

RUDOLF GOMPPER, EBERHARD KUTTER *)
und RICHARD R. SCHMIDT **)

Ketenderivate, VII¹⁾

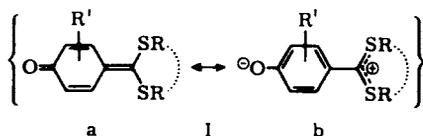
Reaktionen der ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethide²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 20. Oktober 1964)

ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethide zeigen nucleophile bzw. basische sowie elektrophile Eigenschaften. — Dimethylsulfat, Acetylchlorid und HBr greifen am O-Atom unter Bildung von Carbonium-sulfoniumsalzen an. Durch Umsetzung mit P_2S_5 entstehen Thiochinonmethid-Derivate. Persäuren liefern Disulfone bzw. deren Hydrolyseprodukte. — Bei der Einwirkung von Hydrazin resultieren Hydroxyaryl-thioimidsäure-alkylester. Erhitzen mit *o*-Amino-phenol, *o*-Amino-thiophenol, *o*-Phenylendiamin und Äthylendiamin liefert 2-[*p*-Hydroxy-aryl]-benzazole und -imidazoline. Die Umsetzung mit 1.8-Diaminonaphthalin führt zu 2-[*p*-Hydroxy-aryl]-perimidinen. Beim Zusammenschmelzen mit Acyl- und Thioacylhydrazinen erhält man 1.3.4-Oxidiazole und 1.3.4-Thiadiazole. — 2-[*p*-Hydroxy-aryl]-benzimidazole und -perimidine reagieren mit Methyltosylat zu Quartär-Salzen, die sich mit Alkoholat in neue Chinonmethide des Ketenaminal-Typs umwandeln lassen. Die Elektronenstruktur dieser Verbindungen wird diskutiert.

Die nach verschiedenen Verfahren^{1,3)} bequem zugänglichen ω,ω -Bis-alkyl(aryl)-mercapto-chinonmethide I beziehen ihre im Vergleich zu den einfachen Chinonmethiden auffallend große Stabilität aus der Mesomerie $Ia \leftrightarrow Ib$. Der Anteil der polaren Grenzstruktur Ib am Grundzustand liegt in der Größenordnung von 10 bis 20%³⁾.



Das Formelbild läßt erwarten, daß die Chinonmethide I sowohl elektrophilen als auch nucleophilen Reagenzien Angriffspunkte bieten. Ein elektrophiler Angriff ist vor allem am O-Atom, in Sonderfällen auch an den S-Atomen zu erwarten, ein nucleophiler am C-Atom der Methylene- oder der Carbonyl-Gruppe.

*) Teil der Dissertat. E. KUTTER, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

**) Teil der Dissertat. R. SCHMIDT, Techn. Hochschule Stuttgart 1962.

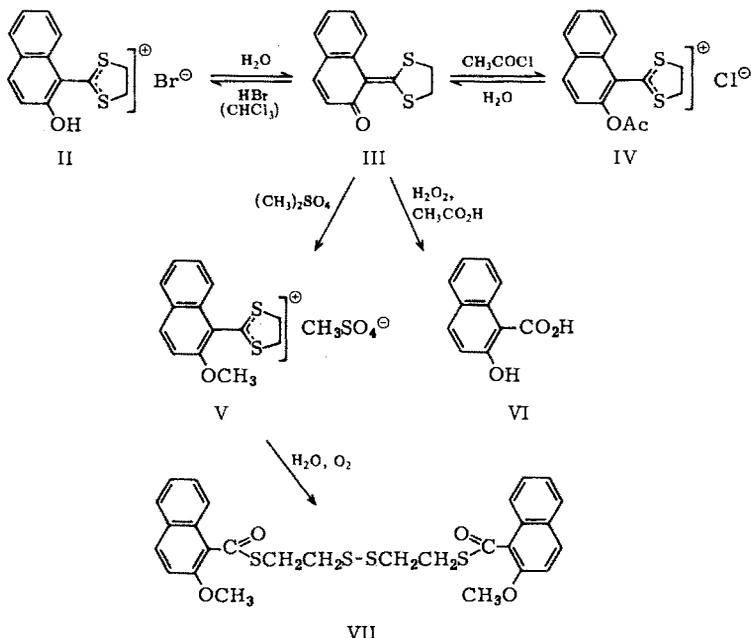
1) VI. Mittel.: R. GOMPPER und E. KUTTER, Chem. Ber. 98, 1365 [1965], vorstehend.

2) R. GOMPPER und R. SCHMIDT, Angew. Chem. 74, 780 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 596 [1962].

3) R. GOMPPER, R. SCHMIDT und E. KUTTER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

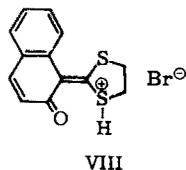
REAKTIONEN MIT ELEKTROPHILEN REAGENZIEN

Die basischen Eigenschaften von I erhellen aus der quantitativen Bildung des Hydrobromids II bei der Umsetzung des Naphthochinon-(1.2)-[*S,S'*-äthylen-dimercapto-methids-(1)] (III) mit Bromwasserstoff in Chloroform. III ist allerdings nur eine relativ schwache Base, denn in Gegenwart von Wasser wird sie aus II regeneriert.



Analog verhält sich das Acetylderivat IV. Auch das beim Erhitzen von III mit Dimethylsulfat auf 110° resultierende *S,S'*-Äthylen-dimercapto-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-carbonium-methylsulfat (V) ist gegen Wasser nicht stabil. Hier entsteht jedoch an Stelle von III unter Öffnung des 1,3-Dithia-cyclopentanringes und Oxydation durch Luft-sauerstoff das Disulfid VII (dessen IR-Spektrum zeigt eine Bande bei $1685/\text{cm}$ ($\nu\text{C}=\text{O}$) und ist damit dem des 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-thiobenzoessäure-*S*-methylesters³⁾ sehr ähnlich).

Daß bei den Umsetzungen von III mit HBr und Acetylchlorid ebenso das O-Atom angegriffen wird wie bei der Reaktion mit Dimethylsulfat (hier ist die *O*-Methylierung durch die Umwandlung von V in VII sichergestellt), ergibt sich zunächst schon daraus, daß die Verbindungen II, IV und V praktisch dieselbe rote Farbe besitzen. Die strukturelle Verwandtschaft geht auch aus den Gesamt-UV-Absorptionsspektren (s. Tab. 1) hervor. In die Reihe dieser Salze gehört auch das Bis-methylmercapto-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-carbonium-methylsulfat, dessen Konstitution eindeutig festliegt³⁾.

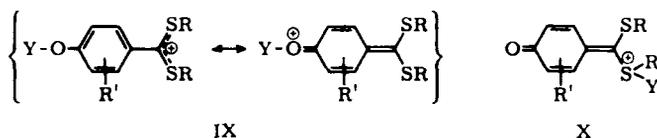


Die Formel II für das Hydrobromid von III wird schließlich auch durch das IR-Spektrum bestätigt. Das Fehlen einer Carbonylbande oberhalb von $1600/\text{cm}$ schließt eine *S*-Protonierung zu VIII aus.

Tab. 1. Absorptionsmaxima von Carbonium-sulfoniumsalzen (in Acetonitril)

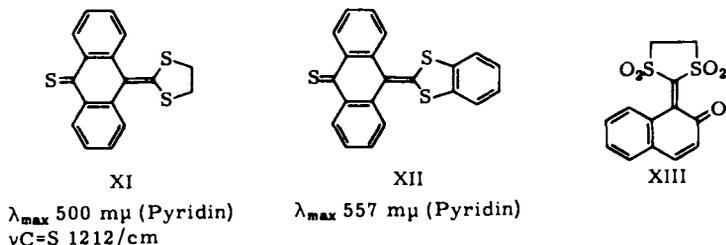
	λ_{\max} (m μ)	log ϵ
II	446, 426, 300	3.98, 4.00, 4.13
IV	442, 423, 299	4.02, 4.09, 4.24
V	464, 376, 309	4.19, 3.89, 3.71
V, OH statt OCH ₃	460, 370, 318	3.41, 3.30, 4.16

Die Bildung von II, IV und V entspricht auch den theoretischen Erwartungen. Es handelt sich bei I bzw. III um ambifunktionelle nucleophile Verbindungen⁴⁾; das O-Atom und die beiden S-Atome sind die nucleophilen Zentren. Da von den beiden Produkten IX und X, die bei der Einwirkung von Y⁺ auf I entstehen können, IX



ohne Zweifel das viel stabilere ist (in IX sind die Mesomerieverhältnisse ähnlich wie in I, in X ist dagegen die Mesomerie gestört), wird IX sowohl bei thermodynamisch als auch bei kinetisch gesteuerten Reaktionen bevorzugt entstehen.

Die Einwirkung von P₂S₅ auf I fügt sich gut in das allgemeine Schema ein. In Pyridin als Lösungsmittel entstehen aus XIV bzw. der entspr. S.S'-*o*-Phenylen-dimercaptomethylen-Verbindung die beiden 10-Dimercaptomethylen-thioanthrone XI und

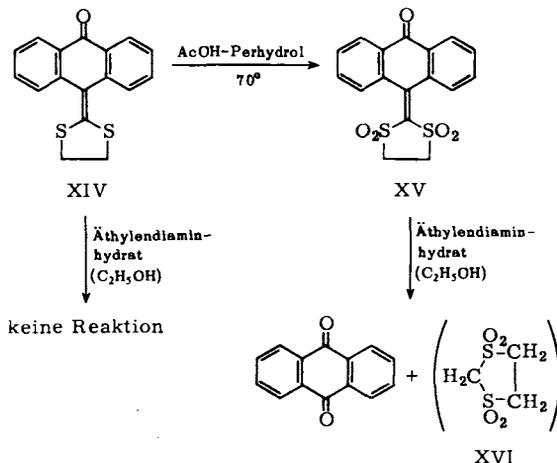


XII in sehr guten Ausbeuten. Auch die übrigen Chinonmethide I, ausgenommen die 2,6-Di-*tert*-butyl-Derivate, liefern in Pyridin mit P₂S₅ unter Wärmeentwicklung tief rotviolette Lösungen. Allerdings gelang es uns hier nicht, reine Verbindungen zu isolieren.

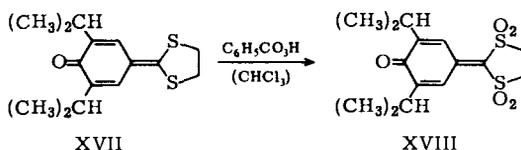
Oxydationsmittel (H₂O₂, Persäuren) greifen I bzw. III erwartungsgemäß an den S-Atomen an. Die Umsetzung von III mit Perhydrol in Eisessig bei 70° lieferte allerdings nicht das erwartete Disulfon XIII, sondern 2-Hydroxy-naphthoesäure-(I) (VI) (Strukturbeweis für III). Das Methid-C-Atom ist offenbar durch die beiden SO₂-Gruppen und die CO-Gruppe so stark positiviert, daß XIII rasch zu VI hydrolysiert wird. Diese Annahme wird durch das Ergebnis der Oxydation von XIV bestätigt. Unter denselben Reaktionsbedingungen entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute

⁴⁾ R. GOMPPER, Angew. Chem. 76, 412 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 560 [1964].

das Disulfon XV. Dessen im Vergleich zu XIII größere Hydrolysenbeständigkeit dürfte hauptsächlich auf die kleinere Aromatisierungstendenz des tricyclischen Systems zurückzuführen sein. Die Aufhebung der Mesomerie zwischen der CO-Gruppe und den S-Atomen in den Disulfonen bewirkt aber in jedem Fall eine deutliche Steigerung der Reaktivität. Während XIV beim Erhitzen mit Äthylendiamin-hydrat keine Veränderung erleidet, entsteht aus XV Anthrachinon. Das Disulfon XVI konnte nicht isoliert werden, da es sich unter basischen Bedingungen zersetzt⁵⁾.



In Abwesenheit von Wasser können auch solche ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethide in Disulfone übergeführt werden, deren Reaktivität die von III erreicht. Ein Beispiel dafür ist die Oxydation von XVII zu XVIII mit Benzopersäure in Chloroform:



Die UV- und IR-Spektren von XV und XVIII (s. Tab. 2) demonstrieren die Ausschaltung der S-Atome aus dem mesomeren System durch eine hypsochrome Verschiebung der UV-Maxima um ca. 100 m μ gegenüber den Ausgangsprodukten. Bei den IR-Spektren (ν C=O) ist der Unterschied weniger auffallend, läßt aber doch den stärkeren Doppelbindungscharakter von C=O erkennen (vgl. l. c.³⁾).

Tab. 2. UV-Absorptionsmaxima (in Methylchlorid) und IR-Banden (in KBr; cm⁻¹) der Disulfone XV und XVIII

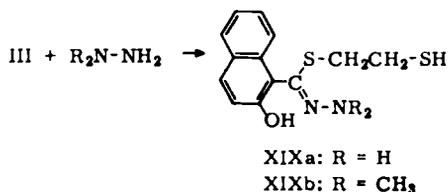
	ν CO	ν_{as} SO ₂	ν_s SO ₂	λ_{max} (m μ)
XV	1665	1305 1261	1120	323
XVIII	1628	1310 1265	1121	324

⁵⁾ A. K \ddot{o} rz, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1124 [1900].

REAKTIONEN MIT NUCLEOPHILEN REAGENZIEN

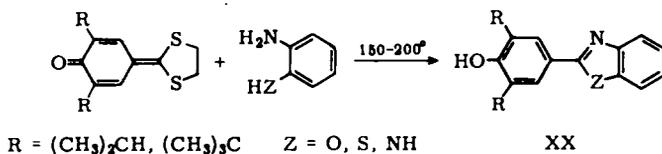
Der bevorzugte Angriffspunkt nucleophiler Reagenzien in I oder III ist das Methid-C-Atom. Über Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen, die z. T. an der Carbonylgruppe erfolgen, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Während ω,ω -Bis-methylmercapto-chinonmethide, die sich von einwertigen Phenolen und Naphtholen ableiten, z. T. schon mit Wasser und Methanol reagieren, setzen sich die entsprechenden *S,S'*-Äthylen-Derivate nicht einmal mehr mit prim. aliphatischen und aromatischen Aminen um. Gut gelingt jedoch stets die Umsetzung

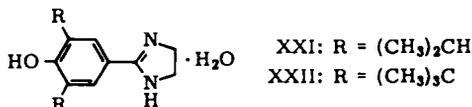


mit Hydrazin (Erwärmen in Äthanol); aus III entstehen z. B. die *N*-Amino-thioimid-säureester XIX. Auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in organischen Solventien könnte man vermuten, daß sie als Zwitter-Ionen vorliegen.

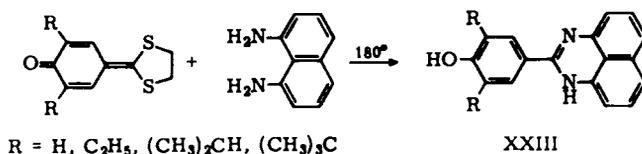
Durch Verwendung von 1.2- und 1.3-Diaminen sowie verwandten Verbindungen läßt sich die Reaktionsträgheit der *S,S'*-Äthylen- ω,ω -dimercapto-chinonmethide überwinden. Zusammenschmelzen mit *o*-Amino-phenol, *o*-Amino-thiophenol und *o*-Phenylendiamin liefert unter Abspaltung von Dithioglykol in meist sehr guten Ausbeuten 2-[*p*-Hydroxy-phenyl]-benzazole XX:



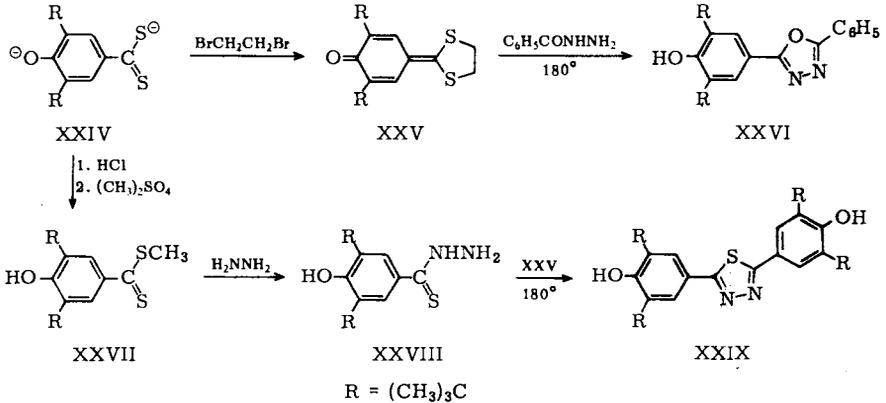
Analog entstehen beim Erhitzen mit Äthylendiamin-hydrat auf 200° 2-[*p*-Hydroxy-phenyl]-imidazolin-hydrate (XXI bzw. XXII).



Ebenso glatt wie mit 1.2-Diaminen setzen sich die *S,S'*-Äthylen- ω,ω -dimercapto-chinonmethide mit 1.8-Diamino-naphthalin zu den leuchtend gelben 2-[*p*-Hydroxy-phenyl]-perimidinen XXIII um:



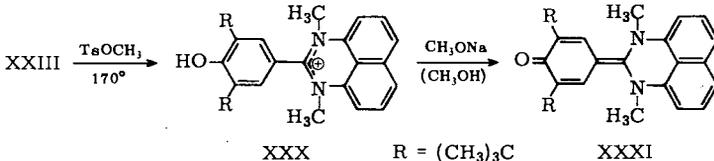
1.3.4-Oxdiazole (z. B. XXVI) und 1.3.4-Thiadiazole lassen sich schließlich aus I und Säurehydraziden sowie Thio Säurehydraziden herstellen. Interessant ist dabei, wie am Beispiel der Synthese des Thiadiazols XXIX dargelegt, daß sich die Reaktionspartner leicht aus denselben Ausgangsprodukten gewinnen lassen:



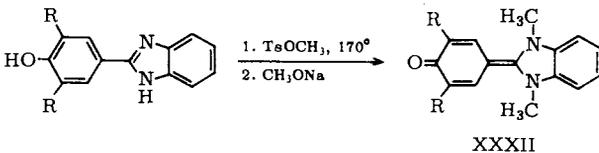
Aus dem Di-Anion XXIV der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-dithiobenzoessäure³⁾ erhält man mit Äthylenbromid das Chinonmethid XXV, das beim Zusammenschmelzen mit Benzhydrazid das Oxidiazol XXVI liefert. Aus XXIV kann man aber auch über den Dithioester XXVII das Thiohydrazid XXVIII herstellen, das dann bei der Reaktion mit XXV das Thiadiazol XXIX ergibt.

ω -BIS-[ALKYL-ARYL-AMINO]-CHINONMETHIDE

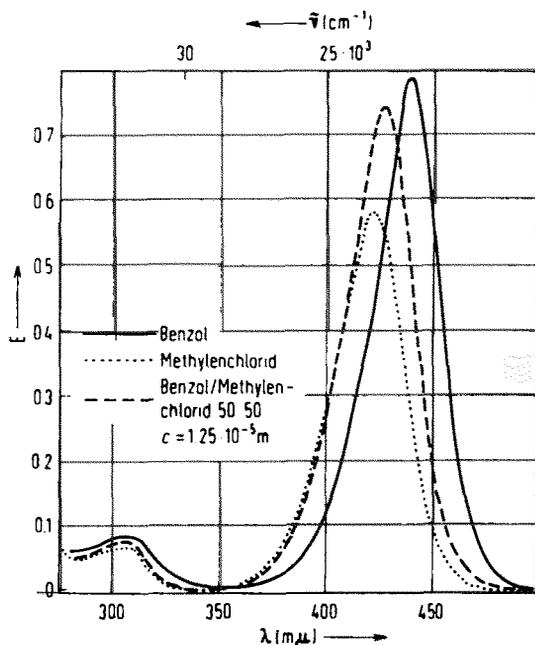
Erhitzt man 2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-perimidin (XXIII, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$) mit Methyltosylat auf 170° , so resultiert das quartäre Salz XXX. Durch Abspaltung von *p*-Toluolsulfonsäure mittels Na-Methylats erhält man daraus das in die Ketenaminal-Reihe gehörende Chinonmethid XXXI:



Analog läßt sich 2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-benzimidazol (XX, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{Z} = \text{NH}$) in das Chinonmethid XXXII überführen:

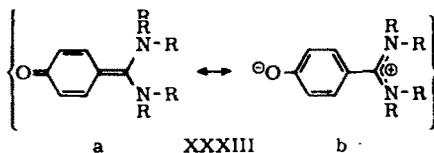


XXXI und XXXII sind gelbe Substanzen mit hohen Schmelzpunkten. Im Gegensatz zu I bzw. III zeigen sie aber, wie die Abbild. zeigt, nicht positive, sondern negative



Lösungsmittelabhängigkeit des Absorptionsspektrums von XXXII
(Benzol-Methylenchlorid)

Solvatochromie. Daraus müßte man an sich schließen, daß im Grundzustand die polare Grenzstruktur XXXIIIb überwiegt und demgemäß Verbindungen dieses Typs als Betaine zu formulieren seien. Es ist jedoch zu bedenken, daß durch polare Lösungsmittel nicht nur der angeregte, sondern auch der Grundzustand im Sinne einer Begünstigung der polaren Grenzstruktur beeinflusst wird, so daß, wie aus Dipolmomentmessungen hervorgeht, Solvatochromie-Umkehrung schon eintreten kann⁶⁾, wenn der



Anteil der polaren Grenzstruktur kleiner als 50% ist. Auf jeden Fall darf angenommen werden, daß der Anteil von XXXIIIb am Grundzustand von XXXIII größer ist als der von Ib am Grundzustand von I, wengleich sich die IR-Spektren ($\nu\text{C}=\text{O}$) von XXXIII und I kaum voneinander unterscheiden.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK danken wir für die Förderung dieser Arbeit aus Institutsmitteln. Unser Dank gilt ferner der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBENFABRIKEN BAYER AG für ihre Unterstützung.

⁶⁾ E. LIPPERT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-1.3-dithiolanium-bromid (II): Durch Einleiten von *HBr* in die Lösung von Naphthochinon-(1.2)-[*S.S'*-äthylen-dimercaptomethid-(1)]^{1,3} (III) in Chloroform. Ausb. quantitativ. Aus Acetonitril rote Kristalle, Schmp. 227—228° (Zers.).

C₁₃H₁₁OS₂Br (327.3) Ber. C 47.75 H 3.36 Br 24.35 Gef. C 47.44 H 3.52 Br 25.02

2-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-1.3-dithiolanium-chlorid (IV): Zur Lösung von 2.46 g III in 20 ccm absol. Chloroform wurde unter Rühren 1.0 g Acetylchlorid getropft. Der nach wenigen Min. ausgefallene rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Acetonitril gewaschen. Aus absol. Acetonitril rote Kristalle. Ausb. 3.1 g (96%), Schmp. 161—163°.

C₁₅H₁₃O₂S₂Cl (324.8) Ber. C 55.46 H 4.03 S 19.74 Gef. C 55.07 H 4.16 S 19.23

2-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-1.3-dithiolanium-methylsulfat (V): 2.46 g III und 5.04 g Dimethylsulfat wurden 25 Min. auf 110° erhitzt. Das Öl wurde mit Äther gewaschen und mittels Acetonitrils zur Kristallisation gebracht. Aus absol. Acetonitril rote Kristalle. Ausb. 3.15 g (84%).

C₁₄H₁₃OS₂CH₃SO₄ (372.5) Ber. C 48.37 H 4.33 S 25.82 Gef. C 47.77 H 4.19 S 26.92

Bis-[2-(2-methoxy-naphthoyl-(1)-mercapto)-äthyl]-disulfid (VII): Die Lösung von V in Wasser trübte sich sofort, nach 10 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad hatte sich ein gelbliches Öl abgeschieden, das nach Erkalten erstarrte. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 145°.

C₂₈H₂₆O₄S₄ (554.8) Ber. C 60.61 H 4.72 S 23.11 Gef. C 61.07 H 4.93 S 23.32

2-Hydroxy-naphthoesäure-(1) (VI): Zur Lösung von 2.46 g III in 60 ccm Eisessig wurden bei 60° 6 g Perhydrol (30-proz.) getropft. Nachdem die Mischung farblos geworden war, wurde sie in Eiswasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Aus Benzol farblose Kristalle. Ausb. 1.2 g (64%), Schmp. 157° (Lit.⁷⁾: 157°).

10-[*S.S'*-Äthylen-dimercaptomethylen]-thioanthron (XI): Die Mischung von 5.92 g 10-[*S.S'*-Äthylen-dimercaptomethylen]-anthron^{1,3} (XIV) und 5.0 g P₂S₅ wurde mit 30 ccm Pyridin 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Die auskristallisierten dunkelvioletten Nadeln wurden aus Pyridin umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (64%), Schmp. 220—221°.

C₁₇H₁₂S₃ (312.5) Ber. C 65.34 H 3.87 S 30.78 Gef. C 65.30 H 4.00 S 30.12

10-[*S.S'*-*o*-Phenylen-dimercaptomethylen]-thioanthron (XII): Wie vorstehend beschrieben, aus 6.9 g 10-[*S.S'*-*o*-Phenylen-dimercaptomethylen]-anthron^{1,3} in 40 ccm Pyridin. Aus Pyridin dunkelviolette Nadeln. Ausb. 6.5 g (94%), Schmp. 249°.

C₂₁H₁₂S₃ (360.5) Ber. C 69.96 H 3.36 S 26.68 Gef. C 69.94 H 3.63 S 26.48

10-[*S.S'*-Äthylen-dimercaptomethylen]-anthron-*S.S.S'.S'*-tetroxid (XV): Die Lösung von 8.9 g XIV in 210 ccm Eisessig wurde bei 70° mit 17 g Perhydrol (30-proz.) versetzt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten (Rühren). Dann fügte man weitere 17 g Perhydrol zu und erhitzte noch 3 Stdn. Nach Abkühlen wurden die blaßgelben Kristalle abgesaugt; sie waren analysenrein (Umkristallisieren aus Dimethylformamid möglich). Ausb. 10 g (93%), Schmp. unter Dunkelfärbung und Zers. ab 288°.

C₁₇H₁₂O₅S₂ (360.4) Ber. C 56.64 H 3.36 S 17.79 Gef. C 56.50 H 3.34 S 17.73

2.6-Diisopropyl-benzochinon-[*S.S'*-äthylen-dimercaptomethid-(4)]-*S.S.S'.S'*-tetroxid (XVIII): 2.8 g 2.6-Diisopropyl-benzochinon-[*S.S'*-äthylen-dimercaptomethid-(4)]¹ (XVII) wurden mit 5.52 g Perbenzoesäure (40 mMol) in 245 ccm Chloroform versetzt. Nachdem die

⁷⁾ R. SCHMITT und E. BURKARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2701 [1887].

Reaktionsmischung wäßr. KJ-Lösung nicht mehr oxydierte (ca. 3 Tage), wurde sie mit eis-kalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet und das Chloroform im Rotationsverdampfer abgezogen. Aus Dimethylformamid/Wasser orangegelbe Kristalle. Ausb. 3.0 g (87%), Schmp. 170° (Zers.).

$C_{15}H_{20}O_5S_2$ (344.4) Ber. C 52.25 H 5.85 S 18.64 Gef. C 52.35 H 5.43 S 18.36

Anthrachinon aus dem Disulfon XV: 3.6 g XV wurden mit 5 ccm Äthylendiamin-hydrat in 50 ccm Äthanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Das dunkel gefärbte Gemisch wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 286°.

N-Amino-2-hydroxy-thionaphthimidsäure-(1)-[β-mercapto-äthylester] (XIX a): 2.46 g III und 1.0 g *Hydrazinhydrat* wurden in 20 ccm Äthanol 40 Min. zum Sieden erhitzt, dann wurde das Äthanol i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser farblose Kristalle. Ausb. 1.9 g (69%), Schmp. 118°.

$C_{13}H_{14}N_2OS_2$ (278.4) Ber. C 56.08 H 5.08 N 10.06 Gef. C 55.54 H 5.57 N 10.10

N-Dimethylamino-2-hydroxy-thionaphthimidsäure-(1)-[β-mercapto-äthylester] (XIX b): Wie vorstehend beschrieben mit 2.4 g *N.N-Dimethyl-hydrazin* (8 Stdn.). Aus Äthanol farblose Kristalle. Ausb. 2.5 g (81%), Schmp. 212°.

$C_{15}H_{18}N_2OS_2$ (306.4) Ber. C 58.78 H 5.92 N 9.15 Gef. C 58.33 H 5.67 N 8.72

2-[4-Hydroxy-3.5-diisopropyl-phenyl]-benzimidazol (XX, R = (CH₃)₂CH, Z = NH): 14.0 g XVII und 39.2 g *o-Phenylendiamin* wurden 90 Min. auf 200° erhitzt. Zur Entfernung des überschüss. *o-Phenylendiamins* wurde die erkaltete Masse mit Wasser ausgekocht und heiß abgesaugt. Es wurde aus Dimethylformamid/Wasser (A-Kohle) umkristallisiert und getrocknet. Farblose Nadeln. Ausb. 12.5 g (85%), Schmp. (nach Sintern) 270–272°.

$C_{19}H_{22}N_2O$ (294.4) Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.54 Gef. C 77.70 H 7.74 N 9.55

2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-benzimidazol (XX, R = (CH₃)₃C, Z = NH): Aus 15.4 g 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-[*S.S'*-äthylen-dimercaptomethid-(4)]^{1,3} (XXV), wie vorstehend beschrieben. Aus Dimethylformamid/Wasser farblose Kristalle. Ausb. 13.3 g (83%), Schmp. 347° (Zers.).

$C_{21}H_{26}N_2O$ (322.4) Ber. C 78.21 H 8.13 N 8.69 Gef. C 77.99 H 8.03 N 8.86

2-[4-Hydroxy-3.5-diisopropyl-phenyl]-benzoxazol (XX, R = (CH₃)₂CH, Z = O): 2.8 g XVII und 1.0 g *o-Amino-phenol* wurden gut gemischt und 30 Min. auf 150° erhitzt. Nach Abkühlen wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Kristalle. Ausb. 2.4 g (82%), Schmp. 172°.

$C_{19}H_{21}NO_2$ (295.4) Ber. C 77.25 H 7.16 N 4.74 Gef. C 77.15 H 7.26 N 4.61

2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-benzoxazol (XX, R = (CH₃)₃C, Z = O): Aus 3.0 g XXV, wie vorstehend beschrieben. Aus Acetonitril farblose Nadeln. Ausb. 2.5 g (78%), Schmp. 165°.

$C_{21}H_{25}NO_2$ (323.4) Ber. C 77.99 H 7.79 N 4.33 Gef. C 77.89 H 7.70 N 4.37

2-[4-Hydroxy-3.5-diisopropyl-phenyl]-benzthiazol (XX, R = (CH₃)₂CH, Z = S): 7.0 g XVII und 6.25 g *o-Amino-thiophenol* wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Kristalle. Ausb. 4.0 g (52%), Schmp. 160–162°.

$C_{19}H_{21}NOS$ (311.4) Ber. C 73.27 H 6.80 N 4.50 Gef. C 73.57 H 7.04 N 4.58

2-[4-Hydroxy-3.5-diisopropyl-phenyl]-imidazolin-hydrat (XXI): 2.8 g XVII und 20 ccm Äthylendiamin-hydrat wurden 8 Stdn. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und weitere Substanz durch Eingießen des Filtrats in Wasser gewonnen. Aus Dimethylformamid/Wasser farblose Nadeln. Ausb. 1.2 g (46%), Schmp. 214–215°.

$C_{15}H_{24}N_2O_2$ (264.4) Ber. C 68.15 H 9.15 N 10.60 Gef. C 68.22 H 9.30 N 10.85

2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-imidazolin-hydrat (XXII): Aus 3.0 g XXV, wie vorstehend beschrieben. Aus Dimethylformamid/Wasser farblose Nadeln. Ausb. 1.6 g (55%), Schmp. 210–211°.

$C_{17}H_{28}N_2O_2$ (292.4) Ber. C 69.82 H 9.65 N 9.58 Gef. C 69.93 H 9.55 N 9.36

2-[4-Hydroxy-phenyl]-perimidin (XXIII, R = H): 9.8 g (50 mMol) Benzochinon-[S.S'-äthylendimercaptomethid]¹⁾ und 23.7 g (150 mMol) 1.8-Diamino-naphthalin wurden 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Abkühlen wurden 60 ccm warmes Benzol zugegeben, und das Produkt wurde abgesaugt. Aus Acetonitril gelbe Kristalle. Ausb. 9.5 g (73%), Schmp. unter langsamer Dunkelfärbung und Zers. ab 240°.

$C_{17}H_{12}N_2O$ (260.3) Ber. C 78.44 H 4.64 N 10.77 Gef. C 77.96 H 5.01 N 11.13

Nach demselben Verfahren wurden die folgenden 3 Verbindungen hergestellt:

2-[4-Hydroxy-3.5-diäthyl-phenyl]-perimidin (XXIII, R = C₂H₅): Aus Acetonitril gelbe Blättchen. Ausb. 10.2 g (65%), Schmp. unter langsamer Dunkelfärbung und Zers. ab 230°.

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316.4) Ber. C 79.71 H 6.37 N 8.86 Gef. C 79.55 H 6.70 N 8.75

2-[4-Hydroxy-3.5-diisopropyl-phenyl]-perimidin (XXIII, R = (CH₃)₂CH): Aus Acetonitril gelbe Kristalle. Ausb. 14.5 g (84%), Schmp. unter langsamer Dunkelfärbung und Zers. ab 232°.

$C_{23}H_{24}N_2O$ (344.4) Ber. C 80.20 H 7.02 N 8.13 Gef. C 80.24 H 7.22 N 7.85

2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-perimidin (XXIII, R = (CH₃)₃C): Aus Acetonitril feine gelbe Nadeln. Ausb. 16 g (86%), Schmp. unter langsamer Dunkelfärbung und Zers. ab 235°.

$C_{25}H_{28}N_2O$ (372.5) Ber. C 80.61 H 7.58 N 7.52 Gef. C 80.99 H 7.81 N 7.18

2-Phenyl-5-[4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (XXVI): 3.0 g XXV wurden mit 1.5 g Benzhydrazid 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Aus Acetonitril farblose Kristalle. Ausb. 2.9 g (83%), Schmp. 203–204°.

$C_{22}H_{26}N_2O_2$ (350.4) Ber. C 75.41 H 7.48 N 7.99 Gef. C 75.13 H 7.43 N 8.13

4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-thiobenzoessäure-hydrazid (XXVIII): 2.96 g 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-dithiobenzoessäure-methylester¹⁾ (XXVII) wurden in 50 ccm siedendem Methanol gelöst und 1.5 g Hydrazinhydrat zugegeben. Unter heftigem Sieden erfolgte Entfärbung der orangefarbenen Reaktionslösung. Nach Eingießen in Wasser, Trocknen und Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln. Ausb. 2.7 g (97%), Schmp. 178–179°.

$C_{15}H_{24}N_2OS$ (280.4) Ber. C 64.25 H 8.63 N 9.99 Gef. C 63.98 H 8.68 N 10.07

2.5-Bis-[4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-1.3.4-thiadiazol (XXIX): Aus 2.8 g XXVIII und 3.0 g XXV, wie bei XXVI beschrieben. Aus Acetonitril schwach rosafarbene Kristalle. Ausb. 4.0 g (81%), Schmp. 236°.

$C_{30}H_{24}N_2O_2S$ (494.8) Ber. C 72.84 H 8.56 N 5.66 Gef. C 72.63 H 8.70 N 5.89

1.3-Dimethyl-2-(3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yliden)-1.2-dihydro-perimidin (XXXI): 3.7 g 2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-perimidin wurden mit 15 g *Methylrosylat* 90 Min. auf 170° erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch in etwa derselben Menge Methanol gelöst und das Salz *XXX* durch langsame Zugabe von Äther ausgefällt. 2.85 g des rohen Salzes wurden zu 0.27 g *Na-Methylat* in 10 ccm Methanol gegeben; nach einiger Zeit schieden sich feine orangegelbe Kristalle ab. Ausb. 1.7 g (85%), Schmp. 285°.

$C_{27}H_{32}N_2O$ (400.5) Ber. C 80.97 H 8.05 N 6.99 Gef. C 80.74 H 8.23 N 6.79

1.3-Dimethyl-2-/3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yliden)-1.2-dihydro-benzimidazol (XXXII): Aus 3.2 g 2-[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-benzimidazol, wie vorstehend beschrieben. 2.6 g des rohen Salzes wurden weiterverarbeitet. Das Methanol wurde abgezogen und der Rückstand mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Einengen der benzol. Lösung erfolgte Kristallisation. Aus Benzol gelbe Kristalle. Ausb. 0.7 g (40%), Schmp. 311°.

$C_{23}H_{30}N_2O$ (350.5) Ber. C 78.81 H 8.63 N 7.99 Gef. C 78.67 H 8.28 N 8.15