

Über das Oxypseudocumochinon¹.

Von

Alfred Pongratz und Walter Polesofsky.

Aus dem Forschungslaboratorium der Lannacher Heilmittelgesellschaft,
Lannach/Steiermark.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Februar 1955.)

Die bei der Reduktion des Trinitropseudocumols entstehende Base wird hinsichtlich ihrer Natur geklärt und als 5-Oxy-2,6-diaminopseudocumol erkannt; bei der Oxydation mit z. B. Chromsäure entsteht aus ihr 5-Oxypseudocumochinon, dessen Eigenschaften im Hinblick auf Einflüsse der Hyperkonjugation diskutiert werden. Die Absorptionsspektren von Oxypseudocumochinon und Pseudocumochinon werden aufgenommen.

Aus Anlaß früherer Versuche, eine bequeme Synthese des Trimethylhydrochinons zu finden, hat der eine von uns gemeinsam mit *K. L. Zirm*² Pseudocumol in 5-Stellung sulfoniert, anschließend zu 3,6-Dinitro-5-pseudocumolsulfosäure nitriert und hierauf mit Zinn und Salzsäure in 3,6-Pseudocumylendiamin verwandelt, das sich leicht zum Pseudocumochinon oxydieren läßt; die Reduktion zum Trimethylhydrochinon erfolgt in glatter Reaktion in benzolischer Lösung mit Hilfe von wäßrigem Natriumhydrosulfit.

Bei der Nitrierung der 5-Pseudocumolsulfosäure in konz. Schwefelsäure entsteht aber in geringer Menge durch unmittelbarem Ersatz der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe Trinitropseudocumol (siehe Tafel), dessen Bildung aus gleichem Anlaß schon *Ch. St. Gibson*³ beobachtete. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, die seinerzeit schon *G. Schulz*⁴

¹ Vgl. Österr. Chem.-Ztg. **55**, 259 (1954).

² *A. Pongratz* und *K. L. Zirm*, Mh. Chem. **83**, 13 (1952).

³ *Ch. St. Gibson*, J. Chem. Soc. London **117**, 954 (1920).

⁴ *G. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3608 (1909).

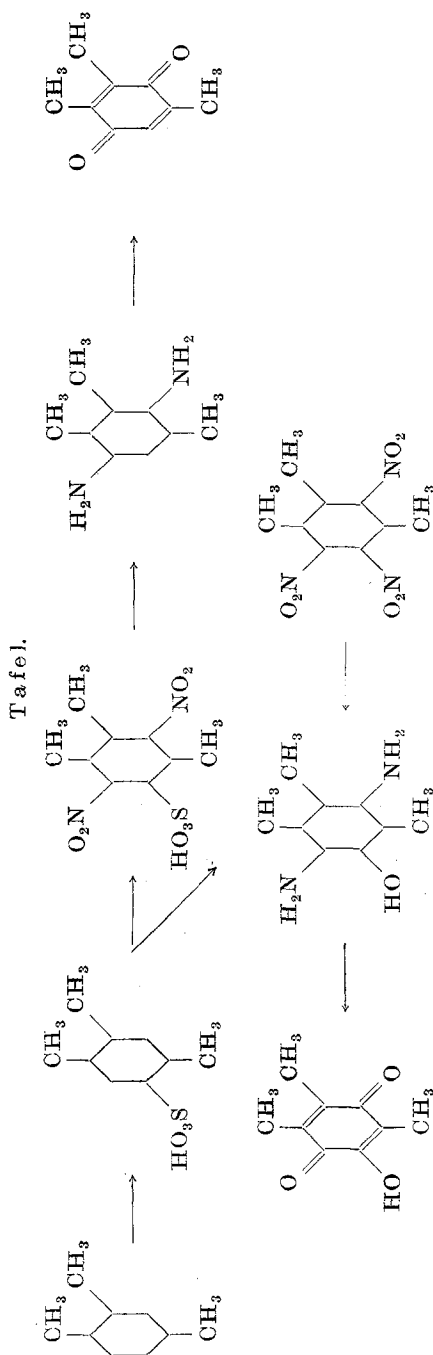
ausführte, bildet sich nach den Angaben von *G. Schulz* eine sehr zersetzliche Base, deren Natur und Eigenschaften nicht näher beschrieben wurde.

Wir haben sie nun wieder hergestellt und feststellen können, daß es sich bei der fraglichen Substanz um 5-Oxy-3,6-diaminopseudocumol handelt. Die unter dem Einfluß einer Aminogruppe und zweier Methylgruppen stehende Aminogruppe an der Stelle 5 des Moleküls wird im sauren Milieu abgespalten und durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wenngleich in der Regel die m-ständigen aromatischen Polyamine leicht zu den Polyphenolen gespalten werden⁵.

Die Isolierung des erhaltenen Oxydiaminopseudocumols erfolgte in Form des Dihydrochlorids, da die Base nur in Form des Salzes in mineral-saurer Lösung beständig ist; sobald man mit dem pH auf Werte etwa über 3 geht, zersetzt sich die Base unter Bildung tieferer Lösungen. Aus konz. Salzsäure kann die Verbindung bequem umkristallisiert werden.

Bei der Oxydation der Base als Hydrochlorid in 2n Essigsäure mit der berechneten Menge Chromsäure erhält man tiefpurpurote Suspensionen, aus denen sich das Oxypseudocumochinon mit Wasserdampf in Gestalt tieferer Nadeln abtreiben läßt, die nach dem Umkristallisieren aus

⁵ Vgl. dazu *J. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2569 (1897).



wäßrigem Methanol oder Wasser bei 172° schmelzen. Eine Charakterisierung des Oxychinons als Triacetat nach vorangegangener Reduktion mit Natriumhydrosulfit gelang uns nicht, da die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur stets eine Mischung von Di- und Triacetat lieferte, energischere Bedingungen aber zu Veränderungen der Trioxyverbindung führten; auch die übliche reduzierende Acetylierung brachte kein brauchbares Ergebnis und Keten stand uns nicht zur Verfügung.

In der Schnelligkeit der Autoxydation des Oxypseudocumohydrochinons zum Chinon bei einem pH von zirka 12 scheint die Verbindung sogar dem Anthrachinon überlegen zu sein; da bei der Autoxydation von Anthrachinonküpen seinerzeit schon *W. Manchot*⁶ die Bildung von Hydroperoxyd bzw. Alkaliperoxyd beobachtete, haben wir die Autoxydation der alkalischen Lösungen des Oxypseudocumohydrochinons darauf untersucht und feststellen können, daß hierbei reichlich Alkaliperoxyd gebildet wird. Die hohe Unbeständigkeit der Hydrochinonstufe scheint aber nicht eine unmittelbare Folge des Redoxpotentials zu sein, sondern eine Folge der Konstitution an sich. *Conant* und *Fieser*⁷ verdanken wir zahlreiche Messungen der Redoxpotentiale in der Reihe der Chinone; für Anthrachinon ergab sich der Wert 0,152 Volt. Für das Oxypseudocumohydrochinon müssen wir indes auf Grund des Verhaltens gegenüber Eisessig-Jodwasserstoffsäure ein höheres Potential annehmen, da es in wenigen Sekunden Jod zur Abscheidung bringt, während Anthrachinon innerhalb 30 Min. praktisch kein Jod bildet, wie seinerzeit *A. Zinke* und *A. Pongratz*⁸ zeigen konnten. Wenn wir auch infolge der hohen Instabilität des Oxypseudocumohydrochinons das Redoxpotential dieses Systems nicht messen konnten, so läßt es sich immerhin abschätzen, wenn man die durchschnittliche Erniedrigung des Potentialwertes durch eingeführte Methyl- bzw. Hydroxylgruppen in Rechnung stellt. Für die Reihe der Benzochinone ergeben sich z. B. folgende Zahlen:

p-Benzochinon . . .	0,699 V	<i>Billmann</i> , Ann. chim. (a) 15, 120;
Toluchinon	0,640 „	} Werte nach <i>B. Conant</i> und <i>F. L. Fieser</i> , l. c.
2,5-Xylochinon . . .	0,597 „	
Durochinon	0,480 „	
Oxychinon	0,598 „	

Darnach erniedrigt sich das Potential je CH₃-Gruppe im Mittel um 0,055 V und da sich der Wert für die Hydroxylgruppe zu rund 0,100 V ergibt, berechnet sich für das Oxypseudocumochinon ein Wert von 0,699 — 3 × 0,055 — 0,100 = 0,434 V.

⁶ *W. Manchot*, Ann. Chem. 314, 179 (1901).

⁷ *B. Conant* und *L. F. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2199 (1923).

⁸ *A. Zinke* und *A. Pongratz*, Mh. Chem. 44, 379 (1923).

Schon *R. Willstätter*⁹ hat für jene Chinone, deren Äthylenbindungen gleichzeitig *aromatischen* Ringen angehören, eine größere Stabilität vorausgesagt; eine weitere Regel der Stabilitätserhöhung ergibt sich aus der Tatsache, daß alle höhermolekularen Mehrkernchinone, die den Carbonylen quaternäre C-Atome benachbart haben, Küpenfarbstoffcharakter besitzen.

Die Einflüsse auf die Stabilität der Chinone durch Anteiligkeit der Äthylenbindungen an aromatischen Ringen im Sinne der *Willstätterschen*

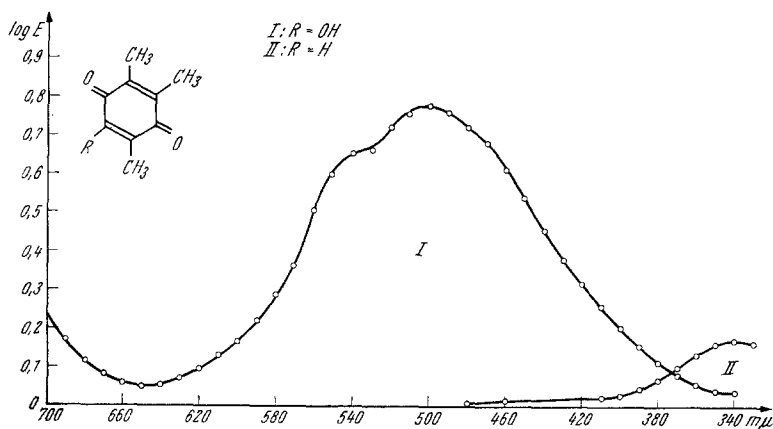


Abb. 1. Absorptionsspektren von Pseudocumochinon und Oxypseudocumochinon im Sichtbaren. 5×10^{-4} m Lösungen in Äthanol.

Aussage machen sich aber auch dann bemerkbar, wenn an Stelle aromatischer Ringe, Methyl- bzw. Hydroxylgruppen den Chinoncarbonylen benachbart sind, wie die Tabelle zeigt. Zweifellos steht dies mit der Erscheinung des *Baker-Nathan-Effektes*¹⁰ im Zusammenhang, wofür *R. S. Mulliken* auch die Bezeichnung *Hyperkonjugation* eingeführt hat.

Mit der Möglichkeit einer Tautomerie im Sinne *para-ortho-Chinon* ist beim Oxypseudocumochinon zu rechnen, zumal eine solche beim 2-Oxy-1,4-naphthochinon von *L. F. Fieser*¹¹ beobachtet wurde.

Schließlich haben wir die Absorptionsspektren von Oxypseudocumochinon und Pseudocumochinon gemessen (Abb. 1 und 2); die Konzentrationen betragen im Sichtbaren 5×10^{-4} und im UV 5×10^{-5} molar. Als Lösungsmittel wurde Äthanol benutzt. Die Maxima sind im Oxy-

⁹ *R. Willstätter* und *L. Kalb*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1232 (1905).

¹⁰ *I. W. Baker* und *W. S. Nathan*, J. Chem. Soc. London **1935**, 1844; vgl. auch *F. Becker*, Angew. Chem. **65**, 97 (1953).

¹¹ *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 818. Verlag Chemie. 1954.

pseudocumochinon gegenüber dem Pseudocumochinon jeweils nach rot verschoben; als Meßgerät stand uns eine *Zeiß-Opton*-Apparatur zur Verfügung.

Experimenteller Teil.

1. 5-Oxy-2,6-diamino-pseudocumol.

Trinitropseudocumol, wie es beim Umkristallisieren der rohen 2,6-Dinitro-5-pseudocumol-sulfosäure als wasserunlöslicher Rückstand gewonnen wird, läßt sich durch Kristallisieren aus Xylol rein erhalten. Schmp. 186 bis 187°.

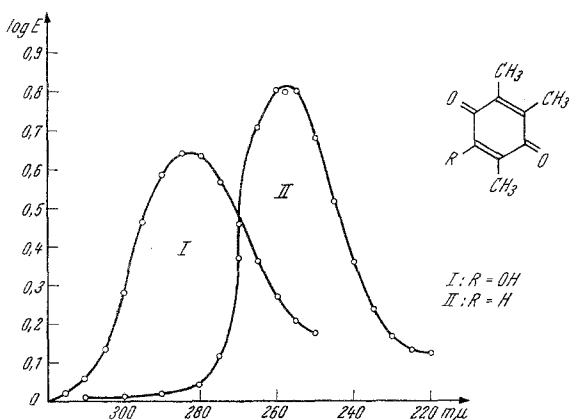
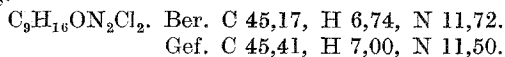


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren von Pseudocumochinon und Oxypseudocumochinon. 5×10^{-5} m Lösungen in Äthanol.

37 g Trinitropseudocumol werden mit Hilfe von 131 g Zinn und 600 ml konz. Salzsäure soweit erhitzt, bis die Reaktion eintritt; hierauf läßt man ohne Wärmezufuhr reagieren und erhitzt nach dem Aufhören der stürmischen Reaktion noch 1 Std. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das auskristallisierte Zinndoppelsalz in 1 l Wasser gelöst und durch 24 Stdn. mit H_2S entzinkt, das Filtrat nach Zusatz von 30 ml konz. Salzsäure zur Trockene verdampft und der Rückstand mit konz. Salzsäure aufgenommen. Man sammelt die blaßviolettten Kristalle auf der Glasfritte und trocknet; Ausbeute 24 g. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr verfärben sich die Kristalle ab 230° und schmelzen bei etwa 265° u. Zers. Im freien Zustande ist die Base nicht beständig.



2. Triacetyl-diamino-oxy-pseudocumol.

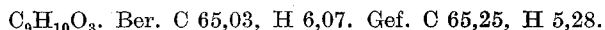
2 g Diamino-oxy-pseudocumol-dihydrochlorid werden mit 6 ml Essigsäureanhydrid $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten wird mit 12 ml Äthanol versetzt, über Nacht stehen gelassen, hierauf der gebildete Essigester verjagt, der schmierige Rückstand mit wenig Wasser verrieben, wobei er alsbald kristallin erstarrt; man filtriert, wäscht mit Wasser und

kristallisiert 3mal aus heißem Wasser, worauf die in farblosen Kristallen anfallende Substanz bei 241 bis 242° schmilzt.



3. Oxypseudocumochinon.

4,8 g 5-Oxy-2,6-diamino-pseudocumol-dihydrochlorid werden in 40 ml 1 n Essigsäure gelöst und in kleinen Anteilen 7 ml einer 1 m wäßr. Chromsäurelösung zugefügt; man läßt bei Raumtemp. 1 Std. stehen und destilliert anschließend im Dampfstrom. Die ersten Anteile an Destillat werden, weil etwas pseudocumochinonhaltig, verworfen. Ausbeute 0,45 g; im Destillationsrückstand befinden sich noch 0,75 g Substanz in Form dunkelroter Nadeln. Das wasserdampfdestillierte Produkt wird 3mal aus heißem Wasser umkristallisiert, woraus man die Verbindung in Gestalt leuchtend roter Nadeln erhält, die bei 171,5 bis 172° schmelzen. Auch der Wasserdampfdestillationsrückstand liefert nach dem Umkristallisieren das gleiche Produkt. In den üblichen Lösungsmitteln ist die neue Verbindung leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.



4. Oxypseudocumohydrochinon.

0,4 g Oxypseudocumochinon werden in 16 ml Benzol gelöst, die Lösung mit 8 ml Wasser + 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ etwa 5 Min. geschüttelt, filtriert, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltigem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet. Ausbeute 0,35 g. Anfangs farblose Nadeln, die sich alsbald rosa verfärben. Schmp. 182 bis 186° unter Bildung einer roten Schmelze. Beim Versetzen einer Suspension des Oxypseudocumochinons in 1 n NaOH mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bildet sich ebenfalls das Hydrochinon, das sich in der Lauge farblos löst; beim Schütteln an der Luft bildet sich binnen wenigen Sekunden das Chinon zurück. Im Filtrat läßt sich nach dem Ansäuern reichlich Wasserstoffperoxyd nachweisen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. R. Kretz der Abteilung für Mikrochemie des Institutes für Organische Chemie an der Universität Graz durchgeführt.