

Über die Reaktion von tertiären Aminen mit p-Chinonen, 1. Mitt.:

Über die Reaktion von Pyridin mit p-Chinon

Von

G. Spiteller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 21. März 1960)

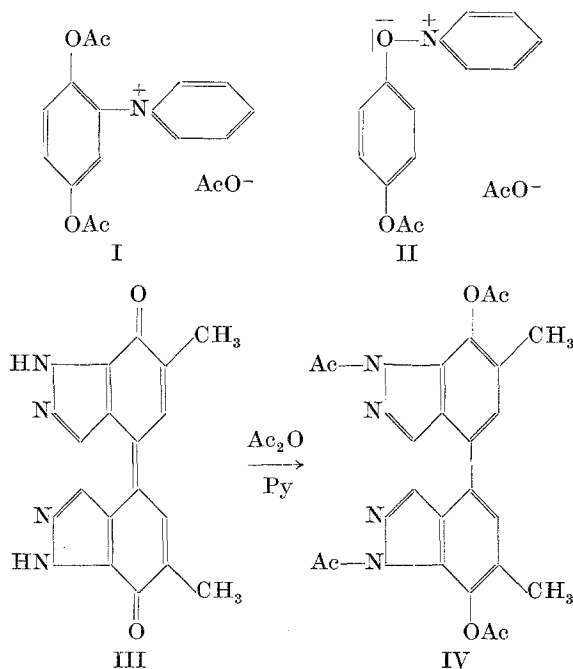
Pyridin reagiert mit p-Chinon in Gegenwart von Acetanhydrid unter Ausbildung von Hydrochinonpyridiniumsalzen der Formel I und II. Die beständigen Verbindungen der Konstitution I nehmen bei der katalytischen Hydrierung 4 Mol H_2 auf und liefern die entsprechenden 2-Piperidinohydrochinonderivate. Die Verbindungen des Typus II hingegen sind sehr instabil und werden bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von nur einem Mol H_2 in Pyridin und Hydrochinonderivat gespalten.

Wie in einer vorangehenden Arbeit gezeigt werden konnte¹, entstand bei der Acetylierung des Diphenochinondervates III mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin unerwartet das O,O',N,N'-Tetraacetylderivat IV, so daß eine Reduktion des Chinons zum Hydrochinon stattgefunden haben mußte.

Um Einblick in diese eigenartige Reaktion zu gewinnen, wurde eine einfacher gebaute Modells substanz, das p-Chinon, der Einwirkung von Pyridin und Acetanhydrid unterworfen. Während p-Chinon — auch bei längerem Erhitzen — weder mit Pyridin noch mit Acetanhydrid allein reagierte, geriet eine auf 50° vorgewärmte Mischung von Pyridin und Acetanhydrid beim Eintragen von p-Chinon ins Sieden, so daß die heftige, unter Dunkelfärbung verlaufende Reaktion durch äußere Kühlung gemäßigt werden mußte. Der Umsatz war in wenigen Minuten beendet, in der tief schwarz gefärbten teerigen Masse ließ sich kein p-Chinon mehr nachweisen.

¹ G. Spiteller und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 839 (1959).

Aus dem vom überschüssigen Pyridin und Essigsäureanhydrid befreiten wasserlöslichen Rückstand ließ sich durch Ätherextraktion in 20–35% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes p-Chinon) Hydrochinon-diacetat isolieren. Bei der Destillation des ätherunlöslichen dunklen Teeres trat offenbar Zersetzung ein und es destillierte ein Gemisch von Hydrochinonmono- und -di-acetat ab. Stickstoffhaltige Verbindungen wurden nicht erhalten.



Es wäre daher möglich gewesen, daß sich das p-Chinon unter der katalytischen Wirkung des Pyridins zu Hydrochinon und einer anderen, nicht isolierten Verbindung disproportioniert hatte.

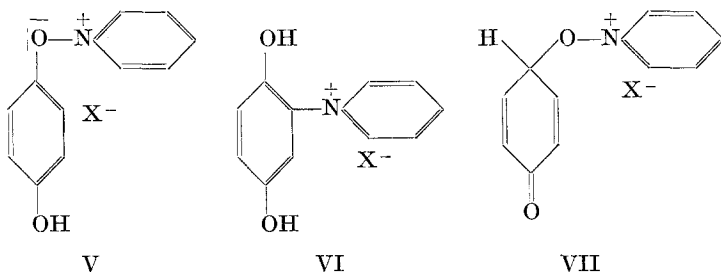
Eine solche katalytische Rolle des Pyridins wäre eventuell denkbar gewesen, da, wie bereits lange bekannt², p-Chinon beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf höhere Temperaturen in Gegenwart von Na-Acetat etwas Hydrochinonacetat, zum Großteil allerdings huminähnliche Produkte, liefert. Auch in neuerer Zeit wurde berichtet, daß beim Erhitzen eines substituierten p-Chinons mit Acetanhydrid und Na-Acetat in geringem Ausmaß Reduktion zum Hydrochinonderivat stattfand³. In diesen Fällen kann es sich nur um eine Disproportionierungsreaktion handeln.

² E. Sarauw, Ann. Chem. **209**, 128 (1881); K. Buschka, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1327 (1881).

³ E. Ziegler, W. Kaufmann und N. Kreisel, Mh. Chem. **83**, 1274 (1952).

Gegen die Annahme einer Disproportionierungsreaktion bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf p-Chinon in Gegenwart von Pyridin sprach vor allem, daß bei Anwendung geringerer als molarer Pyridinmengen immer noch unumgesetztes p-Chinon zurückgewonnen werden konnte; also mußte das Pyridin an der Reaktion teilnehmen und hatte nicht nur katalytischen Einfluß.

Die leichte Wasserlöslichkeit des dunklen Reaktionsproduktes deutete auf einen salzartigen Charakter des Umsetzungsproduktes hin. Über die Bildung von Hydrochinonpyridiniumsalzen aus p-Chinon und Pyridin, vor allem in Gegenwart von Säuren, wurde wiederholt referiert. Die ursprüngliche Annahme von *Ortoleva* und *di Stefano*⁴, daß hierbei Verbindungen des Typus V entstehen, wurde später widerlegt und für die Hydrochinonpyridiniumsalze die Struktur VI bewiesen⁵. Diese Formel wurde auch in anderen Arbeiten als richtig anerkannt^{6, 7}. In neuerer Zeit stellte allerdings *Ismail*⁸, jedoch ohne Angabe experimenteller Daten, die Formel VII zur Diskussion.



Bei der Einwirkung von Pyridin und Essigsäureanhydrid auf p-Chinon war es wahrscheinlich, daß ähnliche Verbindungen entstanden. Es gelang jedoch nicht, aus den öligen, dunklen Reaktionsprodukten definierte salzartige Verbindungen zu isolieren.

Ausgehend von der Überlegung, daß in Pyridiniumverbindungen der aromatische Charakter des Pyridinringes geschwächt ist und daher solche Verbindungen leicht hydrierbar sein sollten, wurde das dunkle Reaktionsprodukt der Umsetzung von Essigsäureanhydrid, Pyridin und p-Chinon in Eisessig gelöst und unter Normaldruck der katalyti-

⁴ *G. Ortoleva* und *G. di Stefano*, Gazz. chim. Ital. **31**, II 256 (1901) (vgl. Chem. Zbl. **1901** II, 1156); *G. Ortoleva*, Gazz. chim. Ital. **33**, I 164 (1903) (vgl. Chem. Zbl. **1903** I, 1408).

⁵ *E. de Barry Barnett*, *J. W. Cook* und *E. P. Driscoll*, J. chem. Soc. [London] **123**, I 503 (1923); *E. de Barry Barnett*, *J. W. Cook* und *W. C. Peck*, J. chem. Soc. [London] **125**, I 1035 (1924).

⁶ *O. Diels* und *R. Kassebart*, Ann. Chem. **530**, 51 (1937).

⁷ *E. Buchta*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2339 (1937).

⁸ *Abdel F. A. Ismail*, Nature [London] **163**, 565 (1949).

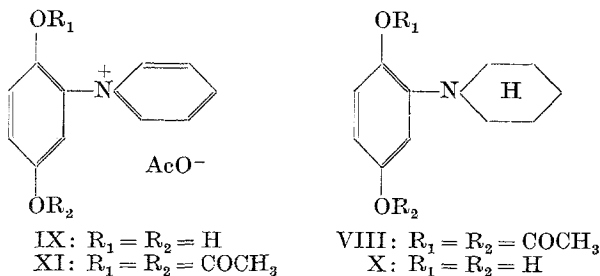
schen Hydrierung mit PtO_2 unterworfen. Es erfolgte eine rasche Wasserstoffaufnahme. Aus der noch dunkel gefärbten Hydrierlösung ließ sich nach Nachacetylierung zur Vermeidung der Oxydation der OH-Gruppen neben etwas Hydrochinondiacetat in ca. 20% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes p-Chinon) eine destillierbare kristalline Verbindung der Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ isolieren. Die naheliegende Annahme, daß es sich bei dieser Verbindung um das 2-Piperidino-hydrochinondiacetat VIII handelt, wurde auf folgendem Weg bewiesen:

Das nach *Buchta*⁷ hergestellte Hydrochinonpyridiniumacetat IX wurde ebenfalls katalytisch hydriert. Wie erwartet, nahm die Verbindung 4 Mol Wasserstoff auf. Die farblose Hydrierlösung färbte sich an der Luft rasch rot, so daß unter Verzicht auf die Isolierung des 2-Piperidinohydrochinons X, das Rohprodukt mit Acetanhydrid sofort acetyliert wurde. Das in bester Ausbeute erhaltene 2-Piperidinohydrochinondiacetat VIII ergab mit der auf dem vorher beschriebenen Weg erhaltenen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

Bei der Verseifung von VIII unter Stickstoff entstand das äußerst luftempfindliche und sich rasch rot färbende 2-Piperidinohydrochinon X.

Die Bildung des 2-Piperidinohydrochinons X aus dem Hydrochinonpyridiniumacetat IX ist gleichzeitig ein neuer und endgültiger Strukturbeweis für die Konstitution der Hydrochinonpyridiniumverbindungen. Damit ist auch die von *Ismail* aufgestellte Strukturformel VII widerlegt.

Solche Piperidinohydrochinonverbindungen wurden bisher noch nicht dargestellt. Es könnte ihnen unter Umständen im Hinblick auf neuere Arbeiten⁹ Bedeutung als Cytostatica zukommen.



Die beschriebenen Hydrierversuche brachten den Beweis, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon in Gegenwart von Acetanhydrid, ähnlich wie in Gegenwart von Säure, Hydrochinonpyridiniumverbindungen vom Typus VI gebildet werden. Der Umstand, daß es nicht gelang, aus dem Reaktionsprodukt dieses Salz in kristalliner Form zu gewinnen, findet seine Erklärung darin, daß es auch nicht möglich war, durch Acetylierung

⁹ W. Gauss und S. Petersen, *Angew. Chem.* **69**, 252 (1957).

von reinem IX ein kristallines Acetat zu erhalten, sondern immer nur dunkel gefärbte Öle isoliert wurden. Diese ließen sich, allerdings in nicht allzu guter Ausbeute, zum 2-Piperidinohydrochinondiacetat VIII hydrieren. Damit war aber auch der Beweis für die Anwesenheit des Salzes XI in den nicht kristallisierenden teerigen Ausgangsprodukten erbracht.

Neben der Bildung des Hydrochinonpyridiniumsalzes XI muß aber bei der Einwirkung von Pyridin und Essigsäureanhydrid auf p-Chinon noch eine andere Reaktion stattfinden, da ja auch verhältnismäßig große Mengen an Hydrochinondiacetat gefunden wurden. Es wäre immerhin möglich gewesen, daß das Hydrochinondiacetat seine Entstehung der thermischen Zersetzung des Hydrochinonpyridiniumsalzes XI verdankt.

Tatsächlich wurde auch beim Erhitzen des Hydrochinonpyridiniumsalzes IX, bzw. seines nicht kristallinen Acetylderivates XI auf 200° im Vak. Hydrochinon bzw. Hydrochinondiacetat erhalten, jedoch nur in sehr geringer Menge. Da bei dem Umsatz von Pyridin und Essigsäureanhydrid mit p-Chinon erstens diese hohen Temperaturen nicht erreicht werden, zweitens viel größere Mengen Hydrochinondiacetat entstehen als bei der thermischen Zersetzung von XI und drittens bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes viel Hydrochinonmonoacetat isoliert wird, während bei der Hitzebehandlung von XI nicht eine Spur davon nachweisbar war, mußte wohl für die Bildung des Hydrochinondiacetates eine andere Erklärung gesucht werden.

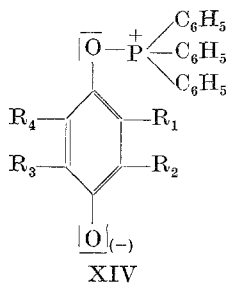
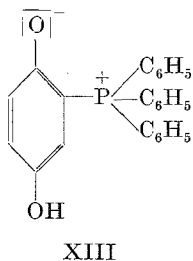
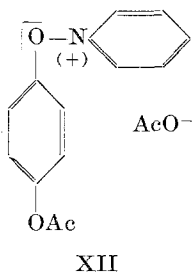
Die Entstehung von Hydrochinonmonoacetat weist darauf hin, daß in dem Reaktionsprodukt zum Teil eine Verbindung vorliegt, in der ein Sauerstoffatom des ursprünglichen p-Chinons nicht acetylierbar ist, das heißt also, mit einem anderen Atom verknüpft sein muß. Es liegt die Vermutung nahe, daß dies nur das Pyridinstickstoffatom sein kann. Der Verbindung käme dann die Formel XII zu. Diese Annahme würde zwanglos die Bildung der verschiedenen Umsetzungsprodukte erklären:

Die instabile O—N-Bindung wird bereits teilweise während der Reaktion aufgespalten. Es entsteht dabei Hydrochinon, das zu seinem Diacetat acetyliert wird, und durch Aufspaltung des Pyridinringes dunkles Harz. Das im Laufe der Reaktion nicht zerstörte Salz XII wird dann bei der thermischen Behandlung zu Harz und Hydrochinonmonoacetat zersetzt. Beim Hydrieren in Eisessig wird die O—N-Bindung hydrierend gespalten, so daß bei der Aufarbeitung nach der Acetylierung wieder Hydrochinondiacetat isoliert werden kann.

Für diese Hypothese sprachen außer den Versuchsergebnissen noch Umsetzungsprodukte, die bei der Einwirkung von Phosphorverbindungen auf Chinone erhalten worden waren¹⁰.

¹⁰ A. Schönberg und R. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1080 (1936); L. Horner und K. Klüpfel, Ann. Chem. **591**, 69 (1955); F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5614 (1956).

Triphenylphosphin lagert sich je nach Art des Chinons entweder an das O- oder C-Atom an, so daß Verbindungen der allgemeinen Formeln XIII und XIV entstehen. Wegen ihrer größeren Beständigkeit lassen sich diese Verbindungen kristallin fassen und charakterisieren, so daß an ihrer Konstitution kein Zweifel besteht.



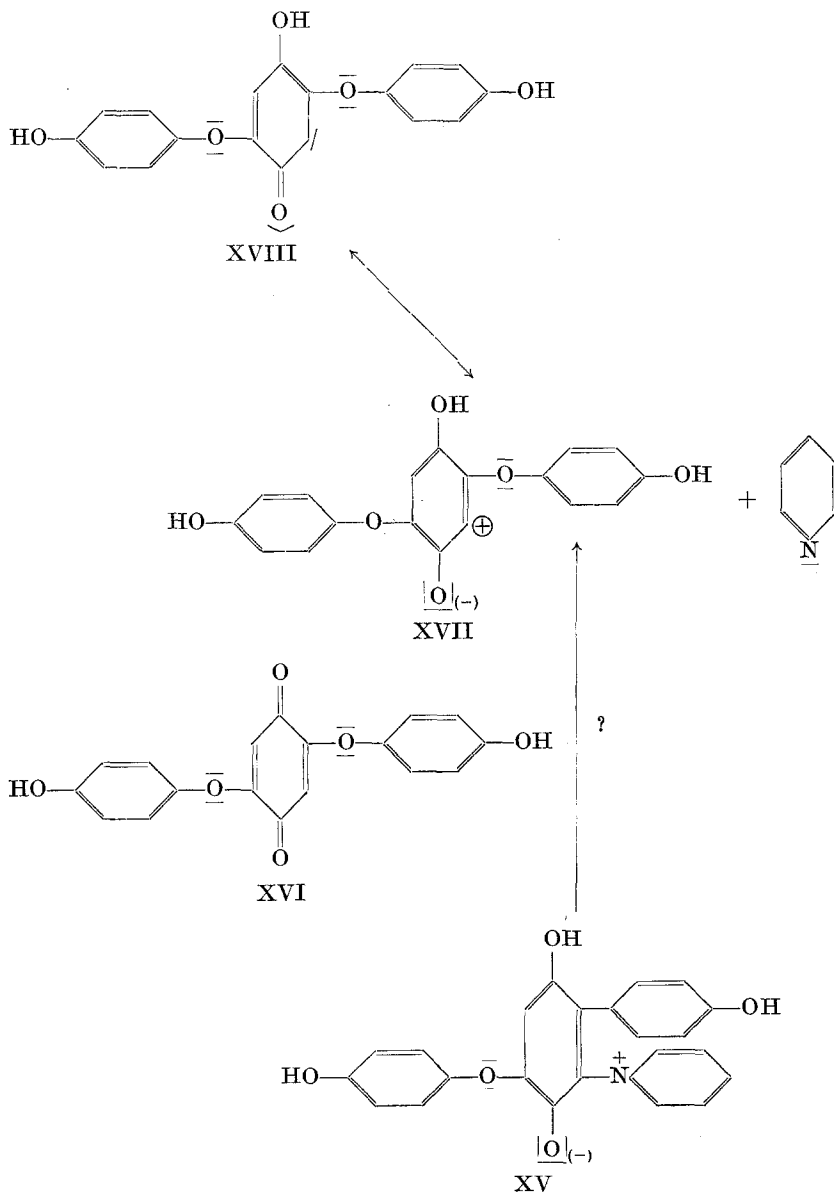
Da es nicht gelang, die postulierte Verbindung XII in Substanz zu isolieren, wurde versucht, in einem ähnlich gebauten Molekül die O—N-Bindung nachzuweisen. *Diels* und *Preiß*¹¹ erhielten bei mehrtägiger Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon eine Verbindung, der sie in Analogie zu den aus p-Chinon und Pyridin in Gegenwart von Säuren darstellbaren Hydrochinonpyridiniumsalzen VI die betainartige Struktur XV zuteilten. Diese Verbindung erwies sich als sehr unbeständig und spaltete schon beim Erhitzen in Lösungsmitteln Pyridin ab, wobei sich das „trimere Chinon“ XVI bildete. Wenn tatsächlich eine Verbindung der Konstitution XV vorlag, so war nicht einzusehen, warum sie um so viel instabiler sein sollte als das gleich gebaute Pyridiniumsalz VI.

Die Abspaltung des Pyridins aus XV ist nur mit dem bindenden Elektronenpaar denkbar. Die Stabilisierung des entstandenen Zwitterions XVII wäre nur unter Ablösung eines Hydridions vom Sauerstoffatom und Wanderung zum positiv geladenen Kohlenstoffatom oder unter der Annahme eines intermediär entstandenen Carbens XVIII möglich. Die Hypothese einer Hydridionwanderung erscheint äußerst unwahrscheinlich, da der Sauerstoff in einer O—H-Bindung das bindende Elektronenpaar als negativerer Partner sicher mehr anzieht als der Wasserstoff. Auch ein Carben kann als Zwischenstufe nicht gebildet werden, da ein solches Anlaß zu den verschiedensten Umlagerungsreaktionen geben sollte, es entsteht aber fast quantitativ das „trimere Chinon“.

Die Formel XV erklärt also die Eigenschaften der *Diels*schen Verbindung nicht. Es ist eher anzunehmen, daß in ihr eine O—N-Bindung vorliegt, so daß ihr die Strukturformel XIX gerecht werden könnte. Der Beweis, daß die *Diels*sche Verbindung nicht der Formel XV entspricht, ließ sich durch Hydrierung erbringen:

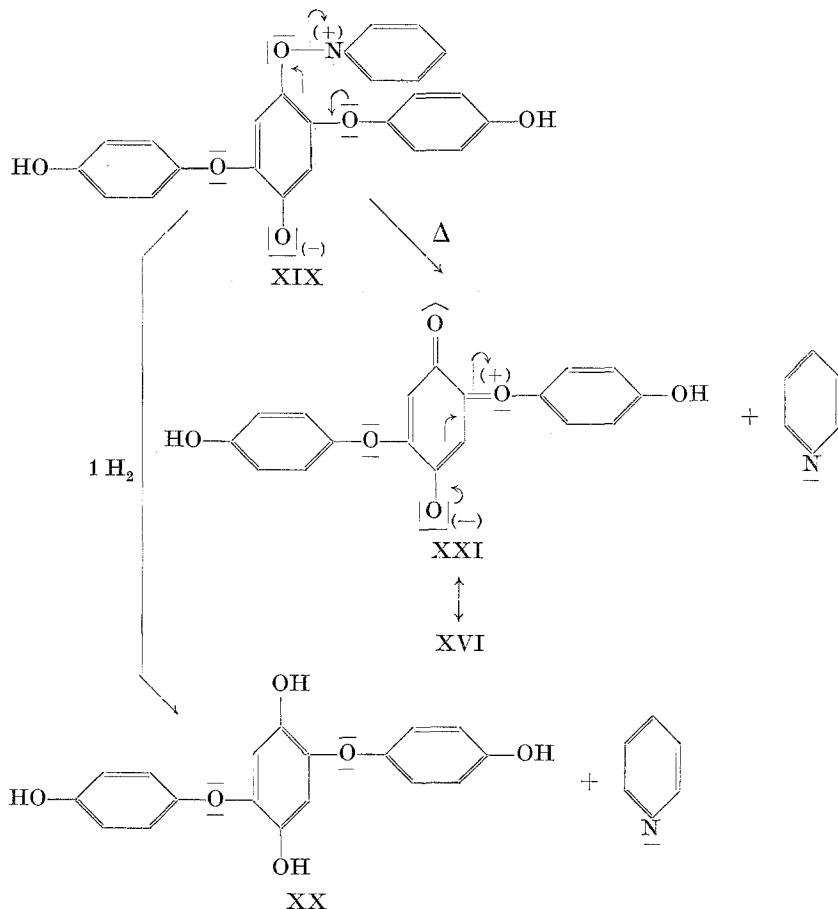
¹¹ O. *Diels* und H. *Preiß*, Ann. Chem. **543**, 94 (1940).

Während eine Verbindung der Formel XV in Analogie zum Hydrochinonpyridiniumacetat IX bei der Hydrierung unter Aufnahme von 4 Mol H_2 ein 2-Piperidinohydrochinonderivat liefern sollte, wurde tatsächlich nur ein Mol Wasserstoff aufgenommen und es entstand Pyridin und das Hydrochinonderivat XX. Der *Diels*schen Verbindung konnte also nicht



die Strukturformel XV zukommen. Das Ergebnis der Hydrierung steht aber im Einklang mit der Formel XIX, in der eine O—N-Bindung vorliegt, die hydrierend in Pyridin und Hydrochinonderivat XX zerlegt werden kann.

Die besonders leichte Spaltung der Verbindung XIX im Vergleich zu XII läßt sich mit der Donorwirkung der beiden Äthersauerstoffatome an den C-Atomen 2 und 5 erklären, wodurch die Abspaltung des Pyridinkerns erleichtert wird. Das Zwitterion XXI stellt nichts anderes dar als eine besonders energiereiche Grenzstruktur des „trimeren Chinons“ XVI. Durch Elektronenverschiebung geht die Zwitterionformel XXI in XVI über. Eine derartige Donorwirkung ist bei XII nicht möglich. Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindung erfolgt die Spaltung der O—N-Bindung unter Sprengung des Pyridinkerns und es wird Hydrochinonmonoacetat erhalten.



Eine ähnliche Struktur wie die Verbindung XIX dürfte auch die von *Diels*¹¹ durch Umsatz von α -Picolin mit p-Chinon erhaltene Verbindung haben. Möglicherweise sind auch die „chinhydronartigen Verbindungen“, die *Horner* bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf Tetrachlor-o-chinon erhielt, ähnlich gebaut¹².

Zusammenfassend läßt sich nach den Versuchsergebnissen folgendes sagen: Während bei der Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon in Gegenwart von Säure ausschließlich Hydrochinonpyridiniumsalze der Struktur VI gebildet werden, entstehen bei Abwesenheit von Säure Verbindungen, für die mit größter Wahrscheinlichkeit eine Anlagerung des Pyridins an ein O-Atom angenommen werden muß. Bei Gegenwart von Acetanhydrid bilden sich die Pyridiniumsalze der Struktur I und II. Das Mengenverhältnis der beiden Salze ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. Wie mehrere Versuche zeigten, entsteht beim Umsatz von p-Chinon mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in stöchiometrischem Verhältnis ohne Zusatz eines Lösungsmittels zum Großteil Hydrochinonmono- und -diacetat, neben wenig Salz vom Typus I, dessen Anwesenheit durch Hydrieren zum 2-Piperidinohydrochinon nachweisbar ist. Arbeitet man jedoch, um die stürmische Reaktion zu mäßigen, in absol. äther. Lösung oder mit überschüssigem Pyridin und Acetanhydrid, so wird nur wenig Hydrochinondiacetat erhalten und es entsteht in überwiegender Menge das Salz der Konstitution I.

Über die Einwirkung von Pyridin auf andere Chinone, sowie über die Verwendung anderer Tertiärbasen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* danke ich für sein förderndes Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Die Analysen wurden im Mikrolabor (Doz. Dr. *G. Kainz*) des Analytischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon in Gegenwart von Acetanhydrid

1. Umsatz von p-Chinon mit überschüssigem Pyridin und Acetanhydrid.

Eine Mischung von 5 ml Pyridin und 5 ml Essigsäureanhydrid wurde bei einer Temp. von 50° mit 2 g p-Chinon versetzt. Es trat zunächst keine sichtbare Reaktion ein, das Chinon löste sich mit gelber Farbe. Nach etwa 10 Min. begann sich die Lösung braun zu färben und plötzlich setzte unter Farbvertiefung und starkem Temperaturanstieg (bis auf 120°) eine heftige Reaktion ein, die durch äußere Kühlung etwas gemäßigt wurde. Nach 5 Min. wurde aus dem nun tief schwarz gefärbten Reaktionsprodukt das überschüssige Pyridin und Acetanhydrid bei 10 Torr abdestilliert. Eine Probe des zähen Rückstandes löste sich zunächst völlig in Wasser, nach längerem Stehen setzte sich jedoch schwarzes Harz ab.

¹² *L. Horner* und *W. Spietschka*, *Ann. Chem.* **591**, 1 (1955).

Der teerige Rückstand wurde mit Äther gut extrahiert. Aus der roten Ätherlösung kristallisierte beim Einengen Hydrochinondiacetat, das durch Sublimation gereinigt wurde. Schmp. 122°; Mischprobe. Ausb.: 0,9 g (25% d. Th.).

Aufarbeitung des ätherunlöslichen Rückstandes: a) durch Destillation:

Der nach der Ätherextraktion erhaltene, in Methanol leicht lösliche Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation bei 0,5 Torr unterworfen. Zwischen 100—120° sublimierten zunächst 0,2 g (5% d. Th.) Hydrochinondiacetat ab. Beim weiteren Erhitzen begann sich die Substanz ab 180° unter Nebelbildung zu zersetzen und gleichzeitig destillierte ein leicht bewegliches Öl (0,7 g), das bei der Redestillation bei 0,5 Torr zwischen 80—90° überging. Da es nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurden 0,6 g dieses Öls in benzol. Lösung an Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten Anteile des Durchlaufchromatogramms enthielten 0,1 g (2% d. Th.) Hydrochinondiacetat. Die darauffolgenden Anteile, 0,1 g Substanz enthaltend, konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Aus den Endfraktionen ließen sich 0,3 g (11,5% d. Th.) einer bei 62—63° schmelzenden Verbindung isolieren, die sich als Hydrochinonmonoacetat erwies¹³. Ihre Identität wurde durch Acetylierung zum Hydrochinondiacetat bestätigt.

b) durch Hydrierung: 2 g p-Chinon wurden wie im Vorversuch mit Pyridin und Essigsäureanhydrid umgesetzt. Der nach der Ätherextraktion des Hydrochinondiacetates erhaltene Rückstand wurde nun aber in Eisessig gelöst und diese dunkle Lösung zu 0,2 g aushydriertem PtO_2 -Katalysator zugefügt. Unter kräftigem Schütteln wurde hydriert. Innerhalb von 2 Stdn. wurden 520 ml H_2 aufgenommen (das würde unter der Annahme, daß das in der Hydrierlösung enthaltene Hydrochinonpyridiniumsalz der Struktur XI unter Aufnahme von 4 Mol H_2 in das 2-Piperidinhydrochinondiacetat VIII übergeführt wird, etwa einem Gehalt an XI von 25—30% entsprechen). Beim Abfiltrieren färbte sich die Hydrierlösung rot. Offenbar fand unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs eine Oxydation statt. Es wurde daher Acetanhydrid zugefügt, 20 Min. am Wasserbad erhitzt, Eisessig + Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und mit Äther extrahiert. Als Rückstand verblieb etwas dunkel gefärbtes Harz. Das Ätherextrakt, ein zähes, dunkles Öl, wurde einer Kugelrohrdestillation bei 0,5 Torr unterworfen. Nach einem Vorlauf, 0,5 g (12% d. Th.), der aus Hydrochinondiacetat bestand, destillierte zwischen 170° und 180° ein helles Öl. Dieses ließ sich mit Äther/Petroläther zu weißen Kristallen von 2-Piperidinohydrochinondiacetat (VIII), Schmp. 69—72°, anreiben. Ausb.: 1,1 g (21% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 73°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (277,3). Ber. C 64,96, H 6,91, N 5,05.
Gef. C 64,92, H 6,85, N 5,22.

Beim Versetzen einer methanol. Lösung von VIII mit einer alkohol. Lösung von Pikrinsäure wurde ein bei 151—152° (u. Zers.) schmelzendes Pikrat erhalten, das zur Analyse aus Methanol umkristallisiert wurde.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (506,04). Ber. N 11,06. Gef. N 11,22.

¹³ H. S. Olcott, J. Amer. Chem. Soc. 59, 392 (1937).

2. *Umsatz von p-Chinon mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von katalytischen Mengen an Pyridin.*

2,2 g p-Chinon, 5 ml Acetanhydrid und 1 Tropfen Pyridin wurden unter Rückfluß 3 Stdn. erhitzt. Es setzte keine wahrnehmbare Reaktion ein, jedoch hatte sich die Lösung nach der angegebenen Zeit dunkel gefärbt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen. Dann wurde das noch vorhandene p-Chinon mit Wasserdampf abgetrieben (1,6 g = 71% d. Th.). Die dunkle wäßrige Lösung wurde nach der Entfernung des p-Chinons ausgeäthert. Aus der äther. Lösung konnten nur Spuren von Hydrochinondiacetat, das durch Mischschmelzpunktsprobe identifiziert wurde, erhalten werden. Allerdings ist das Hydrochinondiacetat auch etwas wasserdampflich, so daß bei der Wasserdampfdestillation geringe Mengen von Hydrochinondiacetat gemeinsam mit dem p-Chinon entfernt werden konnten. Die hohe Ausbeute an p-Chinon zeigt jedoch, daß im wesentlichen kein Umsatz erfolgte.

3. *Umsatz von p-Chinon mit überschüssigem Acetanhydrid und Pyridin in äther. Lösung.*

In eine siedende Lösung von 50 ml absol. Äther, 5 ml absol. Pyridin und 5 ml Acetanhydrid wurden im Verlaufe von 10 Min. 2,5 g p-Chinon eingetragen. Es setzte keine Reaktion ein. Daher wurde die Lösung bis auf 30 ml eingeeengt. Die nun unter Dunkelfärbung beginnende exotherme Reaktion wurde durch Zufluß von frischem Äther so gemäßig, daß die Temperatur 45° nicht überschritt. Es schied sich ein braun gefärbter amorpher Körper ab. Das überschüssige Pyridin und Acetanhydrid wurde nach 20 Min. gemeinsam mit dem noch vorhandenen Äther bei 10 Torr abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden 0,6 g (13% d. Th.) Hydrochinondiacetat erhalten. Der ätherunlösliche Anteil wurde in Eisessig gelöst und mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Nach einer Aufnahme von 1020 ml Wasserstoff [bei Annahme eines quantitativen Umsatzes des p-Chinons zu XI wäre eine H₂-Aufnahme von 2200 ml (4 Mol) zu erwarten gewesen] blieb die Hydrierung stehen. Nach der unter 1 b) beschriebenen Aufarbeitung der Hydrierlösung wurden 0,2 g (4% d. Th.) Hydrochinondiacetat und 3,1 g (49% d. Th.) VIII erhalten.

4. *Umsatz von p-Chinon mit Pyridin und Acetanhydrid in stöchiometrischen Verhältnissen.*

In eine Lösung von 1,6 g (20 mMol) Pyridin und 4,08 g Acetanhydrid (40 mMol) wurden bei einer Temperatur von 50° anteilweise 2,16 g (20 mMol) p-Chinon eingetragen. Die Reaktion setzte sofort sehr heftig ein. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie bereits unter Punkt 1. beschrieben vorgenommen. Durch Ätherextraktion ließen sich 1,5 g (39% d. Th.) Hydrochinondiacetat isolieren. Nun wurde der Ansatz in zwei gleiche Teile geteilt. Bei der thermischen Zersetzung der einen Hälfte des Ansatzes nach 1 a) entstand nur wenig (0,12 g = 8% d. Th.) Hydrochinonmonoacetat. Auch bei der hydrierenden Aufarbeitung der zweiten Hälfte des Ansatzes nach 1 b) wurden nur 0,35 g (12% d. Th.) VIII erhalten.

Auch bei Ansätzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Pyridin konnte die Ausbeute an Hydrochinondiacetat auf Kosten des Hydrochinonmonoacetates gesteigert werden, wenn im Anschluß an die exotherme Reaktion noch längere Zeit am siedenden Wasserbad erhitzt wurde.

Darstellung des 2-Piperidinohydrochinondiacetates VIII: 3,49 g Hydrochinonpyridiniumacetat⁷ IX wurden, in 30 ml Eisessig gelöst, zu 0,2 g aus-

hydriertem PtO_2 -Katalysator in 10 ml Eisessig zugefügt. Unter Schütteln erfolgte eine rasche Wasserstoffaufnahme von 1253 ml H_2 (berechnet für 4 Mol unter den herrschenden Bedingungen 1273 ml). Da sich die klare und farblose Hydrierlösung beim Abfiltrieren des Katalysators rötete, wurde, um eine Oxydation des Reaktionsproduktes zu vermeiden, unter einer Stickstoffatmosphäre filtriert und sofort zur Acetylierung der empfindlichen Hydroxylgruppen Essigsäureanhydrid zugesetzt. Das leicht rot gefärbte Filtrat wurde 20 Min. am Wasserbad erwärmt und dann das überschüssige Acetanhydrid und die Essigsäure bei 10 Torr abdestilliert. Der ölige dunkle Rückstand wurde mit Äther in ein Kugelrohr gespült und destilliert. Das zwischen 170 und 180° bei 0,5 Torr übergehende farblose Öl wurde mit Petroläther angerieben. Ausb.: 3,4 g (87% d. Th.), Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 73°, keine Depression mit der nach 1 b) dargestellten Verbindung VIII.

Verseifung des 2-Piperidinohydrochinondiacetates VIII zum 2-Piperidino-hydrochinon X: 1 g VIII wurde in 20 ml 2 n HCl gelöst und 2 Stdn. in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde — immer noch unter Stickstoff — zur farblosen Verseifungslösung 5proz. wäßrige Bicarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt und unter N_2 ausgeäthert. Beim Abblasen des Äthers mit N_2 schieden sich farblose Kristalle (0,42 g = 60% d. Th.) ab, die zur Analyse unter N_2 umkristallisiert wurden. Schmp. 138—139°. Die Verbindung ist nur im festen Zustand haltbar, bei längerem Stehen an der Luft oder in Lösung, besonders in Gegenwart von Spuren von Alkali, verfärbt sie sich sofort rot.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (193,2). Ber. C 68,37, H 7,82.

Gef. C 68,59, H 7,95.

Thermische Zersetzung des Hydrochinonpyridiniumacetates IX: 1 g IX wurde in einem Kugelrohr bei 0,5 Torr langsam erhitzt. Das gelbe Salz färbte sich dunkel. Ab 190° machten sich Zersetzungserscheinungen bemerkbar und weiße Kristalle sublimierten ab. Ausb. 0,04 g (10% d. Th.), Schmp. 170°, keine Depression bei der Mischschmelzpunktsprobe mit Hydrochinon.

Acetylierung und anschließende thermische Zersetzung des Hydrochinonpyridiniumacetates IX: 1 g IX wurde mit 20 ml Essigsäureanhydrid übergossen und am Wasserbad 20 Min. erwärmt. Das Salz ging nur langsam unter Dunkelfärbung in Lösung. Nach Entfernung des überschüssigen Acetanhydrids im Vak. gelang es nicht, den teerigen Rückstand zur Kristallisation zu bringen. Der von Acetanhydrid befreite Rückstand wurde daher in ein Kugelrohr gespült und bei 0,5 Torr auf 180° erhitzt. Es sublimierten weiße Kristalle, 0,2 g (11% d. Th.), die durch Mischschmelzpunktsprobe als Hydrochinondiacetat identifiziert wurden. Hydrochinonmonoacetat bildete sich nicht.

Hydrierung des Acetylhydrochinonpyridiniumacetates XI zu VIII: Der aus 1 g Hydrochinonpyridiniumacetat IX durch Acetylierung mit Acetanhydrid erhaltene Rückstand wurde in Eisessig gelöst und mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Es wurde nur ungefähr die Hälfte der berechneten H_2 -Menge aufgenommen (240 ml, berechnet für 4 Mol 420 ml). Bei der Aufarbeitung der Hydrierlösung (vgl. 1 b) wurden 0,6 g (53% d. Th.) VIII erhalten.

Katalytische Hydrierung der Dielsschen Verbindung: 0,9 g der durch Umsatz von p-Chinon mit Pyridin nach Diels¹¹ hergestellten Verbindung wurden in der Kälte in 20 ml Eisessig suspendiert und dann zu 0,2 g aushydriertem

PtO₂-Katalysator in 10 ml Eisessig zugefügt. Unter kräftigem Schütteln nahm die Hydrierlösung innerhalb von 10 Min. 47 ml H₂ auf (ber. für 1 Mol unter den herrschenden Bedingungen: 55 ml). Danach erfolgte keine weitere Wasserstoffaufnahme. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat in zwei gleiche Hälften geteilt.

Zur Isolierung des Pyridins wurde die eine Hälfte des Katalysatorfiltrates mit 20proz. NaOH stark alkalisch gemacht und dann mit Äther über Nacht extrahiert. Nach Entfernung des Äthers wurde der nach Pyridin riechende Rückstand mit gesättigter alkohol. Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Kratzen schied sich das Pikrat kristallin ab. Ausb.: 0,18 g (54% d. Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol lag der Schmp. bei 165—166°. Keine Depression bei der Mischschmelzpunktsprobe mit dem Pikrat des Pyridins.

Die zweite Hälfte des Katalysatorfiltrates wurde zur Trockene eingeeengt und mit Äther angerieben. Die erhaltenen Kristalle (XX) wurden aus Methanol umkristallisiert und zeigten den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 227—230°. Ausb.: 0,25 g (70% d. Th.).