beckman-IR-4- bzw. dem von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT leihweise überlassenen Beckman-DK-1-Gerät gemessen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.5.6-Tetrachlor-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (II d): Man trug 10 g feingepulvertes Chloranil unter Rühren in 100 ccm äther. Diazomethan-Lösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) ein. Nach Zusatz von 20 ccm Methanol erfolgte lebhaftes N₂-Entwicklung. Nach 30 Min. wurden die neu entstandenen blaßgelben Kristalle abgesaugt; beim Einengen des Filtrats auf ca. 20 ccm fielen weitere Mengen davon aus. Gesamtausb. 9.2 g. Aus Benzol unter Zusatz von Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 165–166° (Lit.⁹⁾: 165 bis 166°).

Bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bildeten sich unter Formaldehydabspaltung harzige Zersetzungsprodukte neben wenig Chloranil und Tetrachlorhydrochinon. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entstand in guter Ausb. Chloranil. Erhitzen mit frisch dest. Acetylchlorid im Rohr auf 100° ließ das Epoxyd unverändert.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-hydroxy-benzylalkohol (III d): 2.5 g des Epoxyds II d wurden in 10 ccm Methanol mit 0.02 g vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemperatur hydriert. Nach 4 Stdn. war ca. 1 Mol. H₂ aufgenommen. Beim Einengen der filtrierten Lösung hinterblieben 2.3 g farblose Kristalle, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 187–188° schmolzen (Lit.⁹⁾: 187–188°. Das durch Umsetzen mit Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure erhaltene Diacetylderivat schmolz, aus Ligroin umkristallisiert, bei 118–119° (Lit.⁹⁾: 120°).

2.3.5.6-Tetramethoxy-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (II b): 5 g reines *2.3.5.6-Tetramethoxy-benzochinon-(1.4)* (I b) wurden wie oben in äther. Diazomethan-Lösung eingeührt. Die nach Zusatz des Methanols einsetzende N₂-Entwicklung war nach ca. 3 Stdn. beendet. Die entstandene gelbe Lösung wurde von Polymethylen-Flocken abfiltriert und i. Vak. bei Raumtemperatur eingedunstet. Dabei erhielt man 5.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 62–64°, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt, sondern unmittelbar weiterverarbeitet wurden.

Wenn das Chinon I b nicht rein war, war das Reaktionsprodukt gelblich und schmierig. Es konnte dann auch durch Umkristallisieren aus viel Ligroin nicht völlig rein erhalten werden.

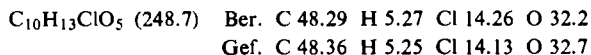
¹⁷⁾ S. L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution (übersetzt von W. BRÜGEL), Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 92ff.

Beim Aufbewahren, auch im zugeschmolzenen Röhrchen, zersetzten sich auch reinste Proben binnen weniger Stunden unter Braunfärbung zu dunklen Schmierern, so daß keine Elementaranalyse möglich war.

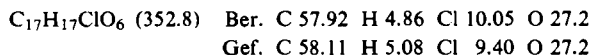
Beim Auftropfen halbkonz. Salzsäure entwickelte sich stürmisch *Formaldehyd* (nachgewiesen als Methylol-bis-dimedon, Schmp. 190°), und es entstanden rote harzige Massen, aus denen sich kleine Mengen *Chinon Ib* und *4-Chlor-2.3.5.6-tetramethoxy-phenol* (VIII) (Schmp. 89–91°) isolieren ließen. Letzteres erhielt man in größeren Mengen wie folgt:

2 g frisch hergestelltes, farbloses, i. Vak. von Lösungsmittelresten gut befreites *Epoxyd Iib* wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst, worauf man trockenen Chlorwasserstoff einleitete, bis keine Wärmeentwicklung mehr bemerkt wurde. Nach Verdampfen des Äthers i. Vak. hinterblieben 1.7 g eines Gemisches aus farblosen Kristallen und einem roten Öl. Zur Reinigung wurde entweder einige Male aus Petroläther unter Kohlezusatz umkristallisiert oder (besonders bei höherem Gehalt an rotem Öl) mit kleinen Mengen 30–40-proz. Kalilauge erwärmt, das in der Kälte ausfallende Kaliumphenolat abgesaugt und daraus mit 2*n* HCl wieder das Phenol freigesetzt, worauf es aus Petroläther umkristallisiert wurde.

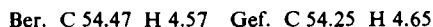
Das *4-Chlor-2.3.5.6-tetramethoxy-phenol* (VIII) bildet farblose, beständige Kristalle vom Schmp. 89–91°.



Das *Benzoylderivat*, in üblicher Weise aus 1 g VIII, 3 ccm Pyridin und 0.7 g Benzoylchlorid hergestellt, schmolz bei 107–108° (aus Petroläther).

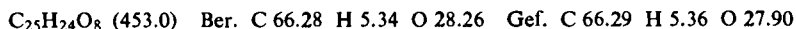


Aus den roten, öligen, in Petroläther unlöslichen Nebenprodukten der Einwirkung von äther. Chlorwasserstoff auf Iib wurde durch Erwärmen mit 50-proz. Kalilauge eine kleine Menge eines tiefvioletten Kaliumsalzes gewonnen, aus dem bei der Zugabe von Salzsäure eine scharlachrote, chlorhaltige Substanz vom Schmp. 263–265° (aus Benzol) ausfiel. Es handelt sich vielleicht um einen Pyronin-Farbstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_8$ (396.8):



2.5-Bis-methylamino-3.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (IX): 0.3 g Iib wurden mit 2 ccm 35-proz. wäbr. *Methylamin*-Lösung einige Min. auf 70–80° erwärmt, wobei sich sofort eine dunkle Lösung bildete. Aus ihr schieden sich beim Abkühlen 0.2 g bronzeschillernde Kriställchen aus, die aus Benzol umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus Ib und Methylamin hergestellten³⁾ Präparat 252–254°.

4-Hydroxy-2.3.5.6-tetramethoxy-benzylalkohol (IIIb): Die Lösung von 3 g des *Epoxyds Iib* in 30 ccm Methanol wurde nach Zugabe von 0.3 g vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemperatur hydriert. Nach 24 Stdn. war 1 Mol. H_2 aufgenommen. Nach Verdampfen des Methanols i. Vak. hinterblieb der *Hydroxy-benzylalkohol IIIb* als schwach gelbliches Öl, das sich wegen seiner Zersetzlichkeit weder destillieren noch analysieren ließ. Er wurde in sein *Dibenzoylderivat* umgewandelt, indem 0.4 g des frisch hergestellten Öls in 5 ccm Pyridin mit 0.5 g Benzoylchlorid 5 Min. zum Sieden erhitzt wurden. Ausb. 0.4 g, farblose Kristalle vom Schmp. 134–136° (aus Methanol).



4.4'-Dihydroxy-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-octamethoxy-diphenylmethan (VIIb): 1 g frisch hergestellter öliges *Hydroxy-benzylalkohol IIIb* wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure verrieben. Dabei erstarrte das Öl rasch. Durch Absaugen erhielt man 0.9 g farblose Kristalle

vom Schmp. 139–140.5° (aus Methanol). In der Mutterlauge wurde Formaldehyd (mit Dimecon) nachgewiesen.

$C_{21}H_{28}O_{10}$ (440.4) Ber. C 57.27 H 6.41 Gef. C 56.91 H 5.98

Kurzes Aufkochen von 0.3 g des Diphenylmethan-Derivats *VIIb* mit 1 ccm Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure liefert das *Diacetylderivat*, das nach Zugabe von etwas Äther zum Acetylierungsgemisch zunächst ölig ausfiel und nach Erstarren aus Cyclohexan umkristallisiert wurde. Ausb. 0.4 g, Schmp. 122–124°.

$C_{25}H_{32}O_{12}$ (524.5) Ber. C 57.24 H 6.15 Gef. C 56.86 H 5.96

2.3.5.6-Tetraacetoxy-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (*IIe*): 2 g *2.3.5.6-Tetraacetoxy-benzochinon-(1.4)* (*Ic*)³⁾ wurden unter Zusatz von 5 ccm Methanol in die äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) eingerührt, wobei sich das Chinon unter lebhafter N_2 -Entwicklung binnen 5 bis 7 Min. in ein farbloses Produkt umwandelte. Aus der Mutterlauge gewann man durch Eindunsten noch weitere kleine Mengen davon. Gesamtausb. 1.8 g, Schmp. 168–169° (aus Methanol).

$C_{15}H_{14}O_{10}$ (354.1) Ber. C 50.85 H 3.98 O 45.16 Gef. C 51.21 H 3.97 O 45.30

Erwärmen mit Acetyl- oder Benzoylchlorid oder Verreiben mit konz. Salzsäure sowie Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther ließen das Epoxyd *IIe* unverändert. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin entstanden intensiv gefärbte Harze. Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus Methanol und konz. Salzsäure entwickelte sich stürmisch Formaldehyd unter Bildung dunkelgefärbter Produkte.

Als man 0.5 g des Epoxyds *IIe* in 2 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 bis 3 Min. zum Sieden erhitzte, entstand eine gelbe Lösung, aus der nach Abkühlen und Zusatz von etwas Äther 0.4 g eines gelben Reaktionsprodukts ausfielen. Beim Umlösen aus Methanol hinterblieben kleine Mengen *Hexaacetoxy-benzol* (Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat¹⁸⁾ 205°), während aus dem Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 133–134° ausfielen. Gef. C 51.12 H 4.05 Mol.-Gew. (nach RAST) 375. Das Produkt wurde nicht näher untersucht.

4-Hydroxy-2.3.5.6-tetraacetoxy-benzylalkohol (*IIIe*) entstand als schwach gelbliches, sehr zersetzliches Öl, als 1 g des Epoxyds *IIe* in 10 ccm Methanol mit 0.2 g vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemp. 1 Stde. hydriert wurde (Aufnahme 90 ccm H_2). Bei Acetylierungs- und Benzoylierungsversuchen entstanden amorphe Zersetzungsprodukte. Da sich das Öl nicht reinigen ließ, wurde das Epoxyd unter acetylierenden Bedingungen hydriert, wobei unmittelbar das im folgenden beschriebene *Diacetylderivat* von *IIIe* entstand.

2.3.4.5.6-Pentaacetoxy-benzylacetat: 0.5 g Epoxyd *IIe* wurden in 5 ccm Acetanhydrid nach Zugabe von 0.01 g vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemp. hydriert, wobei binnen 1 Stde. 1 Mol. H_2 aufgenommen wurde. Das Hydriergemisch wurde 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, worauf man abkühlte, den Katalysator abtrennte und das Filtrat mit etwas Äther versetzte. Die ausfallenden Kristalle (0.6 g) schmolzen bei 162–163° (aus Methanol).

$C_{19}H_{20}O_{12}$ (440.3) Ber. C 51.81 H 4.59 Gef. C 52.16 H 4.93

2.6-Dimethoxy-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (*X*): Bessere Ausbeuten als bisher⁶⁾ erhält man, wenn man das Chinon *IV* in 100 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) einträgt und 20 ccm Methanol hinzufügt. Nach ca. 1 Stde. war die N_2 -Entwicklung beendet. Durch Absaugen wurden 3.2 g, beim Einengen des Fil-

¹⁸⁾ R. NIETZKI und TH. BENCKISER, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1836 [1885].

trats weitere 1.8 g blaßgelbe Kristalle erhalten, die durch Umkristallisieren aus Methanol oder Aceton farblos wurden; Schmp. 159°.

Beim Erwärmen mit halbkonz. Salpetersäure entstand in nahezu quantitativ. Ausb. wieder das *Chinon IV* (Schmp. und Misch-Schmp. 250°). Erwärmen mit konz. Salzsäure führte unter Formaldehydabspaltung zur Bildung harziger Produkte⁶⁾. Auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Epoxyds *X* entstand kein krist. Reaktionsprodukt.

Das Ausgangschinon *IV* wurde auch als einziges definiertes Reaktionsprodukt erhalten (Ausb. ca. 50 %), als das Epoxyd *X* einige Min. mit Anilin zum Sieden erhitzt und das abgekühlte Gemisch mit Äther versetzt wurde.

2.6-Dimethoxy-1-chlormethoxy-4-acetoxy-benzol (XIV): 1 g *Epoxyd X* wurde mit 2 ccm frisch dest. *Acetylchlorid* kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von 5 ccm Cyclohexan zum abgekühlten Gemisch fielen 1.1 g farblose Kristalle aus; Schmp. 99–101° (aus Methanol).

$C_{11}H_{13}ClO_5$ (260.6) Ber. C 50.75 H 5.04 Cl 13.62 Gef. C 50.92 H 4.91 Cl 13.56

4-Hydroxy-2.6-dimethoxy-benzylalkohol (XII): 3 g des *Epoxyds X* wurden in 20 ccm Aceton suspendiert und nach Zugabe von 0.03 g vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemperatur hydriert. Die H_2 -Aufnahme erfolgte rasch unter Wärmeentwicklung, wobei sich das Epoxyd völlig löste. Nach 1 Stde. war ca. 1 Mol. H_2 verbraucht. Aus der vom Katalysator befreiten Lösung kristallisierte ein farbloses Produkt aus, dessen Menge durch Zugabe von Petroläther vermehrt wurde. Ausb. 2.9 g, Zers.-P. 132° (aus Essigester), Misch-Schmp. mit Syringalkohol (XIII) 120–122°.

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.68 H 6.56 Gef. C 50.46 H 6.53

Behandlung von XII mit Alkali/Dimethylsulfat oder mit Diazomethan lieferte bisher nur ölige, nicht charakterisierbare Produkte; auch durch Behandeln mit Acetanhydrid oder mit Benzoylchlorid/Pyridin ließen sich keine definierten Derivate fassen.

Bei kurzem Aufkochen mit Methanol wurde neben nicht-krist. Zersetzungsprodukten ein „*Tri-Kondensat*“ (aus 3 Moll. XII unter Abspaltung von $2H_2O$) erhalten; Zers. P. 198–200° (aus Methanol).

$C_{27}H_{32}O_{10}$ (516.5) Ber. C 62.79 H 6.19 Gef. C 62.70 H 6.25

2.4-Dinitro-benzoylderivat des 4-Chlor-3.5-dimethoxy-phenols (XV): 0.5 g *X* wurden mit 0.5 g *2.4-Dinitro-benzoylchlorid* in 5 ccm wasserfreiem Benzol 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von kleinen Mengen Petroläther kristallisierten beim Abkühlen 0.3 g blaßgelbes Produkt aus, Schmp. 144–145° (aus Äthanol). Die Verbindung war chlorhaltig.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_8$ (382.7) Ber. C 47.09 H 2.90 N 7.32 Gef. C 47.25 H 3.36 N 7.26