

BERND EISTERT, HERBERT FINK¹⁾ und ANNELEISE MÜLLER²⁾

Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen
mit Diazoalkanen, V³⁾

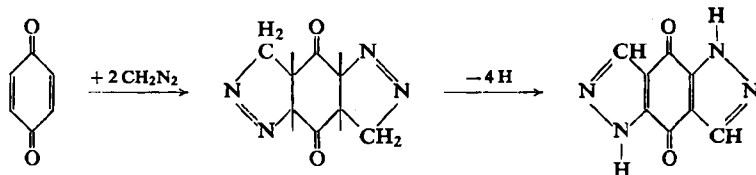
Umsetzungen substituierter *p*-Benzo- und -Naphthochinone mit Diazomethan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 14. April 1962)

Aus einigen im Chinonring perhalogenierten *p*-Benzo- und -Naphthochinonen wurden durch Umsetzen mit Diazomethan 1.1¹-Oxido-1-methyl-cyclohexadion-Derivate erhalten. Methoxychinone bildeten an der *nicht* in eine vinyloge Ester-Mesomerie einbezogenen CO-Gruppe Epoxyde. — Einige der so erhaltenen Epoxyde ließen sich mit BF₃-Ätherat zu *p*-Hydroxyaldehyden isomerisieren. Monohalogen-, -methylmercapto-, -methylsulfinyl- und -methylsulfonyl-naphthochinone lieferten keine Epoxyde, sondern unter Abspaltung des Substituenten das Pyrazolo-naphthochinon XVIII bzw. dessen *N*-Methylderivat XIX.

p-Benzochinon addiert, wie bereits H. VON PECHMANN⁴⁾ fand, an beiden C=C-Doppelbindungen je eine Molekel Diazomethan zu einem Bis-Pyrazolino-Derivat, das leicht bei Oxydation ein Bis-Pyrazolochinon liefert^{4,5)}. Analog ergibt α -Naphthochinon das Pyrazolo-naphthochinon⁵⁾.



Die *p*-Chinone besitzen nun in ihren CO-Gruppen ein weiteres reaktives Zentrum gegenüber Diazomethan. Tatsächlich werden tetrasubstituierte *p*-Benzochinone (Ia–c) sowie das 2.6-Dimethoxy-benzochinon (Va) durch Diazomethan in die Epoxyde IIa–c bzw. VIa umgewandelt, die sich zu den entsprechenden *p*-Hydroxy-benzylalkoholen IIIa–c bzw. VIIa reduzieren ließen⁶⁾.

¹⁾ Aus der Diplomarb. und der Dissertat. Univ. Saarbrücken 1962 von HERBERT FINK.

²⁾ Die von Fräulein cand. phil. ANNELEISE MÜLLER ausgeführten Versuche sind Gegenstand ihrer zur Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen im März 1962 eingereichten „Wissenschaftlichen Arbeit“.

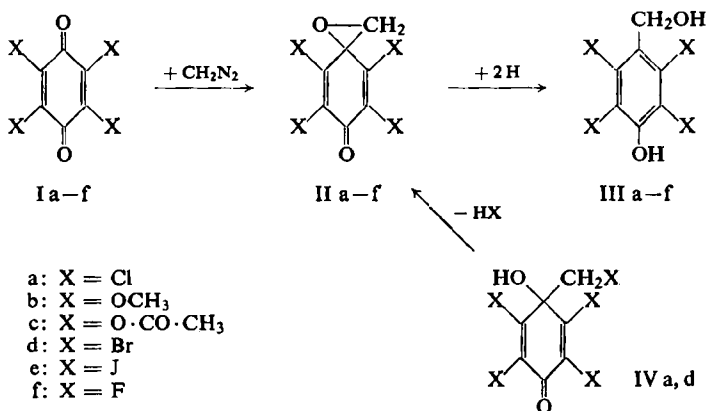
³⁾ IV. Mittel.: B. EISTERT und G. FINK, Chem. Ber. 95, 2395 [1962], vorstehend.

⁴⁾ H. VON PECHMANN und E. SEEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2295 [1899]; s. a. ebenda 28, 860 [1895].

⁵⁾ L. F. FIESER und M. A. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 53, 4080 [1931].

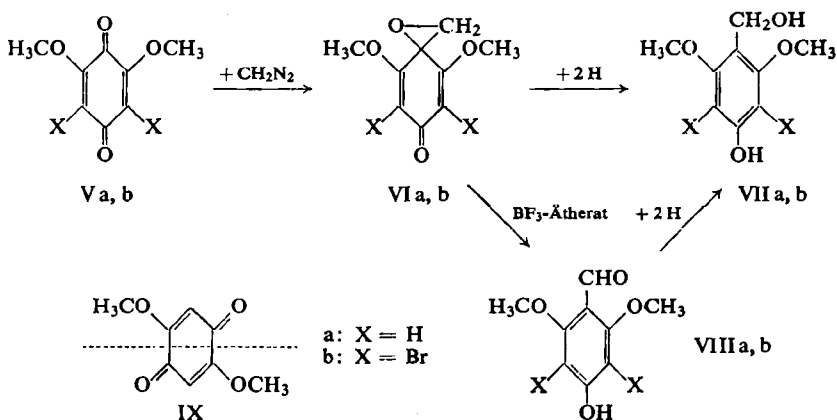
⁶⁾ B. EISTERT und G. BOCK, Chem. Ber. 92, 1247 [1959].

Um den Einfluß von Substituenten auf den Verlauf der Reaktion von *p*-Chinonen mit Diazoalkanen kennenzulernen, haben wir zunächst einige weitere *p*-Chinone mit Diazomethan umgesetzt.



Wie Chloranil (Ia) lieferten auch Bromanil (Id) und Jodanil (Ie) in methanol. Aufschlammung mit ätherischer Diazomethanlösung glatt Epoxyde II d bzw. II e. II d erwies sich als identisch mit dem nach TH. ZINCKE und K. WIEDERHOLD⁷⁾ aus dem Bromhydrin IV d mit Alkalilauge erhältlichen Produkt, ähnlich wie auch II a identisch mit dem aus IV a und Alkalilauge herstellbaren Epoxyd war⁶⁾. Auch die neuen Epoxyde II d und II e ließen sich zu den entsprechenden *p*-Hydroxy-benzylalkoholen reduzieren.

Fluoranil If reagierte bereits mit absol.-ätherischer Diazomethanlösung ohne Methanol-Zusatz sehr heftig; da uns nur eine sehr geringe Menge If zur Verfügung stand⁸⁾, konnten wir das Reaktionsprodukt nicht charakterisieren.



⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 343, 108 [1905].

⁸⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. K. WALLENFELS auch an dieser Stelle bestens für Überlassung der Probe Fluoranil (s. K. WALLENFELS und K. FRIEDRICH, Chem. Ber. 93, 3070 [1960]).

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Diazomethan nimmt mit der Frequenz der CO-Gruppe vom Jodanil (1672/cm) über das Bromanil (1686/cm) und das Chloranil (1693/cm) zum Fluoranil (1704/cm) zu.

Für das aus 2.6-Dimethoxy-benzochinon (Va) und Diazomethan entstehende Epoxyd war die Konstitution VIa bewiesen worden⁶⁾. Es reagiert also diejenige Carbonylgruppe, die *nicht* Teil des Mesomerie-systems einer vinylogenen Estergruppe ist. Im Einklang damit reagierte das isomere 2.5-Dimethoxy-benzochinon (IX), bei dem beide CO-Gruppen vinylogenen Estergruppen angehören, auch bei mannigfach variierten Reaktionsbedingungen nicht mit Diazomethan.

Dagegen lieferte das 2.6-Dimethoxy-3.5-dibrom-benzochinon (Vb) wieder ein Epoxyd VIb. Seine Konstitution wurde durch Reduktion zum entsprechenden *p*-Hydroxy-benzylalkohol VIIb bewiesen, der sich in alkalischem Medium nach H. KÄMMERER und M. GROSSMANN⁹⁾ zu dem auch durch Hydrieren von VIa erhältlichen⁶⁾ Isosyringalkohol VIIa entbromen ließ.

Durch Behandeln mit Borfluorid-ätherat ließ sich Epoxyd VIb zum bisher unbekanntem Aldehyd VIIIb isomerisieren: Er lieferte ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, das mit Diazomethan an der phenolischen OH-Gruppe methyliert werden konnte, und ließ sich zum bereits erwähnten *p*-Hydroxy-benzylalkohol VIIb reduzieren.

Die Verwendung von Borfluorid-ätherat wurde von H. O. HOUSE und R. L. WASSON¹⁰⁾ für die Umlagerung gewisser α -Keto-epoxyde empfohlen und in unserem Laboratorium erfolgreich auf Epoxyde aus *o*-Chinonen bzw. α -Diketonen übertragen¹¹⁾, wobei als Zwischenprodukte Bor-Chelate von Salicylaldehyden bzw. Hydroxymethylenketonen isoliert wurden. Die Anwendbarkeit der Borfluorid-Methode auf Epoxyde aus *p*-Chinonen wurde von uns erstmals am Epoxyd aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (s. unten) entdeckt. Leider gelang es bisher nicht, die Epoxyde IIa–e und VIa zu den entsprechenden *p*-Hydroxy-benzaldehyden umzulagern; man erhielt dabei entweder die Ausgangs-Epoxyde (oder auch die entspr. Chinone) zurück, oder es trat tieferegreifende Zersetzung ein.

Wir haben weiterhin einige mono- und disubstituierte *a*-Naphthochinone mit Diazomethan umgesetzt. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Xa) entstand XIa in guter Ausbeute. Es ließ sich, wie erwähnt, mit Borfluorid-ätherat glatt zum bisher unbekanntem 2.3-Dichlor-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1) (XIIIa) isomerisieren, der an der phenolischen OH-Gruppe methylierbar war; sowohl XIIIa wie auch sein Methyl-äther wurden durch 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in ihre Derivate umgewandelt. Mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumsalz reagierte XIIIa unter Entformylierung zum 2.3-Dichlor-1-[4-nitro-benzolazo]-4-hydroxy-naphthalin. Bei der katalytischen Hydrierung lieferte sowohl XIa wie XIIIa das [2.3-Dichlor-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-carbinol (XIIa).

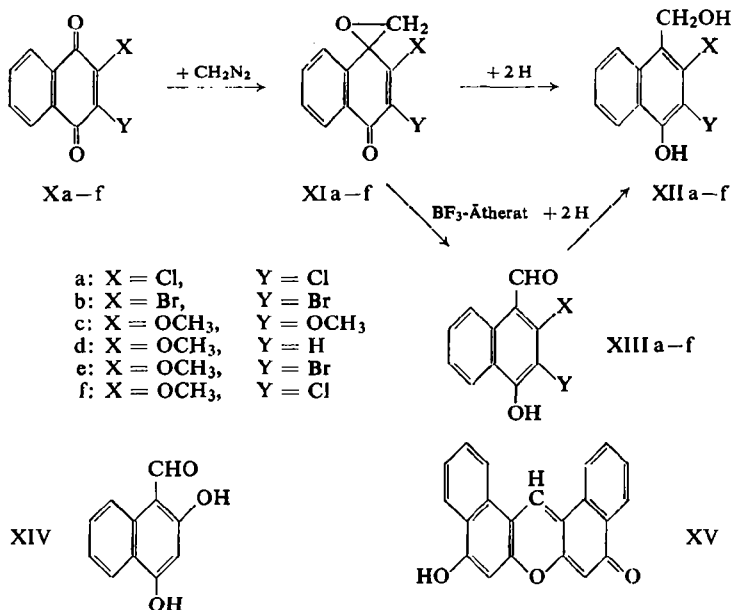
Das 2.3-Dibrom-naphthochinon (Xb) und das 2.3-Diazido-Analogue gaben auch bei Variation der Reaktionsbedingungen nur undefinierte braune Öle. Dagegen erfolgte mit 2.3-Dimethoxy-naphthochinon (Xc) sehr lebhaftige Umsetzung. Dabei konnte einmal eine geringe Menge einer farblosen, bei ca. 65° schmelzenden Verbindung isoliert werden, die sich jedoch so rasch zersetzte, daß sie nicht charakterisiert werden konnte. In den meisten Ansätzen wurden nur braune, undefinierte Produkte erhalten. Das erwartete Epoxyd XIc ist

9) Chem. Ber. 86, 1492 [1953].

10) J. Amer. chem. Soc. 78, 4394 [1956].

11) B. EISTERT, GERHARD FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 91, 2710 [1958].

also offenbar noch unbeständiger als das aus Ib erhältliche IIb⁶⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Chinone mit Diazomethan nimmt jedenfalls auch hier vom Methoxy- über das Chlor- zum Bromderivat ab.



In Analogie zu Va lieferte auch das 2-Methoxy-naphthochinon (Xd) ein Epoxyd XI_d, wobei wieder die nicht in die vinyloge Ester-Mesomerie einbezogene CO-Gruppe reagierte. XI_d ließ sich aber, im Gegensatz zu VI a, mit Borfluorid-ätherat glatt (über eine relativ beständige, analysierbare Komplexverbindung der Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ zum 2-Methyläther XIII_d des bekannten¹²⁾ Naphthoresorcinaldehyds XIV isomerisieren. Durch Methylieren mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat/Alkali entstand aus XIII_d und XIV der gleiche 2,4-Dimethoxynaphthaldehyd-(1). Bei der katalytischen Hydrierung wurde sowohl aus XI_d wie auch aus XIII_d das [4-Hydroxy-2-methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol (XII_d) erhalten. Beim Versuch, XIII_d mit Jodwasserstoffsäure zum Naphthoresorcinaldehyd XIV zu entmethylieren, erhielten wir einen roten, in Alkali purpurfarben löslichen Farbstoff, der sich als das bereits von L. KAHL¹³⁾ aus Naphthoresorcin und Formaldehyd mit nachfolgender Oxydation hergestellte sogen. „Formaldehyd-oxynaphthofluoron“ (XV) erwies. Dieser Farbstoff entstand als Nebenprodukt auch bei anderen Versuchen, XIII_d in saurem Medium in Derivate umzuwandeln.

Auch aus 3-Brom-2-methoxy-naphthochinon (Xe) sowie dem entsprechenden 3-Chlor-Analogen Xf erhielten wir mit Diazomethan die entsprechenden Epoxyde XI_e bzw. XI_f. Das erstere wurde mit Borfluorid-ätherat zum *p*-Hydroxyaldehyd XIII_e umgelagert, der sich als identisch mit einem aus dem bromfreien XIII_d durch

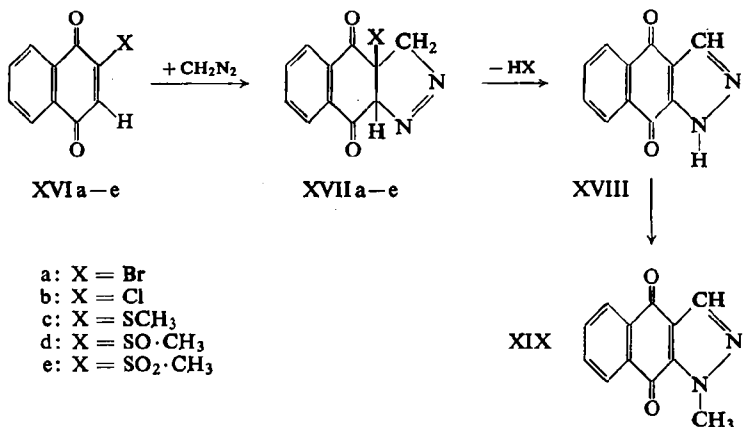
¹²⁾ G. T. MORGAN und D. V. VINING, J. chem. Soc. [London] 119, 177 [1921].

¹³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 146 [1898].

Bromieren hergestellten Produkt erwies. Auch hier wurde wieder durch Hydrieren von Epoxyd XIe und *p*-Hydroxyaldehyd XIIIe das gleiche *p*-Hydroxy-naphthyl-carbinol XIIe erhalten.

Im Gegensatz zu den Naphthochinonen Xa–f bildet 2-Brom-naphthochinon (XVIa) mit Diazomethan *kein* Epoxyd, sondern es addiert, wie bereits E. BERGMANN und F. BERGMANN¹⁴⁾ fanden, eine Molekel CH_2N_2 an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Dem entstandenen Pyrazolinderivat kommt die Formel XVIIa zu (oder die isomere, bei der die CH_2 -Gruppe des Diazomethans an das bromfreie C-Atom der Chinondoppelbindung getreten ist); das IR-Spektrum zeigt keine NH- (und auch keine OH-) Bande. Durch Behandeln mit Ammoniak entsteht aus XVIIa das Pyrazolochinon XVIII⁵⁾.

Wir erhielten auch aus 2-Chlor-naphthochinon (XVIb), hier jedoch ohne Isolierung eines Zwischenprodukts, das gleiche XVIII.



Bemerkenswert erscheint uns, daß auch das 2-Methylmercapto-naphthochinon (XVIc) im Gegensatz zum Methoxy-Analogen Xd, mit Diazomethan *kein* Epoxyd lieferte. Wir erhielten vielmehr nach vorübergehender tiefer Orangefärbung des Reaktionsgemisches unter Abspaltung von Methylmercaptan (bzw. Dimethylsulfid?) ein schwefelfreies, stickstoffhaltiges Produkt, das 1 CH_2 mehr enthielt als das Pyrazolochinon XVIII. Es erwies sich als dessen *N*-Methylderivat XIX, das auch durch Methylieren von XVIII mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat/Alkali erhalten wurde.

Der Substituent $-\text{SCH}_3$ aktiviert also nicht die benachbarte CO-Gruppe, sondern die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung für die Reaktion mit Diazomethan. Dies dürfte mit der bekannten geringen Tendenz des Schwefels, sich an einer (vinylogen) Thiolester-Mesomerie zu beteiligen, zusammenhängen. Daß die Umsetzung von XVIc nicht, wie die von XVIa und XVIb, auf der Stufe des Pyrazolochinons XVIII stehenblieb, sondern dessen *N*-Methylderivat XIX ergab, hängt wohl mit der längeren Reaktionsdauer zusammen.

Auch die 2-Methylsulfinyl- und die 2-Methylsulfonyl-Verbindung XVI d bzw. XVI e, die wir aus dem Thioäther XVI c durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd/

14) J. org. Chemistry 3, 125 [1939].

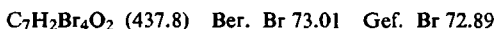
Eisessig bei gewöhnlicher bzw. bei Siedetemperatur herstellen, lieferten mit Diazomethan (über farblose Addukte hinweg) unter Abspaltung der schwefelhaltigen Substituenten nur das *N*-Methyl-pyrazolochinon XIX ohne Bildung nachweisbarer Mengen eines Epoxyds.

Wir danken auch an dieser Stelle der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für Sachbeihilfen. Den Werken der chemischen Großindustrie, insbesondere der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen a. Rh., danken wir für wertvolle Chemikalien.

Die Mikroanalysen wurden größtenteils in der Analytischen Abteilung unseres Instituts durch Herrn Dr. W. WALISCH und Herrn cand. chem. W. MARKS ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.5.6-Tetrabrom-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (IId): Zur Suspension von 8.2 g *Bromanil*¹⁵⁾ in 100 ccm Methanol gab man unter Rühren 250 ccm einer getrockneten äther. Lösung von *Diazomethan*¹⁶⁾ (5facher Überschuß). Nach Beendigung der N₂-Entwicklung fielen blaßgelbe Kriställchen aus, Schmp. 246–248° (aus viel Äthanol), Ausb. 7.1 g.



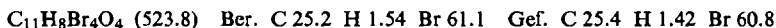
Das Produkt zersetzte sich an der Luft allmählich und färbte sich dabei oberflächlich gelb-orange, wobei sein Schmp. auf ca. 200° (Zers.) sank. TH. ZINCKE und K. WIEDERHOLD⁷⁾ gaben für ihr Produkt den Zers.-P. 197–198° an.

Beim Kochen einer Suspension in wenig Methanol mit halbkonz. *Salpetersäure* wurde *Bromanil* (I d) zurückgebildet.

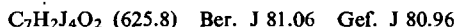
2.3.5.6-Tetrabrom-4-hydroxy-benzylalkohol (III d): 4.1 g *IId* wurden, in 50 ccm Aceton suspendiert, mit vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemperatur hydriert, wobei nach 2 Stdn. die für 1 Mol. H₂ berechnete Menge aufgenommen war. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Verdunsten des Acetons hinterblieben in fast quantitat. Ausb. farblose Kristalle, die sich bei raschem Aufheizen im Kupferblock bei 200° unter Rotfärbung zersetzten (Lit.⁷⁾: Zers.-P. 200°). Sie wurden zur Analyse aus Chloroform umkristallisiert.



Diacytylderivat: Durch Lösen des vorstehenden Produkts in *Acetanhydrid* und Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach Eingießen in Wasser schieden sich farblose Kristalle aus, Schmp. 155–156° (aus Äthanol), Lit.⁷⁾: 154–156°.



2.3.5.6-Tetrajod-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (II e): Aus *Jodanil*¹⁷⁾ analog der Umsetzung des *Bromanils*. Das gelbe Epoxyd wurde zur Analyse in Dioxan gelöst und mit Petroläther ausgefällt, Schmp. 300° (Zers.), Ausb. 62% d. Th.



Beim Kochen mit konz. *Salpetersäure* entwickelten sich nitrose Gase und Joddämpfe; *Jodanil*, das gegen *Salpetersäure* instabil ist, wurde nicht zurückgewonnen.

¹⁵⁾ A. R. LING, J. chem. Soc. [London] 61, 568 [1880].

¹⁶⁾ Es wurde bei allen Versuchen die nach der Standard-Vorschrift aus Nitrosomethylharnstoff, Kalilauge und Äther hergestellte, destillierte und über Kaliumhydroxyd-Pastillen getrocknete äther. Lösung von ca. 0.6 Mol/l Diazomethangehalt verwendet.

¹⁷⁾ H. A. TORREY und W. H. HUNTER, J. Amer. chem. Soc. 34, 708 [1912].

2.3.5.6-Tetrajod-4-hydroxy-benzylalkohol (IIIe): Aus IIe durch katalyt. Hydrierung mit Adams-Katalysator analog III d. Ausb. fast quantitativ. Farblose Kristalle (aus Chloroform), die sich bei ca. 275° unter Rotfärbung und Entwicklung von Joddämpfen zersetzen.

$C_7H_4J_4O_2$ (627.8) Ber. C 13.4 H 0.65 J 80.9 Gef. C 13.3 H 0.75 J 81.1

Diacetylderivat: Wie aus III d. Farblose Kristalle (aus Cyclohexan), Zers.-P. 195° unter Rotfärbung.

3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-1.1'-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (VIb): Zur Suspension von 3.27 g 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4)¹⁸⁾ in 50 ccm Methanol gab man unter Rühren 200 ccm getrocknete äther. Diazomethanlösung (10facher Überschuß). Die heftige N_2 -Entwicklung war nach 10 Min. beendet, es schieden sich farblose Kristalle ab, deren Menge beim Einengen der Mutterlauge noch etwas zunahm. Schmp. 144–145° (aus Aceton oder Äthanol), Ausb. 84% d. Th.

$C_9H_8Br_2O_4$ (340.0) Ber. C 31.79 H 2.37 Br 47.01 OCH_3 18.26
Gef. C 31.83 H 2.61 Br 46.86 OCH_3 18.22

Beim Erwärmen der (an der Luft völlig stabilen) Verbindung mit halbkonz. Salpetersäure wurde das Chinon Vb zurückgebildet. In der Mutterlauge konnte der abgespaltene Formaldehyd mit fuchsinschweflicher Säure und als Formaldimedon nachgewiesen werden.

3.5-Dibrom-4-hydroxy-2.6-dimethoxy-benzylalkohol (VIIb): 3.4 g VIb (0.01 Mol) wurden in 100 ccm Aceton nach Zugabe von 0.1 g vorhydriertem Adams-Katalysator bei Raumtemp. hydriert, bis nach 2–3 Stdn. 235 ccm H_2 (ber. 224 ccm) aufgenommen waren. Nach Filtrieren und Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 3.3 g farblose Kristalle, Schmp. 147–148° (aus Chloroform).

$C_9H_{10}Br_2O_4$ (342.0) Ber. C 31.6 H 2.96 Br 46.73 OCH_3 18.15
Gef. C 31.8 H 2.85 Br 46.53 OCH_3 18.46

Das Produkt war an der Luft stabil. Es ließ sich mit Raney-Nickel katalyt. entbromen:

Die Lösung von 3.4 g VIIb in 100 ccm Methanol wurde mit 10 ccm 2*n* methanol. KOH versetzt und dann zu vorhydriertem Raney-Nickel gegeben. Die H_2 -Aufnahme war nach 24 Stdn. beendet. Man filtrierte den Katalysator und das entstandene Kaliumbromid ab und dampfte das Filtrat i. Vak. ein; der Rückstand gab aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 132°. Der Misch-Schmp. mit authent.⁶⁾ *Isosyringalkohol VIIa* zeigte keine Depression, die IR-Spektren waren identisch.

Versuche mit 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (IX): Beim Übergießen des Chinons IX¹⁹⁾ mit getrockneter äther. Diazomethanlösung trat keine Reaktion ein. Auch nach 72stdg. Stehenlassen einer methanol. Suspension oder einer Dioxan/Methanol- oder einer Pyridin-Lösung des Chinons mit überschüss. ätherischer Diazomethanlösung konnte das Chinon fast quantitativ wiedergewonnen werden.

2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Xa) wurde nach F. ULLMANN und M. ETTISCH²⁰⁾ aus α -Naphthol mit einer Rohausb. von 94% d. Th. hergestellt. Bei der folgenden Umsetzung mit Diazomethan stören die im Rohprodukt enthaltenen Nebenprodukte, die nur unter großen Verlusten abgetrennt werden konnten. Für eine Vorreinigung größerer Mengen bewährte sich Umkristallisieren aus Benzoesäure-äthylester; das so erhaltene Produkt (Schmp. ca. 188°) wurde dann portionsweise durch Sublimation bei Normaldruck weiter gereinigt und schließlich aus Aceton umkristallisiert: Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 192–195°.

¹⁸⁾ H. WILL, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 608 [1888].

¹⁹⁾ E. KNOEVENAGEL und C. BÜCKEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3993 [1901].

²⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 259 [1921].

2.3-Dichlor-1.1'-oxido-1-methyl-5.6-benzo-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (XIa): 7 g feingepulvertes *Chinon Xa* vom Schmp. 190° wurden bei -2° mit 500 ccm einer über KOH-Pillen getrockneten äther. *Diazomethanolösung* (zehnfacher Überschuß) übergossen. Man fügte 200 ccm eisgekühltes Methanol hinzu, worauf N₂-Entwicklung einsetzte. Als das Reaktionsgemisch sich nach 6 Stdn. auf +10° erwärmt hatte, wurde das nicht-umgesetzte Chinon (3 g) abgesaugt und das Filtrat bei 20° i. Vak. eingedampft. Der hellbraune Rückstand gab aus Aceton 3.1 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 156°.

C₁₁H₆Cl₂O₂ (241.1) Ber. C 54.8 H 2.51 Cl 29.4 Gef. C 54.6 H 2.63 Cl 29.1

Beim Kochen mit konz. *Salpetersäure* wurde unter Entwicklung nitroser Gase das *Chinon Xa* zurückgebildet, Schmp. und Misch-Schmp. 191°. Bei mehrstündigem Erhitzen des Epoxyds XIa mit Acetanhydrid im Rohr auf 90—100° wurde es unverändert zurückgewonnen. Kochen mit *Acetyl-* oder *Benzoylchlorid* lieferte dagegen unter *Formaldehyd*-Abspaltung (Nachweis durch fuchsinschweflige Säure und durch Dimedon) wieder das *Chinon Xa*. Mit *Benzoylchlorid*/Pyridin entstand das 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4)-pyridinium-chlorid-(3)²⁰⁾ bzw. dessen Betain²¹⁾ vom Schmp. 289—290°.

2.3-Dichlor-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1) (XIIIa): Zur Lösung von 1 g Epoxyd XIa in 12 ccm absol. Benzol gab man bei Raumtemperatur 1 ccm frisch hergestelltes²²⁾ *Borfluorid-ätherat*. Die schwach gelbe Farbe schlug sofort nach Orange um, das Gemisch erwärmte und trübte sich nach 1—2 Min., worauf sich ein orangefarbener Niederschlag in feinen kleinen Säulen ausschied. Als dessen Menge (nach ca. 5 Min.) nicht mehr zunahm, wurde Äther und etwas Wasser zugesetzt. Man trennte die wäßr. Schicht ab, wusch die organische Schicht 3 mal mit je 20 ccm Wasser, trocknete sie mit Natriumsulfat und dampfte sie schließlich i. Vak. ein. Ausb. 0.78 g, feine verfilzte gelbliche Nadelchen, Schmp. 228—229° (aus Benzol oder Aceton).

C₁₁H₆Cl₂O₂ (241.1) Ber. C 54.8 H 2.51 Cl 29.4 Gef. C 55.0 H 2.61 Cl 29.4

Der *Aldehyd XIIIa* löste sich in Pyridin mit grüner, in wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung mit grünlichgelber Farbe. Aus den Lösungen konnte (auch nach Aufkochen) mit Salzsäure wieder der unveränderte Aldehyd XIIIa zurückerhalten werden.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.5 g *Aldehyd* wurden in 50 ccm Methanol mit einer wie üblich bereiteten methanolisch-schwefelsauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin erwärmt, wobei sofort ein roter Niederschlag entstand. Er wurde zur Analyse aus viel Essigester umkristallisiert bzw. aus Dioxan mit Äthanol ausgefällt. Schmp. 270—273°.

C₁₇H₁₀Cl₂N₄O₅ (421.2) Ber. C 48.48 H 2.42 N 13.3 Gef. C 48.15 H 2.58 N 13.5

2.3-Dichlor-4-methoxy-naphthaldehyd-(1): Aus dem *Hydroxyaldehyd* mit äther. *Diazomethanolösung*. Die lebhaftere Reaktion war nach kurzer Zeit beendet. Farblose, feine verfilzte Nadelchen, Schmp. 139—139.5° (aus Äthanol).

C₁₂H₈Cl₂O₂ (255.1) Ber. C 56.5 H 3.16 Cl 27.8 Gef. C 56.2 H 3.14 Cl 27.8

Das in üblicher Weise hergestellte *Semicarbazon* des methylierten Hydroxyaldehyds schmolz bei 269—271° (aus viel Benzol).

C₁₃H₁₁Cl₂N₃O₂ (312.2) Ber. C 50.0 H 3.55 N 13.5 Gef. C 50.0 H 3.41 N 13.7

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des 2.3-Dichlor-4-methoxy-naphthaldehyds-(1): a) Durch Umsetzen des methylierten *Hydroxyaldehyds* mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in methanol-schwefelsaurer Lösung. b) Aus dem 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *Aldehyds XIIIa* durch

²¹⁾ B. EISTERT, Chem. Ber. 80, 47 [1947].

²²⁾ G. F. HENNION, H. D. HINTON und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. 55, 2857 [1933].

Umsetzen mit äther. *Diazomethanol*slösung. Rote Kriställchen (aus Äthylenglykol), Schmp. und Misch-Schmp. der nach a) und b) erhaltenen Präparate 265—266°.

$C_{18}H_{12}Cl_2N_4O_5$ (435.2) Ber. C 49.7 H 2.78 N 12.9 Gef. C 49.5 H 3.07 N 13.2

2.3-Dichlor-1-[4-nitro-benzolazo]-4-hydroxy-naphthalin (bzw. 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-[mono-(4-nitro-phenylhydrazon)])

a) Durch enformylierende Azokupplung des Aldehyds XIIIa: Zur Lösung von 1.7 g Aldehyd XIIIa in Äthanol ließ man nach Zugabe von wäBr. Natriumacetatlösung die aus 0.7 g *p*-Nitro-anilin in üblicher Weise bereitete Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid tropfen. Der rote Niederschlag wurde aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.8 g. Glitzernde rote Nadelchen, Schmp. ca. 250° (Zers.).

b) Zur Lösung von 16 g 2.3-Dichlor-1-hydroxy-naphthalin²³⁾ in Äthanol gab man zunächst wäBr. Natriumacetatlösung und ließ dann unter Rühren die aus 6.9 g *p*-Nitro-anilin bereitete Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zutropfen. Der braunrote Niederschlag mußte zur Reinigung aus Eisessig/Wasser unter Kohlezusatz umkristallisiert werden, wobei schwarzbraune Schmierengelöst blieben bzw. entfernt wurden. Ausb. 6 g. Schmp. und Misch-Schmp. 250° (Zers.).

c) 0.5 g Chinon Xa wurden in 50 ccm Äthanol mit 0.35 g *p*-Nitro-phenylhydrazin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die gelbe Lösung blutrot färbte. Nach dem Einengen wurde der Niederschlag aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. ca. 250° (Zers.).

$C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$ (362.2) Ber. C 53.1 H 2.79 Cl 19.6 N 11.6
Gef. C 53.6 H 3.01 Cl 19.3 N 11.7

[2.3-Dichlor-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-carbinol (XIIa)

a) Die Suspension von 5 g Epoxyd XIa in 30 ccm Aceton wurde zu 0.05 g vorhydriertem Adams-Katalysator gegeben. Nach 2 Stdn. waren 480 ccm H_2 (ber. 465.5 ccm) aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein farbloser Rückstand, der sich an der Luft rasch blauviolett färbte. Er wurde mehrmals möglichst rasch unter Luftausschluß aus Benzol umkristallisiert und schmolz dann scharf bei 134—135°, wurde bei weiterem Erhitzen braun und fest, um sich erst bei ca. 240° erneut zu verflüssigen. Das Produkt war nur kurze Zeit haltbar.

b) 0.5 g Hydroxyaldehyd XIIIa wurden ebenso in Aceton-Suspension nach Zugabe von 0.01 g vorhydriertem Adams-Katalysator hydriert, wobei erst nach 3 Stdn. die berechnete Menge H_2 (47.5 ccm) aufgenommen war. Das bei analoger Aufarbeitung erhaltene Carbinol XIIa zeigte das gleiche Schmelzverhalten wie das nach a) gewonnene, war aber etwas länger lagerbeständig.

$C_{11}H_8Cl_2O_2$ (243.1) Ber. C 54.4 H 3.32 Gef. C 54.2, 54.8 H 3.92, 2.65

Diacetylderivat von XIIa

a) In die wie vorstehend erhaltene acetonische Hydrierlösung wurde nach Abfiltrieren des Katalysators ohne Isolierung des Carbinols XIIa einige Zeit *Keren* eingeleitet. Nach dem Einengen i. Vak. hinterblieben in fast quantitat. Ausb. farblose Kristalle, Schmp. 141—142° (aus Äthanol).

b) 0.5 g Hydroxyaldehyd XIIIa wurden in 10 ccm Acetanhydrid nach Zugabe von 0.01 g vorhydriertem Adams-Katalysator hydriert. Nach dem Filtrieren wurde i. Vak. eingedampft. Aus Äthanol Schmp. 141—142°, Misch-Schmp. ohne Depression.

c) 1 g Epoxyd XIa wurde in 10 ccm Acetanhydrid mit 0.02 g vorhydriertem Adams-Katalysator hydriert. Nach 2.5 Stdn. waren 110 ccm H_2 aufgenommen. Der Katalysator wurde in der

²³⁾ A. CLAUS und M. KNYRIM, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2924 [1885].

Wärme abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich 0.3 g einer farblosen Substanz ab; sie erwies sich als 2.3-Dichlor-1.4-diacetoxy-naphthalin, Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent.²⁴⁾ Präparat 238–240°. Das Filtrat davon wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 141–142°.

$C_{15}H_{12}Cl_2O_4$ (327.2) Ber. C 55.06 H 3.70 Cl 21.68 Gef. C 55.27 H 3.65 Cl 21.67

2.3-Dibrom-²⁵⁾ und 2.3-Diazido-naphthochinon-(1.4)²⁶⁾ lieferten bei Zugabe überschüssiger absol.-ätherischer Diazomethanolösung zu ihrer methanol. Suspension nach 30 Stdn. neben wenig öligen Produkten die Ausgangs-Chinone zurück.

2-Methoxy-1.1'-oxido-1-methyl-5.6-benzo-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (XI_d): 2 g 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) (X_d)²⁷⁾ wurden, in 50 ccm Methanol suspendiert, mit 200 ccm getrockneter äther. Diazomethanolösung (8facher Überschuß) versetzt. Nach Beendigung der stürmischen N₂-Entwicklung wurde i. Vak. eingedampft. Ausb. 2 g farblose Kristalle, Schmp. 155–156° (aus Methanol oder Aceton).

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.3 H 4.99 OCH₃ 15.3 Gef. C 71.0 H 4.80 OCH₃ 15.2

Beim Übergießen des Epoxyds mit halbkonz. Salpetersäure und gelindem Erwärmen erfolgte unter Entwicklung nitroser Gase heftige Reaktion. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das Ausgangs-Chinon X_d aus; Schmp. und Misch-Schmp. 182–183°.

4-Hydroxy-2-methoxy-naphthaldehyd-(1) (XIII_d): Zur Suspension von 2.02 g XI_d in 150 ccm trockenem Benzol gab man unter kräftigem Rühren 2.5 ccm Borfluorid-ätherat²²⁾. Aus der gelb werdenden Lösung schied sich ein gelber Niederschlag aus. Er wurde nach einigem Stehenlassen abgesaugt (Analyse s. unten) und in 20-proz. Natronlauge eingerührt, worauf man die entstandene Lösung mit 50-proz. Schwefelsäure ansäuerte. Ausb. 1.85 g. Zur Analyse wurde aus viel Äthanol oder Leichtbenzin (Sdp. 120–150°) umkristallisiert. Blaßgelbe Kriställchen, Schmp. 247–248°, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.3 H 4.99 OCH₃ 15.3 Gef. C 71.1 H 4.80 OCH₃ 15.1

Der Aldehyd gab nach den üblichen Methoden ein Semicarbazon vom Schmp. 155–160° (aus Methanol/Wasser) und ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 278–280° (aus Dioxan/Cyclohexan).

Der aus der benzol. Lösung des Epoxyds XI_d mit Borfluorid-ätherat ausfallende gelbe Niederschlag konnte abgesaugt werden und erwies sich als recht stabil. Gelbes Pulver, nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen i. Vak. bei 80° Zers.-P. ca. 130°. Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde der Fluorgehalt bestimmt²⁸⁾, indem das gelbe Produkt zunächst mit überschüss. Natronlauge, dann mit Siliciumdioxid und Schwefelsäure versetzt wurde, worauf man die entstandene Siliciumfluorwasserstoffsäure H₂SiF₆ in einer Kreislaufdestillationsapparatur übertrieb, das Destillat mit Natronlauge neutralisierte und das Fluor-Ion als PbBrF ausfällte. Letzteres wurde abgesaugt und gewaschen, dann in Salpetersäure gelöst und mit einem Überschuß $n/20$ AgNO₃ versetzt, worauf man mit $n/20$ NH₄SCN zurücktitrierte. Der gefundene Wert stimmt auf die Zusammensetzung

$C_{12}H_{10}O_3 \cdot BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (344.2) Ber. F 16.6 Gef. F 16.5, 16.7

²⁴⁾ C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. 149, 8 [1869].

²⁵⁾ O. MILLER, Ber. dtsh. chem. Ges [A] 17, Ref. 356 [1884].

²⁶⁾ K. FRIES und P. OCHWAT, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1299 [1923].

²⁷⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3614 [1949].

²⁸⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. F. SEEL und Herrn Dipl.-Chem. D. WERNER vom Institut für Anorganische Chemie unserer Universität für Rat und Hilfe bei der Fluor-Analyse.

2.4-Dimethoxy-naphthaldehyd-(1)

a) 0.2 g *XIIId* wurden in 5 ccm 10*n* NaOH gelöst, worauf man unter Rühren 1 g *Dimethylsulfat* eintropfen ließ. Es fiel ein farbloses Produkt aus, Schmp. 161—162° (aus Äthanol).

b) Das gleiche Produkt entstand auch in langsamer Reaktion aus *XIIId* mit äther. *Diazomethanol*lösung. Schmp. und Misch-Schmp. 161—162°.

c) 0.2 g 2.4-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1) (*XIV*)¹² wurden in 5 ccm 10*n* NaOH gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 1 g *Dimethylsulfat* versetzt. Das ausfallende Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äthanol keine Schmp.-Depression mit dem nach a) oder b) erhaltenen.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.3) Ber. C 72.2 H 5.62 OCH_3 28.7 Gef. C 72.4 H 5.70 OCH_3 28.5

„Formaldehyd-oxynaphthofluoron“ (*XV*): 1 g *XIIId* wurde mit überschüss. 57-proz. *Jodwasserstoffsäure* unter Rückfluß erhitzt. Es entstand ein roter Niederschlag, der sich nur schlecht aus Dioxan/Wasser umkristallisieren ließ. Er löste sich gut in Methanol oder Äthanol; die methanol. Lösung zeigte bei hoher Konzentration grüne, bei mittlerer gelbgrüne und bei großer Verdünnung hellrosa Fluoreszenz. In verd. Alkalilauge löste sich der Farbstoff mit tief purpurroter Farbe und ließ sich daraus mit Säuren unverändert ausfällen. In allen diesen Eigenschaften sowie im IR-Spektrum erwies er sich als identisch mit einem nach L. KAHL¹³) hergestellten Vergleichsprodukt.

Die folgenden Versuche wurden von Fräulein A. MÜLLER²⁾ ausgeführt:

3-Brom-2-methoxy-1.1'-oxido-1-methyl-5.6-benzo-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (*XIe*): 2.7 g reines 3-Brom-2-methoxy-naphthochinon-(1.4) vom Schmp. 162—163.5° (aus Methanol), das durch Bromieren von 2-Methoxy-naphthochinon²⁷⁾ oder durch kurze Einwirkung von äther. Diazomethanollösung auf 3-Brom-2-hydroxy-naphthochinon-(1.4)²⁴⁾ erhalten worden war, wurden in 50 ccm Methanol suspendiert und unter Rühren bei ca. 0° mit 200 ccm dest. ätherischer *Diazomethanol*lösung (Gehalt ca. 0.6 Mol/l) versetzt. Man ließ die Temperatur auf ca. 15° steigen und brach die Umsetzung nach 3—4 Stdn. ab, indem man i. Vak. einengte. Der gelbliche, erstarrende Rückstand wurde mehrmals aus Aceton und Methanol umkristallisiert. Farblose Kriställchen, Zers.-P. 137°, die sich auch im Exsikkator rasch gelb färbten. Ausb. 1.0—1.5 g.

$C_{12}H_9BrO_3$ (281.1) Ber. C 51.3 H 3.22 Br 28.4 Gef. C 51.4 H 3.12 Br 28.2

Beim Erwärmen mit konz. *Salpetersäure* wurde unter Entwicklung nitroser Gase das *Ausgangs-Chinon Xe* zurückgebildet, Schmp. und Misch-Schmp. 162—163°.

3-Brom-4-hydroxy-2-methoxy-naphthaldehyd-(1) (*XIIIe*)

a) Zur Lösung von 1.4 g *XIe* in 50 ccm trockenem Benzol gab man unter Rühren 1.3 g frisch dest. *Borfluorid-ätherat*²²⁾, wobei sich die Lösung orangerot färbte, dann trübte und ein Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesaugt, in ca. 10-proz. Natronlauge gelöst und die Lösung angesäuert. Schöne, farblose Nadeln, Schmp. 168—169° (Zers.) (aus Methanol oder Aceton).

b) 1 g *bromfreier Aldehyd XIIId* wurde in eine Lösung von 2 g geschmolzenem Natriumacetat in 60 ccm Eisessig eingetragen. Zu der auf 0° gekühlten Lösung ließ man unter Rühren die Lösung von 4 g *Brom* in 100 ccm Eisessig allmählich zutropfen. Am andern Morgen hatten sich farblose Kristalle ausgeschieden, deren Menge beim Verdünnen mit Wasser noch zunahm. Ausb. 1.0—1.2 g. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 169° (Zers.).

$C_{12}H_9BrO_3$ (281.1) Ber. C 51.3 H 3.22 Br 28.4 Gef. C 51.3 H 3.20 Br 28.7

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Dunkelrote Kristalle, Zers.-P. 220° (aus viel Dioxan).

$C_{18}H_{14}BrN_4O_6$ (353.2) Ber. C 46.9 H 2.84 Gef. C 47.1 H 2.67

[3-Brom-4-hydroxy-2-methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol (XIIe)

a) Die Lösung von 1 g XIe in 25 ccm Aceton wurde nach Zugabe von 0.01 g vorhydriertem Adams-Katalysator hydriert. Nach 4—5 Stdn. war die berechnete Menge H_2 (80 ccm) aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen i. Vak. wurde der erstarrte Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Farblose Kriställchen, Zers.-P. 104—106°, die sich nach einigen Tagen unter Braunfärbung zersetzen.

b) Das gleiche Produkt wurde bei analoger Hydrierung von XIIIe erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 104—105° (Zers.).

$C_{12}H_{11}BrO_3$ (283.1) Ber. C 50.9 H 3.88 Br 28.3 Gef. C 51.1 H 3.74 Br 28.5

3-Chlor-2-methoxy-1.11-oxido-1-methyl-5.6-benzo-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (XIf): Aus 3-Chlor-2-methoxy-naphthochinon-(1.4) (XI) vom Schmp. 149° (aus Methanol), welches durch kurze Einwirkung äther. Diazomethanlösung auf 3-Chlor-2-hydroxy-naphthochinon-(1.4)²⁹⁾ erhalten wurde, in analoger Weise wie die Bromverbindung. Farblose Kriställchen, Zers.-P. 115° (aus Aceton).

$C_{12}H_9ClO_3$ (236.6) Ber. C 60.9 H 3.83 Gef. C 60.5 H 3.79

Umsetzung von 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (XVIb) mit Diazomethan zum Pyrazolo-[4'.5':2.3]-naphthochinon-(1.4) (XVIII): 0.65 g XVIb³⁰⁾ wurden mit überschüss. dest. ätherischer Diazomethanlösung (ca. 50 ccm) übergossen. Die lebhaftere Reaktion war nach 3 Min. beendet. Es fielen farblose Kriställchen aus, die sich an der Luft braun färbten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol wurden 0.4 g rein weiße, beständige Kristalle vom Schmp. 348—349° erhalten, die mit einem nach L. F. FIESER und M. A. PETERS⁵⁾ aus Naphthochinon-(1.4) hergestellten Vergleichsprodukt keine Schmp.-Depression ergaben. Auch die IR-Spektren waren identisch.

1'-Methyl-pyrazolo-[4'.5':2.3]-naphthochinon-(1.4) (XIX)

a) 1 g XVIII wurde in 50 ccm Methanol mit 50 ccm dest. ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Dabei ging der Ausgangsstoff unter lebhafter N_2 -Entwicklung in Lösung, während sich alsbald das Methylierungsprodukt ausschied. Schmp. 179° (aus Äthanol), Ausb. fast quantitativ.

b) 0.5 g des nach L. F. FIESER⁵⁾ hergestellten Pyrazolochinons wurden in überschüss. 10n NaOH tropfenweise mit 0.5 ccm Dimethylsulfat unter Rühren versetzt. Nach kurzem Aufkochen wurde mit Wasser verdünnt, der gelbliche Niederschlag abgesaugt und aus halbkonz. Salpetersäure umkristallisiert. Beim Erkalten fielen farblose Blättchen aus, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 178—179°.

c) 3 g 2-Methylmercapto-naphthochinon-(1.4) (XVIc)³¹⁾ vom Schmp. 182—184° (aus Eisessig) wurden in 50 ccm Methanol suspendiert und bei 0° mit 150 ccm dest. ätherischer Diazomethanlösung (Überschuß) versetzt. Dabei färbte sich das Gemisch tief orange. Man entfernte das Kühlbad, worauf bei ca. 10° Gasentwicklung unter starkem Geruch nach Methylmercaptan oder Dimethylsulfid eintrat. Am andern Morgen wurde die farblos gewordene Lösung eingeeengt. Dabei wurden 2,0 g des gleichen Produkts wie nach a) oder b) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 178—179°.

$C_{12}H_8N_2O_2$ (213.2) Ber. C 67.9 H 3.79 N 13.2 Gef. C 67.5 H 3.68 N 13.2

²⁹⁾ C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. 143, 5 [1867].

³⁰⁾ TH. ZINCKE und M. SCHMIDT, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2753 [1894].

³¹⁾ L. F. FIESER und R. H. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 71, 3609 [1949].

Wenn man die Umsetzung nach c) ohne Methanol vornahm, dauerte sie erheblich länger; die Lösung war auch nach 3 Tagen noch nicht völlig farblos. Beim Einengen wurde jedoch, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute, das gleiche Produkt wie oben erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 178—179°.

2-Methylsulfinyl-naphthochinon-(1.4) (XVIIc): Zur Lösung von 10 g XVIIc in 500 ccm Eisessig gab man unter Rühren 11 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd*. Man rührte noch 16 Stdn. bei Raumtemperatur und engte die Lösung dann bei 30—40° Badtemperatur i. Vak. ein, wobei ein gelber Rückstand verblieb. Aus Methanol kleine, gelbe Nadeln, Schmp. 160—161°, Ausb. 9—10 g.

$C_{11}H_8O_3S$ (220.2) Ber. C 60.0 H 3.66 S 14.6 Gef. C 60.0 H 3.67 S 14.6

2-Methylsulfonyl-naphthochinon-(1.4) (XVIIe): 1 g XVIIe wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 0.5 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* kurz aufgekocht. Nach dem Eindunsten i. Vak. hinterblieben gelbe Kristalle, Schmp. 150—151° (aus Äthanol). Ausb. ca. 1 g.

$C_{11}H_8O_4S$ (236.2) Ber. C 56.0 H 3.41 S 13.6 Gef. C 56.0 H 3.43 S 13.7

Umsetzung des Sulfoxyds XVIId mit Diazomethan: 0.1 g Sulfoxyd wurden im Eisbad mit eisgekühlter dest. ätherischer *Diazomethanlösung* (20 ccm Überschuß) übergossen. Dabei wurden die gelben Kristalle sofort farblos. Nach Zugabe einiger Tropfen Methanol begann allmählich N_2 -Entwicklung, wobei der Niederschlag in Lösung ging. Beim Eindunsten i. Vak. hinterblieben in fast quantitat. Ausb. farblose Kristalle von *1'-Methyl-pyrazolo-[4'.5':2.3]-naphthochinon-(1.4)* (XIX). Aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 178—179°.

Umsetzung des Sulfons XVIIe mit Diazomethan: 0.05 g Sulfon wurden wie oben mit dest. ätherischer *Diazomethanlösung* (15 ccm) umgesetzt, wobei die gelben Kristalle wieder zunächst farblos wurden und nach Zugabe von etwas Methanol N_2 -Entwicklung erfolgte. Die Lösung wurde jedoch zunächst gelbbraun und entfärbte sich erst dann allmählich. Nach dem Eindunsten und Umkristallisieren aus Äthanol wurde das gleiche *Pyrazolderivat XIX* erhalten; Schmp. und Misch-Schmp. 178—179°.