

## LEOPOLD HORNER und WALTER DÜRCKHEIMER

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XX<sup>1)</sup>Über den Einfluß von Substituenten auf die Polarität der Carbonylgruppen in *o*-Benzochinonen

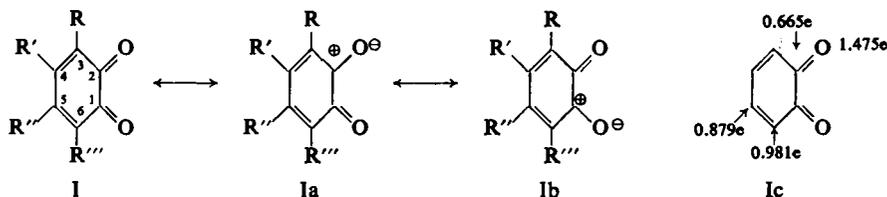
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. Oktober 1961)

10 mono- bzw. di-substituierte *o*-Benzochinone werden mit Tosylhydrazid in *o*-Chinondiazide übergeführt. Nach reduktivem Austausch der Diazogruppe wird aus dem Verhältnis der isomeren Phenole die Beteiligung der Carbonylgruppen im *o*-Chinon an der Umsetzung ermittelt. Dabei findet man: a) *o*-Benzochinone mit 4- bzw. 5-ständigen Substituenten ( $R = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ) reagieren bevorzugt an der mit dem Substituenten nicht konjugierten Carbonylgruppe. b) Bei 3- bzw. 6-subst. *o*-Benzochinonen wird die mesomere und induktive Substituentenwirkung durch sterische Wechselbeziehungen überspielt. Es reagiert überwiegend oder ausschließlich die zum 3- bzw. 6-ständigen Substituenten *m*-stehende Carbonylgruppe.

In früheren Mitteilungen<sup>2-4)</sup> dieser Reihe haben wir die Orientierung der Anlagerung von Verbindungen des Typs HX ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{OCH}_3$ ) an einige *o*-Benzochinone und *o*-Chinone des 6,7-*o*-Benzotropolons untersucht. Da man aus der Kenntnis der Menge und Struktur der Reaktionsprodukte allein keinen verbindlichen Schluß auf den Reaktionsmechanismus ziehen kann, sind für diesen Additionstyp kinetische Messungen in Aussicht genommen. Bei den vorliegenden Versuchen greift der Reaktionspartner (Tosylhydrazid) unmittelbar an den Carbonylgruppen an. Aus dem Isomerenverhältnis kann hier ein Rückschluß auf die Polarität der Carbonylgruppen gezogen werden.

Die hohen Dipolmomente der *o*-Chinone (*o*-Benzochinon 3.1 D<sup>5)</sup>, 4-*tert*-Butyl- und 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon 5.8 D<sup>6)</sup> und Phenanthrenchinon-(9.10) 5.6 D<sup>7)</sup>) zeigen, daß polare Grenzstrukturen am Grundzustand merklich beteiligt sind ( $I \leftrightarrow I_a \leftrightarrow I_b$ ). Auch die nach der Molecular-Orbital-Methode<sup>7)</sup> berechneten relativen  $\pi$ -Elektronendichten stimmen mit dieser Auffassung gut überein.



1) XIX. Mitteil.: L. HORNER, K. H. WEBER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 94, 2881 [1961].

2) L. HORNER und S. GÖWECKE, Chem. Ber. 94, 1267 [1961].

3) L. HORNER, S. GÖWECKE und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 94, 1276 [1961].

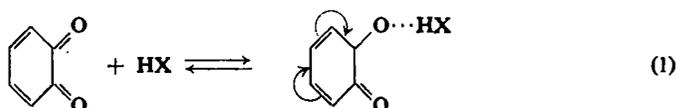
4) L. HORNER und S. GÖWECKE, Chem. Ber. 94, 1291 [1961].

5) S. NAGAKURA und A. KUBUBOYAMA, J. Amer. chem. Soc. 76, 1003 [1954].

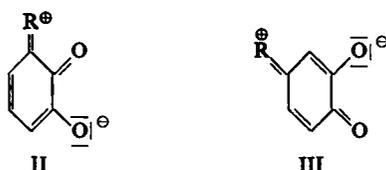
6) Messung von Herrn Prof. Dr. G. KLAGES, Mainz, nach der optischen Methode.

7) C. C. CALDWELL und R. J. W. LEFÈVRE, J. chem. Soc. [London] 1939, 1614.

An den elektrophilen Kohlenstoffatomen 1 und 2 laufen nucleophile Additionen bevorzugt ab. Wie Ic zeigt, sind die Carbonylsauerstoffatome die Orte höchster Elektronendichte. Dort werden sich Protonen leicht addieren und die Molekel im Sinne der Gleichung (1) vorpolarisieren:



Jeder mit einer Carbonylgruppe durch Konjugation verbundene Elektronendonator sollte durch Mesomerie den elektropositiven Charakter der Kohlenstoffatome 1 bzw. 2 vermindern und die Elektronendichte am Sauerstoff erhöhen. Diese Wechselwirkungen bringen die mesomeren Grenzformeln II für ein in 3-Stellung und III für ein in 4-Stellung substituiertes *o*-Benzochinon zum Ausdruck:



Die Reaktivität der mit R in Mesomeriebeziehung stehenden Carbonylgruppe ist dadurch gegenüber nucleophilen Reagentien vermindert, gegenüber elektrophilen Agentien erhöht. Die Substituenten R und R'' stehen mit der Carbonylgruppe 1, R' und R''' mit Carbonylgruppe 2 in Konjugation. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Substituenten tritt eine Überlagerung der Substituenteneinflüsse auf.

Der induktive Effekt eines Substituenten wirkt sich in den Nachbarstellungen 3 und 6 stärker auf die Carbonylgruppen aus als in den entfernteren Stellungen 4 und 5. Er ist, kenntlich an der Erhöhung des Redoxpotentials, nur bei stark elektronegativen Substituenten wie z. B. Halogen zu erwarten.

Bei einem in 3- oder 6-Stellung stehenden elektronegativen Substituenten (z. B. Chlor) sollte der mesomere Effekt die zum Substituenten entfernter stehende Carbonylgruppe in ihrem elektrophilen Potential schwächen, die nachbarständige Carbonylgruppe durch induktive Wechselwirkung positivieren. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß der Einfluß sterischer Faktoren die polaren Effekte überwiegt. Schon relativ kleine Atome oder Atomgruppierungen können den nucleophilen Angriff auf die nachbarständige Carbonylgruppe deutlich erschweren bzw. verhindern.

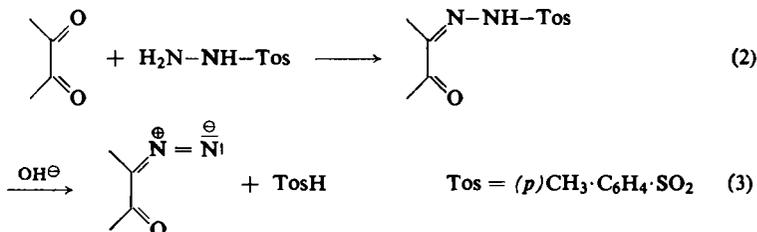
Bei 4- und 5-ständigen Substituenten üben beide Effekte eine entgegengesetzte Wirkung aus; der stärkere von beiden bestimmt dann den Reaktionsverlauf.

Eine tiefgreifende Veränderung im Reaktionscharakter der Carbonylgruppen wird auch dann beobachtet, wenn, wie beim *o*-Hydroxy-*o*-benzochinon, ein Substituent mit der Fähigkeit zur H-Verbrückung in 3- oder 6-Stellung steht (vgl. hierzu die Rolle des *o*-Hydroxy-*o*-benzochinons bei der Purpurogallin-Bildung)<sup>1)</sup>.

Zur Prüfung dieser Überlegungen wurde eine Reihe mono- und disubstituierter *o*-Benzochinone mit Tosylhydrazid umgesetzt, das selektiv an den Carbonylgruppen angreift; es spricht auf Grund seiner schwachen Basizität noch auf geringe Unterschiede in der Polarität der Carbonylgruppen an und führt durch rasche Folgereaktionen zu isolierbaren Verbindungen.

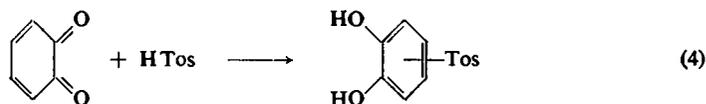
Auf die Umsetzung von Tosylhydrazid mit Carbonylverbindungen, erstmalig beschrieben von W. BORSCHÉ und R. FRANK<sup>8)</sup>, gründet sich ein leistungsfähiges Verfahren von P. M. CAVA, R. L. LITTLE und R. D. NAPIER<sup>9)</sup> zum Aufbau von Diazoketonen aus  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen. Phenanthrenchinondiazide konnten auf diesem Wege in guter Ausbeute erhalten werden. O. SÜS, H. STEPPAN und R. DIETRICH<sup>10)</sup> übertrugen diese Reaktionen auf andere hochkondensierte *o*-Chinone und W. RIED und R. DIETRICH<sup>11)</sup> berichteten kürzlich über zwei weitere Umsetzungen in der *o*-Benzochinonreihe.

Der nucleophilen Addition der Base an eine Carbonylgruppe unter Bildung des Tosylhydrazons (2) folgt die basenkatalysierte Abspaltung von *p*-Toluolsulfonat unter Bildung der  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindung (3).



Im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Diketonen kann die Hydrazonzwischenstufe bei Chinonen ohne Zugabe von etwas Salzsäure<sup>11)</sup> nicht gefaßt werden. Sie zerfällt spontan in Chinondiazid und freie Sulfinsäure (3).

Die Überführung ein- oder zweifach substituierter *o*-Benzochinone mit Tosylhydrazid in *o*-Chinondiazide war zunächst wegen deren Wärme- und Lichtempfindlichkeit recht schwierig. Ihre Isolierung und quantitative Bestimmung wurde zusätzlich durch die Bildung von Dihydroxy-diphenylsulfon-Derivaten (bis zu 50%) aus der sich rasch abspaltenden *p*-Toluolsulfinsäure und nicht umgesetztem *o*-Chinon erschwert (4).



Nach O. HINSBERG und A. HIMMELSCHN<sup>12)</sup> reagieren chinoide Systeme außerordentlich rasch mit Sulfinsäure, so daß auch sehr labile Chinone damit abgefangen werden können<sup>13)</sup>.

#### REAKTIONSBEDINGUNGEN UND ARBEITSTECHNIK

Um Komplikationen bei der Deutung des Reaktionsgeschehens zu vermeiden, wurde weder Säure (zur Stabilisierung des Hydrazons) noch Base (zur Beschleunigung des Zerfalls in Chinondiazid und Sulfinat (3)) zugegeben. Die Umsetzungen führten wir in Methylenchlorid zwischen 0° und -5° aus; sie waren nach einer halben Stunde beendet.

Die *o*-Chinondiazide konnten durch Chromatographie an mit Methanol desaktiviertem neutralem oder basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgetrennt werden. Ohne die Vorbehandlung des Adsorbens

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. **450**, 75 [1926].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958].

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. **617**, 20 [1958].

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. **639**, 32 [1961].

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2023 [1896].

<sup>13)</sup> L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 744 [1959].

zersetzten sich die Chinondiazide unter Abspaltung von Stickstoff. Die als Nebenprodukt entstandenen Sulfone blieben so zusammen mit anderen Nebenprodukten in der Säule zurück; die Chinondiazide (auch Isomeregemische) konnten als einheitlich wandernde gelbe Zone leicht abgetrennt werden. Die Reinheit wurde dünnschichtchromatographisch überprüft; bei Anwesenheit von Verunreinigungen wurde erneut chromatographiert. Isomere Chinondiazide mit 3-ständigen Substituenten ließen sich im Gegensatz zu solchen mit 4-ständigen Substituenten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auftrennen. Eine Trennung im präparativen Maßstab gelang jedoch nicht.

Bei der Aufarbeitung der *o*-Chinondiazid-Lösungen verwendete man vorteilhaft einen Dünnschichtverdampfer. Die rohen Chinondiazide, gelbe bis braune Öle, kristallisierten meistens beim Anreiben und Kühlen im Eisschrank durch. Alle Abbaureaktionen wurden mit so gereinigtem Produkt ausgeführt, in welchem die beiden isomeren Chinondiazide stets im ursprünglichen Verhältnis enthalten waren.

Zur Analyse wurde aus Äther unter Kühlung auf  $-40$  bis  $-70^{\circ}$  umkristallisiert. Das als Nebenprodukt entstandene Isomere blieb dabei in Lösung. Man erhielt auf diese Weise isomerenfreie Chinondiazide mit reproduzierbaren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten. Die IR-Spektren wurden erst nach dieser Reinigung aufgenommen. Alle Operationen mußten möglichst rasch und unter Ausschluß von Licht ausgeführt werden.

Die Reaktion ließ sich auf fast alle symmetrisch und unsymmetrisch substituierten *o*-Benzochinone übertragen. Der Grundkörper, das *o*-Benzochinondiazid, von J. D. C. ANDERSON, R. J. W. LEFÈVRE und I. R. WILSON<sup>14)</sup> durch Umsetzung von *o*-Hydroxybenzoldiazoniumchlorid mit Silberoxyd in unreiner Form erhalten, konnte erstmals analysenrein dargestellt werden. Alle alkylierten und methoxylierten Chinondiazide (vgl. Tab. 1) mit Ausnahme des 4,5-Dimethyl- und 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinondiazids<sup>11)</sup> wurden erstmals erhalten.

#### EIGENSCHAFTEN DER DARGESTELLTEN *o*-CHINONDIAZIDE

Die kristallinen, gelb bis orangefarbenen *o*-Chinondiazide sind nicht explosiv. Sie sind thermisch recht labil und nur unter teilweiser Zersetzung im Hochvakuum sublimierbar. Bei Lichtausschluß und Kühlung auf  $0$  bis  $-20^{\circ}$  sind sie längere Zeit haltbar. 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinondiazid wurde über ein Jahr unverändert aufbewahrt. Der Grundkörper und seine Alkylderivate sind am lichtempfindlichsten. Alkoxygruppen und Halogen stabilisieren die *o*-Chinondiazide. Mit Resorcin und Phloroglucin tritt in alkalischer Lösung rasch Kupplung zu tiefroten bis violetten Azofarbstoffen ein.  $\beta$ -Naphthol kuppelt unter diesen Bedingungen nur sehr langsam.

#### IR-SPEKTREN DER *o*-CHINONDIAZIDE

Die in KBr aufgenommenen IR-Spektren der *o*-Chinondiazide zeigen zwischen 2200 und 2091/cm eine starke Bande, die in den meisten Fällen in zwei Banden fast gleicher Intensität aufgespalten ist; sie sind der Diazid-Gruppierung zuzuordnen<sup>15,16,17)</sup>. Um 2220/cm liegt eine weitere schwache, scharfe Bande.

Die Carbonylgruppe absorbiert zwischen 1640 und 1610/cm, in den meisten Fällen um 1620/cm. Dies spricht für starke Polarisierung der Carbonylgruppe, wie sie auch in

<sup>14)</sup> J. chem. Soc. [London] 1949, 2082.

<sup>15)</sup> R. J. W. LEFÈVRE, I. B. SOUSA und R. L. WERNER, J. chem. Soc. [London] 1954, 4686.

<sup>16)</sup> K. B. WHETSEL, G. F. HAWKINS und F. E. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 78, 3360 [1956].

<sup>17)</sup> E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. 617, 11 [1958].

Tab. 1. Dargestellte *o*-Chinondiazide mit charakteristischen IR-Banden und deren Abbauprodukte

Chinon	<i>o</i> -Chinondiazide Ausbeute*) %	=N=N- Schwingung in cm <sup>-1</sup>	C=O- Schwingung in cm <sup>-1</sup>	Gesamt- ausbeute an Abbauprodukt %	Prozent- verhältnis der Abbauprodukte	Bestimmungs- methode
		2175 2140	1620	—	—	—
	37					
		2175 2130	1613	61	 12	IR- Spektrum
	38-42				 88	
		2182 2160	1618	49	 80-85	IR- Spektrum
	40-43				 10-15	
		2128	1620	51	 98.8	IR- Spektrum
	47-63				 1.2	

5		$C_6H_5 \cdot CH_2O$		2150	1620	—	—	—
6**)				2205 2158	1613	56		IR-Spektrum
7				2135 2087	1613	85 77		Gas-chromatographie
8				2195 2158	1610	18		Gas-chromatographie
9				2170 2120	1625	—	—	—

77—80

39—47

a) 33—37 b) 32

54.5

37

Tabelle 1 (Fortsetzung)

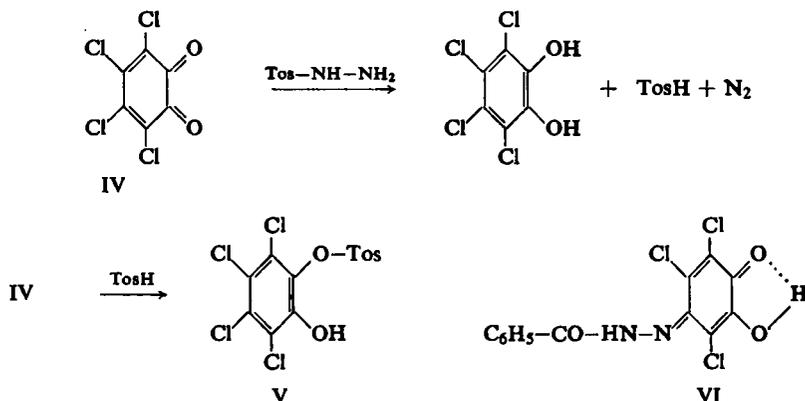
	Chinon	<i>o</i> -Chinon-diazide Ausbeute*) %	=N=N- Schwingung in cm <sup>-1</sup>	C=O- Schwingung in cm <sup>-1</sup>	Gesamt- ausbeute an Abbau- produkt %	Prozent- verhältnis der Abbau- produkte	Bestim- mungs- methode
10			2175 2120	1640	53.5	93.3 6.7	Gas- chromato- graphie
11			2135 2124	1625	63	100	—
12			2160	1613	—	—	—
13	Testgemisch	37.8 62.2	—	—	56	43.4 56.6	Gas- chromato- graphie

\*) Die Stellung der Substituenten in dem als Nebenprodukt gebildeten Isomeren ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die IR-Banden beziehen sich auf die Hauptprodukte.  
 \*\*) Der Versuch 6 wurde bei 30–35° in Dioxan ausgeführt. + = tert.-Butyl.

Tropolonen beobachtet wird<sup>18)</sup>. Aus den Spektren folgt, daß alle Chinondiazide in der offenen Form vorliegen und keine Oxidiazolstruktur besitzen.

#### DIE REAKTION VON TETRACHLOR-*o*-CHINON MIT TOSYLHYDRAZID

Tetrachlor-*o*-chinon (IV) wirkte ausschließlich dehydrierend auf Tosylhydrazid. Unter Abspaltung von Stickstoff bildete sich *p*-Toluolsulfinsäure, die sich rasch an das noch vorhandene *o*-Chinon zum Monotosylester des Tetrachlorbrenzcatechins addierte (V). Dieser konnte auch aus Tetrachlorbrenzcatechin und *p*-Toluolsulfochlorid erhalten werden.



Bei der Umsetzung von IV mit Benzoesäurehydrazid entstand unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine orangerote Verbindung, der auf Grund ihres IR-Spektrums (zwei Carbonylbanden bei 1700/cm und 1675/cm, eine NH-Bande bei 3285/cm und eine chelatisierte OH-Gruppe bei 3200/cm) und ihres Redoxverhaltens die Struktur eines *p*-Iminochinon-Derivates (VI) zugeordnet wurde.

#### ABBAU DER CHINONDIAZIDE

Die Gemische wurden nach N. KORNBLUM<sup>19)</sup> mit unterphosphoriger Säure reductiv desaminiert, die Zusammensetzung der entstandenen Phenolgemische gaschromatographisch bzw. IR-spektroskopisch quantitativ ermittelt. Wie Tab. 1 zeigt, verlief der Abbau mit einer Ausnahme (3-Chlor-*o*-chinon) mit 50–85-proz. Ausbeute. Ein Testversuch mit zwei reinen Chinondiaziden (letztes Beispiel der Tab. 1) bewies, daß sich beim Abbau das Isomerenverhältnis nur unwesentlich ändert. Es ist somit erlaubt, aus der Zusammensetzung des Phenolgemisches auf das Verhältnis der isomeren Chinondiazide zurückzuschließen. Die *o/m*-Isomeren konnten gaschromatographisch getrennt werden; die *m/p*-Isomeren wurden auf Grund der verschiedenen Lage der C,H-Waggingschwingungen im langwelligen IR-Bereich identifiziert. Durch Vergleich mit einer aus künstlichen Gemischen hergestellten Eichkurve konnte die prozentuale Zusammensetzung mit einem Fehler von  $\pm 0.5$ –3% abgelesen werden.

<sup>18)</sup> H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] 1951, 512.

<sup>19)</sup> Organic Reactions, Vol. II, S. 262.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Aus den Daten der Tab. 1 dürfen folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Alle in 4 (5)-Stellung substituierten *o*-Chinone ( $R = CH_3, C(CH_3)_3, Cl, OCH_3, OCH_2C_6H_5$ ) reagieren bevorzugt an der mit dem Substituenten nicht konjugierten Carbonylgruppe.

2. Bei 3- und 3.5-substituierten *o*-Chinonen reagiert in allen Fällen überwiegend oder ausschließlich die vom 3-ständigen Substituenten entferntere Carbonylgruppe.

Die Aussagen des Punktes 1 stimmen mit den eingangs erörterten Überlegungen gut überein. Der im Punkt 2 ausgesprochene Sachverhalt zeigt eindeutig, daß der Additionsvorgang stärker durch sterische Effekte als durch elektronische Wechselwirkung zwischen Substituent und Carbonylgruppen beeinflusst wird. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß bei 4-substituierten *o*-Chinonen stets beide Carbonylgruppen reagieren, wenn auch in verschiedenem Umfang. Wie das Beispiel des 3.5-Dimethyl-*o*-benzochinons zeigt, bestimmt die 3-ständige Methylgruppe den Additionsverlauf entscheidend.

R. MAGNUSSON<sup>20</sup>) berichtete über die Addition von Aceton an substituierte *o*-Benzochinone in Gegenwart von  $Al_2O_3$ . Das Acetonanion lagerte sich hierbei in nucleophiler Reaktion an eine Carbonylgruppe an. Bei einer durchschnittlichen Ausbeute von 10–30% wurde stets nur ein einziges, und zwar das von der Theorie erwartete Addukt gefunden. Die niedrige Absolutausbeute legt nahe, daß das nur in untergeordnetem Maße vorhandene Isomere unter den Reaktionsbedingungen weiter verändert wurde oder bei der Aufarbeitung verloren ging. Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen wird auch bei 3.4- bzw. 3.5-substituierten *o*-Chinonen (Ausnahme: 3.5-Di-*tert.*-butyl-*o*-benzochinon) an der mit dem elektropositiven Substituenten nicht in Konjugation stehenden Carbonylgruppe addiert. Die Isolierung und Analyse aller Reaktionsprodukte dürfte wohl zeigen, daß auch bei diesem Additionstyp sterische Einflüsse beteiligt sind.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Fonds der Chemie) und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen mit *o*-Chinondiaziden müssen rasch und unter Ausschluß von Licht ausgeführt werden. Die verwendeten Kolben, Exsikkatoren und Chromatographiesäulen wurden mit schwarzem Papier umwickelt.

*Herstellung von o-Chinondiaziden**Allgemeine Vorschrift*

Eine Lösung von a g des *o*-Benzochinons in b ccm Methylenchlorid wird auf  $-15^\circ$  abgekühlt und mit einer auf  $5-10^\circ$  abgekühlten Lösung von c g *Tosylhydrazid* in d ccm Methylenchlorid vereinigt (Tab. 2). Die Reaktionslösung färbt sich rot bis orange und die Temperatur steigt auf ca.  $0^\circ$ . Man läßt 1 Stde. im Eisschrank unter Lichtausschluß stehen, engt dann im Rotationsvakuumverdampfer auf etwa  $1/4$  ein, gießt das Konzentrat auf eine mit Methanol aufgeschlämmte Säule von basischem  $Al_2O_3$  auf, und eluiert mit Methylenchlorid. Die Chinondiazide wandern als gelbe Zone rasch voraus und können leicht abgetrennt werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man e g eines öligen Rückstandes, der beim

<sup>20</sup>) Acta chem. scand. 14, 1643 [1960].

Tab. 2. Zahlenangaben zur allgemeinen Vorschrift über die Darstellung von *o*-Chinonidiaziden sowie deren Schmelzpunkte und Analysendaten

Nr. des Chinon- enstpr. Tab. 1	Menge a) in g mMol	Methylen- chlorid b) ccm	Tosyl- hydrazid c) in g mMol	Methylen- chlorid d) ccm	Ausbeute e) in g %	Schmp. °C	Analysen			Bemerkungen			
							Ber. Gef.	C	H		N		
1	2.16	18.0	80	3.72	20.0	80	0.85	37	63-64	$C_8H_4N_2O$ (120.1)	60.01 3.35 60.06 3.51		
2	4.9	36.6	130	5.5	29.5	100	2.0-2.25	38-42	70-71	$C_7H_4N_2O$ (134.1)	62.67 4.51 62.72 4.52		2 mal chromatographiert; kuppelt langsam mit $\beta$ -Naphthol
3	3.28	18.6	70	3.72	20.0	70	1.4-1.5	40-43	60-61	$C_{10}H_4N_2O$ (176.2)	68.15 6.86 68.03 6.50		kuppelt langsam mit $\beta$ -Naphthol
4	2.76	18.4	70	3.72	20.0	70	1.4-1.9	47-63	103-104	$C_8H_4N_2O$ (150.1)	55.99 4.04 55.51 4.16		Chinonidiazid aus Methylchlorid/Äther unkrystallisiert
5	2.14	9.45	40	1.86	10.0	40	1.75-1.80 1.50	77-80 103	96 (roh) 119-120 (rein)	$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.2)	69.01 4.46 67.31 4.79 65.77 5.07	12.39 12.19	Chinonidiazid aus Methanol/Wasser unkrystallisiert; weniger empfindlich als Alkylchinonidiazide. Schmp. nach Sublimation 119-120°
6	2.85	18.5	170	3.72	20.0	80	1.2-1.45	39-47	ca. 112	$C_8H_3ClN_2O$ (154.6)	46.62 1.95 46.83 2.33		Arbeitstemp. +10°; beim Einengen fallen 1.5-2.0 g des Sulfons aus. Chinonidiazid aus Dioxan/Äther umkryst. Weniger lichtempfindlich als Alkylsubst. Chinonidiazide
7a	2.76	18.4	100	3.72	20.0	70	1.0-1.1 (0.6-0.7)	33-37	70-75 (roh) 107-108 (rein)	$C_7H_4N_2O_2$ (150.1)	55.99 4.94 56.33 4.10		
7b	2.76	18.4	eingetragen in d)	1.7	9.14	50 ccm Dioxan	0.95 0.42 (rein)	32	65-70 (roh) 107-108 (rein)			18.66 19.06	
8	1.43	9.26	40	1.86	10.0	40	0.82	54.5	96-97 (roh) 99-100 (rein)	$C_8H_3ClN_2O$ (154.6)	46.64 1.95 46.72 2.32		
9	2.72	18.4	50	3.72	20.0	80	1.1	37.2	62-63	$C_8H_4N_2O$ (148.2)	64.85 5.44 64.77 5.72		2 mal chromatographiert; kuppelt mit $\beta$ -Naphthol langsam
10	2.72	18.4	60	3.72	20.0	80	1.2-1.4	41-47	83-84	$C_8H_4N_2O$ (148.2)	64.85 5.44 64.57 5.71		kuppelt mit $\beta$ -Naphthol langsam
11	4.4	19.0	Methanol	3.8	20.4	ohne	4.6 3.9 (rein)	100 84	75-76 (rein)	$C_7H_4N_2O$ (232.3)	72.38 8.68 72.60 8.75	12.06 12.35	mit 30 cm gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung wird die Sulfonsäure gebunden. Das mit Wasser ausgefallene Chinonidiazid ist nicht sehr lichtempfindlich, kuppelt nicht mehr mit $\beta$ -Naphthol
12	1.77		50	1.86		40	0.91	48		$C_8H_3Cl_3N_2O$ (189.0)	38.12 1.07 38.74 1.55		

Kühlen und Anreiben durchkristallisiert. Zur Analyse wird aus Äther durch Abkühlen auf  $-80^{\circ}$  umkristallisiert. Die *o*-Benzochinondiazide kuppeln in alkalischer Lösung mit Resorcin, Phloroglucin und langsamer mit  $\beta$ -Naphthol zu roten Azofarbstoffen. Mit methanol. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid, das durch Zugabe von Äther abgeschieden werden kann. Alle näheren Angaben bringt Tab. 2.

*Dihydroxy-methoxy-diphenylsulfon*: Im Ansatz 7 a scheidet sich beim Einengen der Methylenchlorid-Lösung ein Sulfon ab, welches nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei  $204^{\circ}$  schmilzt.

$C_{14}H_{14}O_5S$  (294.3) Ber. C 57.13 H 4.79 S 10.90 Gef. C 57.30 H 4.76 S 10.75

Die Umsetzung von Tetrachlor-*o*-chinon mit Toluolsulfinsäure zum Tetrachlorbrenzcatechinmonotosylat und seinem Acetylderivat wurde früher beschrieben<sup>21)</sup>.

*Monotosylester des Tetrachlorbrenzcatechins (V) aus Tetrachlor-*o*-chinon (IV) und Tosylhydrazid*: Einer auf  $-20^{\circ}$  abgekühlten Lösung von 2.45 g IV in 30 ccm Methylenchlorid wird langsam und unter Schütteln eine Lösung von 1.86 g Tosylhydrazid in 50 ccm Methylenchlorid zugesetzt. Gegen Ende der Umsetzung, die von  $N_2$ -Entwicklung begleitet ist, fällt ein farblos krist. Niederschlag aus. Man engt ein und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Methanol/Wasser um. Schmp.  $164-165^{\circ}$ , Ausb. 1.70 g (42% d. Th.).

*Umsetzung von Tetrachlor-*o*-chinon (IV) mit Benzoylhydrazid*: Zu einer Lösung von 2.5 g IV in 20 ccm Eisessig wird unter Umschütteln 1 g Benzoesäurehydrazid zugesetzt. Unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung fällt eine orangerote, krist. Verbindung (VI) aus, die nach 1 Stde. abgesaugt wird. Ausb. 0.70 g (40% d. Th.). VI läßt sich aus Dioxan umkristallisieren und gibt mit Natriumcarbonat und 2 *n* NaOH eine rotviolette Lösung, die bald hellrot wird. VI sublimiert von  $240^{\circ}$  ab ohne merkliche Zersetzung.

$C_{13}H_7Cl_3N_2O_3$  (345.6) Ber. C 45.18 H 2.04 Cl 30.78 N 8.11  
Gef. C 44.67 H 2.08 Cl 30.59 N 7.80

*Sulfon aus 4-Methyl-*o*-chinon*: Zu einer auf 0 bis  $-5^{\circ}$  gekühlten Lösung von 1.0 g Tosylhydrazid in 20 ccm Methanol fügt man langsam und unter Umschütteln 1.2 g 4-Methyl-*o*-chinon. Das Chinon geht rasch in Lösung und die Lösung hellt sich nach Orange auf. Nach 1 stdg. Aufbewahren im Eisschrank wird langsam die doppelte Menge Wasser zugesetzt. Beim Anreiben scheidet sich das Sulfon sofort kristallin ab. Schmp.  $164^{\circ}$  (aus Methanol/Wasser). Ausb. 0.84 g (48% d. Th.). Grüne Enolreaktion.

$C_{14}H_{14}O_4S$  (278.3) Ber. C 60.41 H 5.07 Gef. C 60.42 H 5.32

#### *Reduktiver Abbau der unsymmetrisch substituierten *o*-Chinondiazide*

##### *Allgemeine Vorschrift*

Einer Lösung von a g des nach chromatographischer Abtrennung erhaltenen Gemisches der Chinondiazide in b ccm Äthanol werden c ccm konz. Salzsäure und d ccm 50-proz. unterphosphorige Säure zugesetzt (Tab. 3). Nach zweitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird der Alkohol i. Vak. vorsichtig abgezogen und der Rückstand nach dem Verdünnen mit etwas Wasser (30–50 ccm) im Kutscher-Stuedel-Apparat 6 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Äther wird abdestilliert und das Phenolgemisch zweimal i. Vak. im Kugelrohr destilliert. Man erhält f g eines farblosen Öles — ein Gemisch zweier stellungsisomerer Phenole. — Durch Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid erhält man im allgemeinen den Ester der Hauptkomponente. Durch Auswertung bestimmter Banden im IR-Spek-

<sup>21)</sup> L. HORNER, S. GÖWECHE und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 94, 1276 [1961].

Tab. 3. Zahlenangaben zur allgemeinen Vorschrift über die reduktive Entfernung der Diazogruppe aus *o*-Chinondiaziden

Nr. d. Beispiels	Gemisch des Chinondiazids a) g	Äthanol b) ccm	konz. HCl c) ccm	unterphosphorige Säure d) ccm	Siedegrenzen d. Phenolgemisches °C/Torr	Destillat f) g (% d. Th.)	3,5-Dinitrobenzolat von	Isomerenbestimmung	IR-Banden cm <sup>-1</sup>	Zusammensetzung des Isomeren-gemisches (%)	Bemerkungen
2	2.68	20	5	16	110–115°/12	1.31 (61)	<i>m</i> -Kresol	IR	<i>m</i> : 685 <i>p</i> : 812	<i>m</i> -(88) u. <i>p</i> -Kresol (12)	Gaschromatographie war unmöglich
3	1.76	30	3	15	ca. 120°/12	0.73 (44)	<i>m</i> - <i>tert</i> -Butylphenol (62%) 100–101°	IR	<i>m</i> : 777 bzw. 695 <i>p</i> : 825	<i>m</i> -(80–85) u. <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenol (10–15)	40 ccm H <sub>2</sub> O
4	1.5	25	3	12	125°/20	0.63 (51)	Resorcin-monomethyläther 132°	IR	<i>m</i> : 760, 1195, 1495; <i>p</i> : 760, 1230, 1510	Resorcin-(98.8) u. Hydrochinon-monomethyläther (1.2)	30 ccm H <sub>2</sub> O
6	1.55	30	4	15	95–105°/20	0.72 (56)	–	IR	<i>m</i> : 763 <i>p</i> : 819	<i>m</i> -(91.2) u. <i>p</i> -Chlorphenol (8.8)	3 Tage Stehen 50 ccm H <sub>2</sub> O
7a	1.5	40	2	15	120–125°/10	1.05 (85)	–	Gaschromatographie	–	Guajacol (89.2) u. Resorcin-monomethyläther (10.8)	50 ccm H <sub>2</sub> O
7b	1.5	40	2	15	120–125°/10	0.96 (78)	–	Gaschromatographie	–	Guajacol (67.6) u. Resorcin-monomethyläther (32.4)	–
8	1.54	30	4	15	100–120°/20	0.23 (18)	–	Gaschromatographie	–	<i>o</i> -(89.3; 94.4) u. <i>m</i> -Chlorphenol (10.7; 5.6)	50 ccm H <sub>2</sub> O
10	1.48	35	4	15	105–115°/12	0.65 (53.5)	–	Gaschromatographie	–	1.3.4-(93.3) u. 1.3.5-Xylenol (6.7)	30 ccm H <sub>2</sub> O
11	2.32	50	2	10	150–155°/15	1.63 (79)	–	Gaschromatographie	–	2.4-Di- <i>tert</i> -butylphenol <sup>22)</sup> (100), Schmp. 55–56°	Die Reduktion dauert 3 Tage

trum kann nach Aufstellung einer Eichkurve der Anteil der Isomeren bestimmt werden (4 Beispiele). Bei 5 Beispielen konnte die Zusammensetzung des Phenolgemisches gaschromatographisch an einer Säule Q der Firma Perkin-Elmer bei 140° ermittelt werden. Alle weiteren Angaben können der Tab. 3 entnommen werden.

*2,4-Di-tert.-butyl-phenol*: Da für 2,4-Di-tert.-butyl-phenol keine Analysendaten angegeben sind<sup>22)</sup>, wurde die Verbindung nach verbesserter Vorschrift nochmals dargestellt.

Zu einer Lösung von 9.6 g *Phenol* in 50 ccm *tert.-Butanol* fügt man langsam und unter Schütteln 30 ccm konz. Schwefelsäure zu, wobei sich zwei Schichten ausbilden. Die Temperatur soll hierbei nicht über 50° steigen. Nach Aufbewahren über Nacht schüttelt man mit Wasser, dann mit 2*n* NaOH aus. 2,4-Di-tert.-butyl-phenol ist alkalionlöslich und geht daher in den Äther. Bei der fraktionierten Destillation gehen bei 130–140°/15 Torr 10–11 g *2,4-Di-tert.-butyl-phenol* über, die alsbald auskristallisieren. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Abkühlen auf –80°) schmilzt die Verbindung bei 56–57°.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.40 H 10.68

*Testversuch für die Reduktion der o-Chinondiazide nach N. Kornblum*: Einer Lösung von 0.34 g (37.8%) reinem *3-Methoxy-o-chinondiazid* und 0.56 g (62.2%) reinem *4-Methoxy-o-chinondiazid* in 25 ccm Äthanol werden 2 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm 50-proz. unterphosphorige Säure zugesetzt. Nach 3-tägigem Stehenlassen wird wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation im Kugelrohr gehen bei 110–125°/20 Torr 0.42 g (56% d. Th.) eines farblosen Öles über, das aus 43.4% *Guajacol* und 56.6% *Resorcin-monomethyläther* bestand (Gaschromatographie).

<sup>22)</sup> G. H. STILLSON, D. W. SAWYER und C. K. HUNT, J. Amer. chem. Soc. 67, 303 [1945].