

LEOPOLD HORNER, HANS-GEORG SCHMELZER¹⁾
und BETTY THOMPSON

Zur elektrophilen Substitution des Benzocyclobutens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
(Eingegangen am 8. März 1960)

Die Nitrogruppe tritt in 4- und 3-Stellung des Benzocyclobutens ein. Im letztgenannten Fall öffnet sich der Vierring zwischen 1, 7. Eine Ringsprengung an der gleichen Stelle wird bei der Einwirkung von Salzsäure auf 4-Acetamino-benzocyclobuten beobachtet. Ausgehend vom 4-Nitro-benzocyclobuten wurde über die Amino- und Hydroxyverbindung hinweg mit Frémy-Salz Benzocyclobuten-*o*-chinon-(3.4) dargestellt. Es werden einige Reaktionen mitgeteilt, die mit diesem Strukturvorschlag in Einklang stehen. Zur Erklärung des unsymmetrischen Spaltungsverlaufes wird die Elektronenaffinität des Aromaten im Übergangszustand verantwortlich gemacht.

Benzocyclobuten wurde erstmalig von M. P. CAVA und D. R. NAPIER²⁾ durch Hydrogenolyse des FINKELSTEINSCHEN³⁾ 1.2-Dibrom-benzocyclobutens bzw. der Dijodverbindung erhalten. A. P. TER BORG und A. F. BICKEL⁴⁾ gelangten durch Umsetzung von Cycloheptatrien mit Dichlorcarben zum 1-Chlor-benzocyclobuten, dessen Hydrogenolyse zum Benzocyclobuten führte. F. R. JENSEN und W. E. COLEMAN⁵⁾ konnten 1.2-Diphenyl-benzocyclobuten darstellen. Die gleichen Autoren⁶⁾ stellen einen möglichen Ablauf der Finkelstein-Reaktion zur Diskussion und isolieren *cis*- und *trans*-Dijod-benzocyclobuten. Sie halten das nach Finkelstein zugängliche 1.2-Dibrom-benzocyclobuten für das *trans*-Isomere.

M. P. CAVA und A. A. DEANA⁷⁾ zeigten kürzlich, daß Benzocyclobuten durch Pyrolyse von 1.3-Dihydro-isothionaphthen-2.2-dioxyd in guter Ausbeute entsteht. Das intermediär auftretende *o*-Chino-dimethan kann durch geeignete Philodiene abgefangen werden. M. P. CAVA und M. J. MITCHELL⁸⁾ haben durch Diensynthese auch die Existenz des monomeren Benzocyclobutadiens nachweisen können. Benzocyclobutadien dimerisiert in Abhängigkeit von der Art seiner Darstellung in verschiedener Weise^{2,9)}. Schließlich konnten CAVA und Mitarbb.¹⁰⁾ die Anschauungen von JENSEN und COLEMAN⁵⁾ über den Mechanismus der Finkelstein-Reaktion widerlegen und zeigen, daß die Umsetzung über das Dibrom-*o*-chinodimethan verläuft, dessen intermediäre Bildung durch Diensynthese nachgewiesen werden kann.

In unserem Arbeitskreis wurde im Laufe der letzten drei Jahre eine Reihe von Benzocyclobutenderivaten durch Photolyse von 2-Diazo-indanon-(1)-Derivaten dargestellt^{11,12,13)}. Auch CAVA und Mitarbb. haben sich dieser Methode mit Erfolg bedient^{14,15)}.

1) Auszug aus der geplanten Dissertation.

2) J. Amer. chem. Soc. **78**, 500 [1956]; **79**, 1701 [1957]; **80**, 2255 [1958].

3) Chem. Ber. **92**, XXXVII [1959].

4) Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 283.

5) J. Amer. chem. Soc. **80**, 6149 [1958].

6) J. org. Chemistry **23**, 869 [1958].

7) J. Amer. chem. Soc. **81**, 4266 [1959].

8) J. Amer. chem. Soc. **81**, 5409 [1959].

9) M. AVRAM, D. DINU und C. D. NENITZESCU, Chem. and Ind. **1959**, 257.

10) M. P. CAVA, A. A. DEANA und K. MUTH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6458 [1959].

11) Angew. Chem. **69**, 106 [1957].

12) L. HORNER, W. KIRMSE und K. MUTH, Chem. Ber. **91**, 430 [1958].

13) L. HORNER, K. MUTH und H.-G. SCHMELZER, Chem. Ber. **92**, 2953 [1959].

14) M. P. CAVA und R. L. LITTLE, Chem. and Ind. **1957**, 367.

15) M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958].

Die vorliegende Untersuchung hat die Darstellung kernsubstituierter Benzocyclobutenderivate zum Ziele. Es bieten sich zwei Wege an:

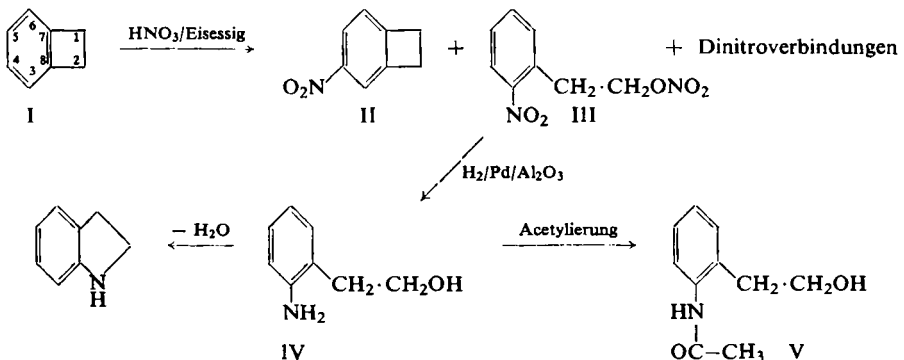
1. Ringschluß nach FINKELSTEIN mit substituierten $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylole und

2. die direkte Substitution des Benzocyclobutens. Substitutionsstudien führen aber nicht nur zu neuen abwandlungsfähigen Derivaten des Benzocyclobutens, sondern lassen vielleicht Rückschlüsse auf den Einfluß des anellierten Vierrings auf die Reaktivität des Benzocyclobutens zu. Am Beispiel des Biphenylens haben BAKER und Mitarbb.¹⁶⁾ entsprechende Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse mit theoretischen Voraussagen gut übereinstimmen.

Vor kurzem¹³⁾ wurde mit der Umsetzung von β -Chlor-propionylchlorid mit Benzocyclobuten gezeigt, daß die 4-Stellung im Benzolring des Benzocyclobutens bei elektrophilen Substitutionen begünstigt ist. Wie in einer späteren Arbeit beschrieben werden soll, erhält man mit Acetylchlorid ebenfalls ein Keton, das als Oxim gefaßt werden konnte. Das Studium weiterer Substitutionsreaktionen ist geplant.

Die Nitrierung des Benzocyclobutens (I) in Eisessig/Salpetersäure ergab ein Gemisch von Mono- und Dinitroverbindungen. Durch Wasserdampfdestillation ließen sich die Mononitroverbindungen von den „Dinitroverbindungen“ abtrennen, die im Rückstand blieben und noch nicht weiter untersucht wurden. Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum ließ sich das wasserdampf-flüchtige Gemisch in noch unreines 4-Nitro-benzocyclobuten (II) und β -[2-Nitro-phenyl]-äthylnitrat (III) auf-trennen. Auch III konnte noch nicht in reiner Form gefaßt werden; doch weist das IR-Spektrum die beiden charakteristischen Nitratbanden bei 1639 und 1285/cm auf.

Die Oxydation von II mit Kaliumpermanganat in natriumcarbonatalkalischer Lösung führte in guter Ausbeute zu *p*-Nitro-benzoessäure, diejenige von III zu *o*-Nitro-benzoessäure.



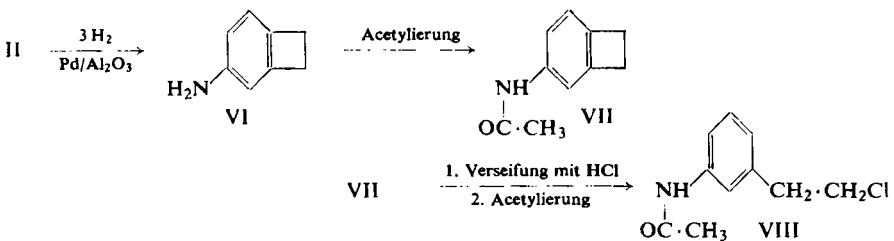
Katalytische Hydrierung von III und anschließende Acetylierung des Amins IV ergab den β -[2-Acetamino-phenyl]-äthylalkohol (V)¹⁷⁾. Das Amin IV ließ sich zum

¹⁶⁾ W. BAKER, M. P. V. BOARLAND und J. F. W. McOMIE, J. chem. Soc. [London] 1954, 1476; W. BAKER, J. W. BARTON und J. F. W. McOMIE, ebenda 1958, 2658, 2666; W. BAKER, J. F. W. McOMIE, D. R. PRESTON und V. ROGERS, ebenda 1960, 414.

¹⁷⁾ S. SABETAY, J. BLÉGER und Y. DE LESTRANGE, Bull. Soc. chim. France, Mém. 4, 49, 3 [1931].

Indolin cyclisieren¹⁸⁾, dessen Acetyl-, Benzolsulfonyl- und *p*-Toluolsulfonyl-Derivate mit authentischen Verbindungen keine Depression ergaben¹⁸⁾.

Die katalytische Hydrierung der Fraktion, welche als Hauptkomponente 4-Nitrobenzocyclobuten (II) enthielt, lieferte ein Amin (VI), das nach Acetylierung in guter Ausbeute das einheitliche 4-Acetamino-benzocyclobuten (VII) ergab. Bei dem Versuch, die Acetylgruppe mit Salzsäure abzuspalten, entstand immer ein Amin, dessen Acetylderivat von VII verschieden war. Analyse und Spektrum sprechen dafür, daß sich unter den Hydrolysebedingungen der Vierring in der *p*-Stellung zum Substituenten geöffnet hat und nach Acetylierung 3-[β -Chlor-äthyl]-acetanilid (VIII) entstanden war. Die Struktur eines 2- bzw. 4-[β -Chlor-äthyl]-acetanilids war durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen auszuschließen.



Eine einfache und recht wirksame Reinigung desamins VI erlaubte die Schwerlöslichkeit des neutralen Sulfats. Bei der reduktiven Desaminierung von 4-Aminobenzocyclobuten entstand ein Kohlenwasserstoff, der im Siedepunkt, Brechungsindex, IR-Spektrum und gaschromatographischen Verhalten mit Benzocyclobuten identisch war.

Nachdem bewiesen war, daß bei der Nitrierung und Hydrierung der Vierring erhalten bleibt, wurde 4-Amino-benzocyclobuten diazotiert und zum 4-Hydroxybenzocyclobuten (IX) verkocht. Umsetzung mit Frémy-Salz nach TEUBER¹⁹⁾ führte in sehr schlechter Ausbeute zu einem stabilen *o*-Chinon (X), dessen IR-Spektrum eine große Ähnlichkeit mit Hydrinden-*o*-chinon-(5.6)¹⁹⁾ zeigt. Erwartungsgemäß lieferte das *o*-Chinon mit *o*-Phenylendiamin das Phenazin XI und mit Benzolsulfinsäure ein Sulfon XII. Die große Stabilität des *o*-Chinons ist mit der Struktur eines Benzocyclobuten-*o*-chinons-(4.5) nicht vereinbar, das in Analogie zur entsprechenden Indanverbindung labil sein sollte. Auch die geringe Ausbeute spricht dafür, daß es sich um das isomere Benzocyclobuten-*o*-chinon-(3.4) (X) handelt. Mit dieser Auffassung steht in Einklang, daß mit 4.5-Dimethyl-pyrogallol ein Benzotropolonderivat XIII gebildet wird, dessen Bildung nur dann verständlich ist, wenn im *o*-Chinon eine Doppelbindung unbesetzt ist²⁰⁾. Die Beweiskraft dieses Versuches wird allerdings durch den Mehrgehalt des Benzotropolonderivates um eine Molekel Wasser gemindert. Es ist nicht auszuschließen, daß unter den an sich sehr milden Konden-

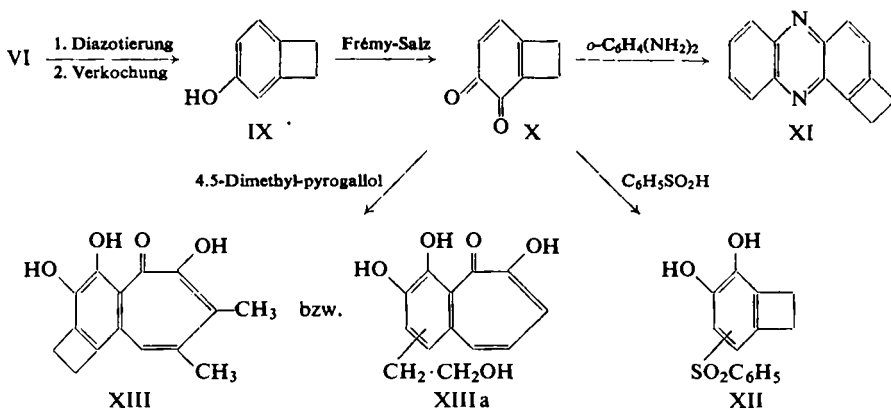
¹⁸⁾ G. M. BENNETT und MOSTAFA MAHMOUD HAFEZ, J. chem. Soc. [London] **1941**, 287.

¹⁹⁾ H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 802 [1955]. Die IR-Spektren sind zu finden bei: W. OTTING und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 828 [1955].

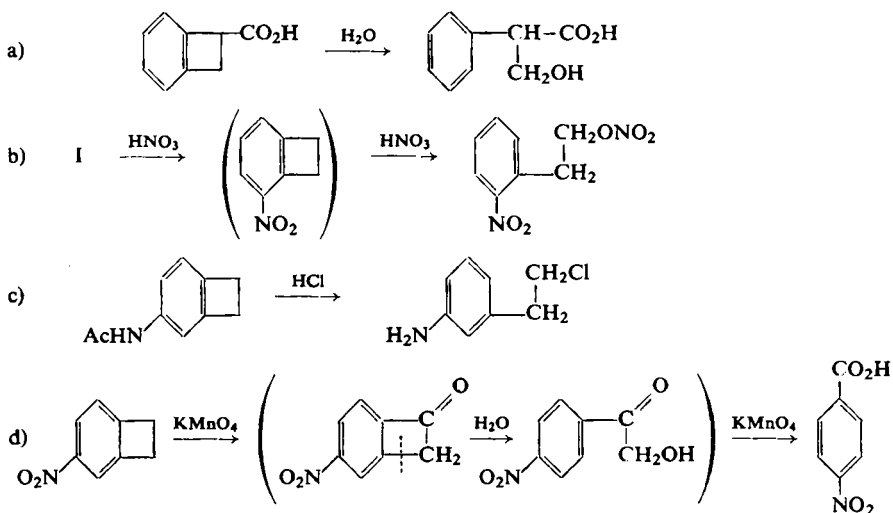
²⁰⁾ L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 743 [1959].

sationsbedingungen der Vierring unter Aufnahme von Wasser aufgesprungen ist (XIIIa). Eine Entscheidung zwischen XIII und XIIIa konnte wegen der geringen Substanzmengen noch nicht erbracht werden.

Auch beim Sulfon XII konnte die Verknüpfungsstelle aus Substanzmangel nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Die Analyse stimmt recht gut für XII, der unscharfe Schmelzpunkt läßt es jedoch möglich erscheinen, daß, wie in der *o*-Chinonchemie bekannt, gleichzeitig eine 1.4- und 1.6-Addition eingetreten ist.



Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen sollen zu einem späteren Zeitpunkt im Zusammenhang diskutiert werden.



Wie bereits oben angedeutet, sollen uns die Substitutionsstudien einen Zugang zum Verständnis der „Reaktivität“ des Benzocyclobutens eröffnen, also Einblick vermitteln, ob die sicher im Vierring vorhandene „Spannung“ einen Einfluß auf den Substitutionsverlauf ausübt. Ein erstes Beispiel für die Labilität des Vierringes haben

wir vor zwei Jahren in der Überführung der Benzocyclobuten-carbonsäure-(1) in Atropasäure (a) gefunden¹²⁾. In der vorliegenden Untersuchung haben wir drei weitere Beispiele (b)–(d) der Vierringsprengung unter Eintritt polarer Reaktionspartner kennengelernt.

Gemeinsame Merkmale dieser Umsetzungen sind:

1. Der Vierring wird immer unsymmetrisch geöffnet, so daß der aliphatische Verband der C-Atome erhalten bleibt.

2. Das Proton sucht in allen Fällen den aromatischen Kern auf. Dies bedeutet, daß die Elektronenaffinität des Aromaten überwiegt.

3. Es wird immer jene C–C-Bindung solvolysiert, die, vom Kern her beurteilt, die höchste Elektronendichte hat, in den Beispielen (b) und (c) die 1,7-Bindungen.

Der Oxydationsverlauf von 4-Nitro-benzocyclobuten wird nur dann verständlich, wenn man primär die Oxydation der zur Nitrogruppe *p*-ständigen Methylengruppe zur Carbonylgruppe und anschließende Solvolyse annimmt. Das Studium der Einwirkung von Basen auf Benzocyclobutenon-(1) kann die Richtigkeit dieser Annahme beweisen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: „Ringspannung“ ist das Ergebnis des Zusammenwirkens von Winkel- und Abstandsveränderungen. Sie führt in den Beispielen (a)–(d) unter Mitwirkung von Kationen oder Anionen im Übergangszustand zur Verschiebung der bindenden Elektronenpaare zwischen den C-Atomen 1,7 oder 2,8 in Richtung auf den Aromaten. In weiteren Beispielen soll geprüft werden, ob diese Arbeitshypothese zutrifft.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die gewährte Unterstützung. B. Thompson dankt für ein FULBRIGHT-STIPENDIUM, H.-G. Schmelzer für ein Stipendium aus der Dr. KARL-MERCK-STIFTUNG.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Nitrierung von Benzocyclobuten*²¹⁾: 15 g (0.144 Mol) *Benzocyclobuten* (1)²⁾ läßt man einem Nitriergemisch aus 60 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.5) und 30 ccm *Eisessig* unter kräftigem Rühren in einem solchen Tempo zutropfen, daß bei äußerer Kühlung mit Eis/Wasser die Temperatur zwischen 20 und 25° liegt. Nach beendeter Nitrierung wird das Reaktionsgemisch in 1.5 l Wasser gegossen. Das Gemisch der Nitroverbindungen scheidet sich dabei als gelbbraunes, milchiges Öl am Boden des Gefäßes ab. Es wird in Äther aufgenommen, der tiefgelbe Ätherauszug nacheinander mit Wasser, 1 *n* NaOH und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherauszug hinterläßt nach dem Abdampfen 26–28 g eines gelborange gefärbten Öls. Eine grobe Trennung in Mono- und Dinitroverbindungen kann durch eine Wasserdampfdestillation erzielt werden. Nachdem 8 l Destillat übergegangen sind, wird abgebrochen. Im Rückstand bleiben 9–11 g an „Dinitroverbindungen“ zurück. Die wasserdampfächtigen Anteile werden in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Es bleiben 12–14 g eines gelben, nach Nitrobenzol riechenden Öls zurück. Die Mononitroverbindungen lassen sich durch Destillation bei 0.05 Torr ohne wesentliche Zersetzung in zwei Fraktionen auftrennen. Die erste Fraktion wird

²¹⁾ In Anlehnung an die Nitrierung des *o*-Xylols von A. W. CROSSLEY und N. RENOUF, J. chem. Soc. [London] **95**, 202 [1909].

in den Siedegrenzen von 60–85° und die zweite Fraktion im Bereich zwischen 85–105° in Mengen von jeweils 5–6 g aufgefangen. Der Brechungsindex der Frakt. 1 liegt zwischen 1.5760 und 1.5800. Das gelbe, deutlich nach Nitrobenzol riechende Öl erstarrt bei 17–18°. Eine Probe mit n_D^{20} : 1.5800 ergibt folgende Analysenwerte für 4-Nitro-benzocyclobuten (II):

$C_8H_7NO_2$ (149.2) Ber. C 64.43 H 4.73 N 9.39 Gef. C 63.57 H 4.93 N 9.44

Der Brechungsindex der Frakt. 2 liegt zwischen 1.5460 und 1.5500. Sie besteht im wesentlichen aus β -[2-Nitro-phenyl]-äthylnitrat (III).

Die Ausbeute an II (Frakt. 1) beträgt 23–28%, diejenige von III (Frakt. 2) 16–20% d. Th.

β -[2-Acetamino-phenyl]-äthylalkohol (V): 1 g III (Frakt. 2 der Mononitroverbindungen) wird, wie beim 4-Nitro-benzocyclobuten beschrieben (s. unten), hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die methanol. Lösung mit der berechneten Menge 2 n H_2SO_4 versetzt und das Methanol abdestilliert. Das als Salz gelöste Amin IV wird mit Acetanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Dem Rückstand des Reaktionsgemisches werden in einem Heißextraktor mit Benzol ca. 900 mg eines rotbraunen Rohproduktes entzogen. V schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol mit etwas Aktivkohle bei 101–102° (Lit.¹⁷): 103–103.5°).

Cyclisierung von IV zu Indolin: Aus 1.5 g V wird durch saure Verseifung das Amin IV¹⁸) zurückgewonnen und nach l. c.¹⁸) mit *p*-Toluolsulfochlorid zu Indolin cyclisiert. Es werden 0.37 g Indolin neben 0.46 g seines *p*-Tosylderivats erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 98–99°¹⁸). Das freie Indolin wurde in das Acetylderivat, Schmp. 103° (Lit.¹⁸): 105°), und in das Benzolsulfamid, Schmp. 131° (Lit.¹⁸): 133°), übergeführt.

Oxydation von 4-Nitro-benzocyclobuten (II): 1 g II (Frakt. 1) wird zu der siedend heißen Lösung von 1 g Natriumcarbonat in 150 ccm Wasser gegeben und unter kräftigem Schütteln 8 g Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen eingetragen. Dann wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und sinngemäß aufgearbeitet. In 70-proz. Ausbeute kann *p*-Nitro-benzoesäure isoliert werden.

Oxydation von β -[2-Nitro-phenyl]-äthylnitrat(III): 1 g III (Frakt. 2) wird wie oben mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die Aufarbeitung führt in 70-proz. Ausbeute zu *o*-Nitro-benzoesäure.

4-Amino-benzocyclobuten (VI) und 4-Acetamino-benzocyclobuten (VII): Einer Suspension von 1 g 5-proz. Palladiumkatalysator auf Aluminiumoxyd in 50 ccm Methanol läßt man die Lösung von 5 g II in 100 ccm Methanol so zutropfen, daß die Temperatur der stark exotherm verlaufenden Hydrierung nicht zu hoch ansteigt. Die Wasserstoffaufnahme übersteigt je nach Reinheit der Nitroverbindung den theoret. Wert um 5–10%. Nach beendeter Hydrierung wird das Filtrat vom Katalysator mit der für ein saures Salz berechneten Menge 2 n H_2SO_4 versetzt. Nach dem Abdestillieren des Methanols auf dem Wasserbad bleibt eine orange gefärbte Lösung zurück, aus der sich beim Abkühlen ein dicker Kristallbrei von neutralem 4-Amino-benzocyclobuten-sulfat abscheidet. Die Kristalle werden abgesaugt, rasch mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die farblosen Nadeln zersetzen sich bei 207–208°. Ausb. 2.4 g (43% d. Th.).

$C_{16}H_{18}N_2 \cdot H_2SO_4$ (336.4) Ber. C 57.12 H 5.99 N 8.33 Gef. C 57.08 H 5.89 N 9.02

Die wäßrige Lösung des Sulfats liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat in praktisch quantitativer Ausbeute 4-Acetamino-benzocyclobuten (VII) vom Schmp. 141–142°. Zur Analyse wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

$C_{10}H_{11}NO$ (161.2) Ber. C 74.50 H 6.88 N 8.69 Gef. C 73.57 H 6.98 N 8.62

Dem Filtrat des neutralen Aminsulfats können nach dem Abdestillieren von Methanol und Zugabe von Alkali mit Äther noch 0.9–1 g an VI als hellbraunes Öl entzogen werden. Dieses ist weitgehend frei von β -[2-Amino-phenyl]-äthylalkohol (IV), der in der wäßrigen

Phase verbleibt. Unter der Annahme, daß das Ausgangsmaterial aus reinem 4-Nitro-benzocyclobuten (II) bestand, beträgt die Gesamtausbeute an 4-Amino-benzocyclobuten (VI) 65—58% d. Th.

Verseifung von 4-Acetamino-benzocyclobuten (VII) zu 3-[β -Chlor-äthyl]-acetanilid (VIII): 2.8 g VII werden mit 40 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird alkalisch gemacht und das ölige Amin in Äther aufgenommen. Ausb. 2.4 g (ber. 2.07 g). Die Acetylierung desamins führt zu VIII vom Schmp. 84—85°.

$C_{10}H_{12}ClNO$ (197.7) Ber. C 60.76 H 6.12 Cl 17.94 N 7.09
Gef. C 61.07 H 6.13 Cl 17.81 N 7.22

Reduktive Desaminierung²²⁾ von 4-Amino-benzocyclobuten (VI): Diazotiert man 1.5 g VI und reduziert dann in Abänderung der Vorschrift von N. KORNBLUM²²⁾ für *o*-Toluidin mit der 40fachen molaren Menge einer 50-proz. wäßrigen Natriumhypophosphitlösung, so ist der erhaltene Kohlenwasserstoff in allen Eigenschaften mit *Benzocyclobuten* identisch.

4-Hydroxy-benzocyclobuten (IX): 2.6 g VI werden mit der noch warmen Lösung von 10 ccm konz. Schwefelsäure in 40 ccm Wasser versetzt. Die homogene, orangerote Lösung wird auf 0—5° abgekühlt und in der üblichen Weise diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf 40—50° erwärmt. Das rohe IX scheidet sich in tiefschwarzen, harzigen Tröpfchen ab. Das Phenol wird mit Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat (1 l) durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther entzogen. Nach sinngemäßer Aufarbeitung erhält man 1.2—1.5 g eines hellbraunen Öls. Dieses ist genügend rein für die Weiterverarbeitung zum *o*-Chinon. Ausb. ca. 50% d. Th.

4-Hydroxy-benzocyclobuten-p-nitrobenzoat: 200 mg rohes IX werden in der üblichen Weise mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird in 50 ccm Wasser gegossen und die braunen Kristalle abgesaugt. Diese werden mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an rohem *p*-Nitrobenzoat beträgt ca. 80% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 117—118°.

$C_{15}H_{11}NO_4$ (269.2) Ber. C 66.91 H 4.12 N 5.20 Gef. C 66.58 H 4.24 N 5.31

Benzocyclobuten-o-chinon-(3.4) (X): Der Lösung von 1 g rohem IX in 40 ccm Aceton wird die auf 5° abgekühlte Lösung von 6.25 g Frémy-Salz in 350 ccm Wasser und 80 ccm $m/6$ KH_2PO_4 -Puffer in kleinen Anteilen und in kurzen Abständen zugefügt. Das Reaktionsgemisch bleibt $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° stehen und wird dann viermal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der rotbraune Rückstand, in welchem sich das *o*-Chinon in ziegelroten Kristallen abgeschieden hat, wird mit wenig kaltem Äther digeriert, dann rasch abgesaugt und mit wenig kaltem Äther nachgewaschen. Die Ausbeute an X beträgt 120—130 mg (11—12% d. Th., bezogen auf ein reines Ausgangsprodukt). Eine kleine Menge an *o*-Chinon kann nachträglich durch Tiefkühlung der eingeeengten Mutterlauge gewonnen werden. Die ziegelroten Nadeln zersetzen sich bei 139—140°, nach vorherigem Anheizen des Heizbades auf diese Temperatur.

$C_8H_6O_2$ (134.1) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.39 H 4.70

1.2-Äthylen-phenazin (XI)²³⁾: Die Lösung von 50 mg X und 45 mg *o*-Phenylendiamin in 1—2 ccm Chloroform wird mit einem Tropfen Eisessig versetzt und 24 Stdn. sich selbst überlassen. Die schmutzig grünbraune Lösung wird mit Chloroform auf 50 ccm aufgefüllt und nacheinander zweimal mit 1 *n* HCl, Wasser, 1 *n* NaOH und zweimal mit Wasser aus-

²²⁾ Org. Reactions II, 262—340 [1944].

²³⁾ L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 [1955].

geschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung wird auf 5 ccm eingeeengt und dann durch eine Säule mit neutralem Aluminiumoxyd von 5 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser geschickt. Am oberen Rand der Säule bildet sich ein roter Ring aus, der nur sehr langsam wandert. Darunter befindet sich eine breite, verwaschene, gelbe Zone, die mit 300 ccm Chloroform vollständig eluiert werden kann. Die Chloroformlösung wird auf 50 ccm eingeeengt und der Rest des Lösungsmittels langsam verdunsten gelassen. Dabei scheidet sich *X* in gelben Kristallen vom Schmp. 223–224° ab. Ausb. 44 mg (57% d. Th.).

$C_{14}H_{10}N_2$ (206.2) Ber. C 81.53 H 4.89 Gef. C 82.01 H 5.21

*Sulfon XII*²³⁾: Eine Suspension von 30 mg *X* in wenig Äther wird mit der theoret. Menge frisch gefällter *Benzolsulfinsäure* versetzt. Das *o*-Chinon geht sofort in Lösung. Aus der farblosen Reaktionslösung scheidet sich schon beim Einengen das beigefarbene Sulfon in sehr kleinen Kristallen ab. Man dampft zur Trockene ein, saugt den Rückstand ab und wäscht mit wenig kaltem Äther nach. Die Ausbeute an rohem *Sulfon XII* ist nahezu quantitativ. Das Rohprodukt beginnt bei 180° zu erweichen und sich langsam zu zersetzen. Die Umkristallisation aus Methanol/Wasser ist sehr verlustreich. Das so erhaltene Produkt schmilzt unter gelinder Zersetzung und Braunfärbung im Bereich von 185–195°; es gibt eine grüne Enolreaktion.

$C_{14}H_{12}O_4S$ (276.3) Ber. C 60.86 H 4.38 S 11.60 Gef. C 60.56 H 4.40 S 11.57

*Benzotropolonderivat XIII bzw. XIIIa*²⁰⁾: Die Lösung von 29 mg *X* und 17 mg 4.5-*Dimethyl-pyrogallol* (Mol.-Verhältnis 2:1) in 3 ccm Dioxan wird mit der vierfachen Menge Wasser und etwas Natriumcarbonatlösung versetzt. Unter CO_2 -Entwicklung scheidet sich eine orangefarbene Substanz ab. Aus Dioxan/Wasser erhält man orangerote, sehr kleine Kristalle vom Schmp. 195–208° (Zers.). Bei 200° in ein Heizbad gebracht, tritt spontane Zersetzung ein. Ausb. 13 mg (43% d. Th.). Die Verbindung gibt eine grüne Enolreaktion.

$C_{13}H_{14}O_4 \cdot H_2O$ (276.3) Ber. C 65.21 H 5.84 Gef. C 65.09 H 5.75