

Gottfried Schill

Notiz zur Nitrierung von 2.3.6-Tribrom-hydrochinon-4-methyläther

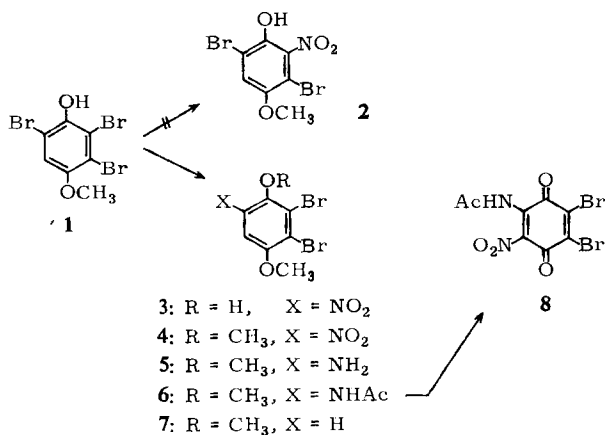
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 24. Juli 1965)

Bei der Umsetzung von 2.3.6-Tribrom-hydrochinon-4-methyläther (**1**) mit Kaliumnitrit in Eisessig („Zincke-Nitrierung“) erhielten *Kohn* und *Grün* einen Dibrom-nitro-hydrochinonmonomethyläther, für welchen die Strukturen **2** und **3** in Frage kommen¹⁾. Im Rahmen von Untersuchungen über halogensubstituierte Hydrochinonderivate²⁾ wurde diese Verbindung erneut bearbeitet und eine Entscheidung zugunsten von **3** auf folgendem Wege erbracht:

Methylierung des Produktes mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Aceton ergab den Dimethyläther **4**, der zum Amin **5** reduziert wurde. Nach Diazotierung und Reduktion des Diazoniumsalzes mit unterphosphoriger Säure³⁾ wurde ein Dibrom-hydrochinon-dimethyläther erhalten, der von den bisher bekannten 2.5- und 2.6-Dibrom-hydrochinon-dimethyläthern verschieden ist und deswegen 2.3-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther (**7**) sein muß. Damit ist gezeigt, daß bei der Nitrierung von **1** die Verbindung **3**, nicht aber **2** entsteht.

Das durch Acetylierung von **5** erhaltene Amid **6** liefert bei der Umsetzung mit Salpetersäure das Benzochinon **8**, dessen Struktur sich aus der Analyse und dem IR-Spektrum ergibt. Infolge Anhäufung elektronenabziehender Gruppen im Substituenten der Amidgruppe ist eine signifikante Verschiebung der Carbonylbande der Amidgruppe nach 1751/cm zu beobachten.



¹⁾ *M. Kohn* und *S. Grün*, *Mh. Chem.* **45**, 663 (1924).

²⁾ Vgl. *G. Schill*, *Chem. Ber.* **98**, 3439 (1965).

³⁾ *N. Kornblum* in *Org. Reactions*, Vol. II, S. 262, John Wiley & Sons, Inc., London 1949.

Die Konstitutionen **5** und **6** haben bereits *Ungnade* und *Zilch*⁴⁾ zwei von ihnen dargestellten Verbindungen — allerdings ohne Beweise — zuerteilt. Da sich deren Substanzen jedoch von den jetzt dargestellten unterscheiden, können die von diesen Autoren postulierten Strukturen nicht zutreffen.

Beschreibung der Versuche

2.3-Dibrom-6-nitro-4-methoxy-1-acetoxy-benzol: Eine Probe von **3**¹⁾ wird mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert. Gelbe Nadeln aus Eisessig/Wasser vom Schmp. 111–112°.

$C_9H_7Br_2NO_5$ (369.0) Ber. C 29.30 H 1.91 N 3.80 Gef. C 29.46 H 1.77 N 3.88

2.3-Dibrom-6-nitro-hydrochinon-dimethyläther (4): 4.0 g **3**, 10 g Kaliumcarbonat, 4 ccm *Dimethylsulfat* und 80 ccm Aceton werden unter Rühren 6 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Filtrieren wird das Filtrat mit Wasser versetzt und das ausfallende Produkt abfiltriert. Aus Methanol/Äthanol werden 3.0 g (72%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 152–154° erhalten.

$C_8H_7Br_2NO_4$ (341.0) Ber. C 28.20 H 2.10 N 4.11 Gef. C 27.93 H 2.21 N 4.19

2.3-Dibrom-6-amino-hydrochinon-dimethyläther (5): 14 g **4** werden unter Fließwasserkühlung mit 280 ccm salzsaure *Zinn(II)-chlorid*-Lösung (hergestellt durch Einleiten von 90 g Chlorwasserstoff in eine Mischung von 300 g $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 1 l Äther⁵⁾) versetzt und geschüttelt, bis die Substanz gelöst ist. 2 Stdn. später wird die Mischung in konz. Kalilauge und Eis eingerührt und ausgeäthert. Der Eindampfrückstand der getrockneten ätherischen Lösung wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 12 g (94%); Schmp. 95–97°.

$C_8H_9Br_2NO_2$ (311.0) Ber. C 30.90 H 2.92 N 4.50 Gef. C 31.16 H 2.95 N 4.65

2.3-Dibrom-6-acetamino-hydrochinon-dimethyläther (6): 1.0 g **5** werden mit 5 ccm *Acetanhydrid* und 5 ccm Pyridin acetyliert. Ausb. 0.8 g (70%); Schmp. 153–154° (aus Methanol).

$C_{10}H_{11}Br_2NO_3$ (353.0) Ber. C 34.02 H 3.14 N 3.97 Gef. C 34.21 H 3.28 N 4.11

2.3-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther (7): 1.0 g **5** in 100 ccm Eisessig werden mit 50 ccm konz. *Salzsäure* und 50 ccm Wasser versetzt. Anschließend werden unter Eiskühlung und Rühren 0.5 g $NaNO_2$, gelöst in einem Minimum Wasser, zusetztropft und nach 10 Min. 15 ccm 60-proz. *unterphosphorige Säure* zugegeben. Nach 2 Stdn. wird mit Wasser verdünnt, danach der langsam ausfallende Niederschlag abfiltriert und aus Petroläther (100–140°) umkristallisiert. Ausb. 190 mg (20%); Schmp. 154–158°.

$C_8H_8Br_2O_2$ (296.0) Ber. C 32.47 H 2.72 Br 54.00 Gef. C 32.40 H 2.81 Br 54.15

2.3-Dibrom-5-nitro-6-acetamino-benzochinon (8): Eine Lösung von 5.0 g **6** in 40 ccm Eisessig wird mit 40 ccm konz. *Salpetersäure* versetzt. Die nach einer Stde. ausgefallenen orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (28%); Schmp. 229° (Zers.), nach vorherigem Sintern.

IR-Spektrum (KJ): $-NH-CO-CH_3$ 1751; $>C=O$ 1721, 1661; $-C=C-$ 1628; $-NO_2$ 1543/cm.

$C_8H_4Br_2N_2O_5$ (368.0) Ber. C 26.11 H 1.10 N 7.61 Gef. C 26.55 H 1.33 N 7.47

⁴⁾ *H. E. Ungnade* und *K. T. Zilch*, *J. org. Chemistry* **16**, 64 (1951).

⁵⁾ *G. Slooff*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **54**, 995 (1935).