Die Makromolekulare Chemie **175**, *3133–3146 (1974)*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Berlin 33, Thielallee 63/67

Polymere *N*-Acylaminohydrochinone

Darstellung von polymerem *N*-(2,5-Dihydroxy-4-methyl)phenyl-*p*-vinylbenzamid und einiger Modellverbindungen

Gregor Wehr, Hans-Jürgen Duchstein und Georg Manecke

(Eingegangen am 6. Februar 1974)

ZUSAMMENFASSUNG:

Einige vinylgruppenhaltige *N*-Acylaminohydrochinone wurden dargestellt. *N*-(2,5-Dimethoxy-4-methyl)phenyl-*p*-vinylbenzamid (**2**) konnte radikalisch polymerisiert werden. Die Entmethylierung des polymeren Hydrochinondimethyläthers (**3**) führte zum Redoxpolymeren, in dem die Redoxgruppen (Hydrochinon/Chinon) über Aminocarbonyl-Brücken mit der Polymerenkette verknüpft sind. Es wurde ebenfalls eine Anzahl niedermolekularer Modellsubstanzen vom Typ der *N*-Acylaminohydrochinone dargestellt und deren Redoxpotentiale potentiometrisch bestimmt.

SUMMARY:

Several *N*-acylaminohydroquinones containing vinyl groups were prepared. *N*-(2,5-dimethoxy-4-methyl)phenyl-*p*-vinylbenzamide could be polymerized radically. The demethylation of the polymeric hydroquinone dimethyl ether (**3**) yielded a redox polymer, in which the redox groups (hydroquinone/quinone) are linked by an aminocarbonyl group to the polymer chain. Also a number of *N*-acylaminohydroquinones was synthesized as model compounds of low molecular weight, and their redox potentials were determined by potentiometric titration.

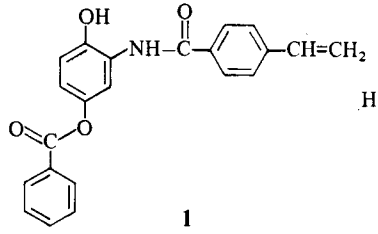
Einleitung

Neuartige Hydrochinon/Chinon-Redoxpolymere und entsprechend aufgebaute Modellverbindungen wurden von *Manecke* und *Mölleken*[1] dargestellt und untersucht. Die Redoxkomponente (Hydrochinon/Chinon) war dabei in allen Fällen über eine —SO_2—NH-Gruppe mit der Polymerkette verbunden. Systematische Untersuchungen von Redoxpolymeren, in denen das Redoxsy-

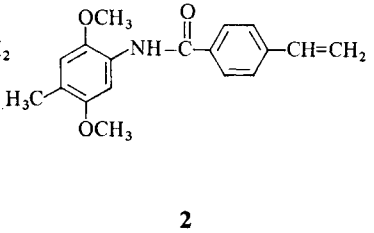
stem über eine —NH—CO-Brücke mit der polymeren Matrix verbunden ist, sind bisher nicht bekannt. Im folgenden wird ihre Synthese und ihre Hydrolyse- und Oxidationsbeständigkeit beschrieben.

Synthese und Polymerisation von substituierten p-Vinylbenzaniliden

Zur Darstellung der Vinylverbindungen 4-Hydroxy-3-(*p*-vinylbenzoylamino)phenylbenzoat (**1**) und *N*-(2,5-Dimethoxy-4-methyl)phenyl-*p*-vinylbenzamid (**2**) wurde *p*-Vinylbenzoesäurechlorid[2] in abs. Aceton in Gegenwart von Triäthylamin als Protonenakzeptor mit 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat[3] bzw. mit 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol[1] kondensiert:



1



2

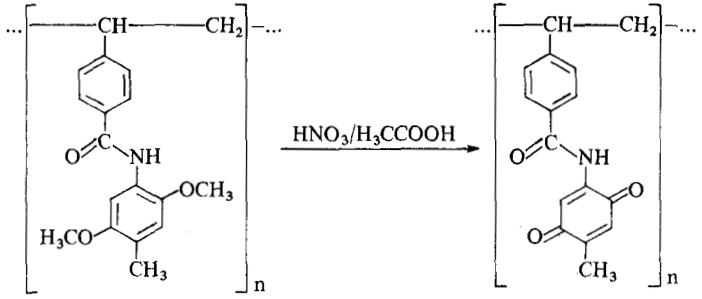
Die OH-Gruppen der Aminohydrochinone wurden veräthert bzw. mit Benzoylchlorid verestert, um bei der Kondensation Esterbildung zu vermeiden[1,3], und weil freie Hydrochinone bei der Polymerisation inhibierend wirken. Die Hydrochinonsysteme sollten nach erfolgter Polymerisation freigesetzt werden.

Dabei stellte sich heraus, daß Vinylverbindung **1** (Schmp. 198–200 °C) sich bei längerem Erhitzen im Druckrohr unter N_2-Atmosphäre langsam zersetzte. Die Lösungspolymerisation mit Dibenzoylperoxid als Initiator in verschiedenen Lösungsmitteln verlief ebenfalls ohne Erfolg. **2** (Schmp. 88 °C) ließ sich im Druckrohr bei 90 °C mit Dibenzoylperoxid als Initiator zu **3** polymerisieren.

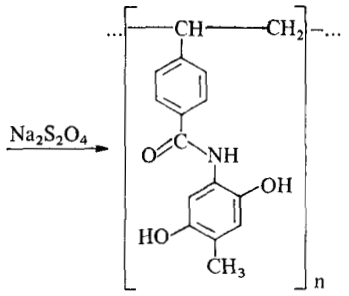
Poly{1-[*p*-(2,5-dimethoxy-4-tolylaminocarbonyl)phenyl]äthylen}*)(**3**) wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Dioxan mit Wasser analysenrein erhalten. Die Molekulargewichtsbestimmung mit dem Dampfdruckosmometer in gereinigtem Dimethylformamid ergab ein mittleres Molekulargewicht des Polymeren von etwa 14000. Dies entspricht einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 47.

Um zum polymeren *N*-Acylaminohydrochinon bzw. *N*-Acylaminochinon zu gelangen, wurde mit dem farblosen **3** eine Ätherspaltung nach *Schill*[4]

*) Nomenklatur: s. IUPAC Inform. Bulletin No. 29, 1972; J. Polym. Sci. Part B, **11**, 389 (1973).



3 **4**



5

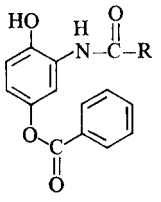
mit konz. HNO_3/Eisessig im heterogenen System oder in Dioxanlösung durchgeführt, wobei unter gleichzeitiger Oxidation das gelbe polymere Chinon erhalten wurde. Die in verschiedenen Lösungsmittelsystemen dargestellten polymeren Chinone waren identisch, wie der Vergleich der IR-Spektren zeigte. In einer Modellreaktion wurde aus der niedermolekularen Verbindung *N*-(2,5-Dimethoxy-4-tolyl)-benzamid (**8c**) in Dioxan/konz. HNO_3 *N*-[5-Methyl-1,4-benzochinon-2-yl]-benzamid (**9c**) erhalten. Das polymere Benzochinon Poly{1-[*p*-(5-methyl-1,4-benzochinon-2-ylaminocarbonyl)phenyl]-äthylen} (**4**) wurde mit Natriumdithionit in schwach akalischer Lösung zum Hydrochinonderivat Poly{1-[*p*-(5-methyl-2-hydrochinonylaminocarbonyl)phenyl]äthylen} (**5**) reduziert. Um die Reduktionszeit zu verkürzen, wurde das Polymere **4** erst in Dioxan vorgequollen. **5** wurde als ein in Wasser quellbares nahezu farbloses Produkt erhalten.

Synthese der Modellverbindungen

Zur Aufklärung des Redoxverhaltens des Polymeren **5** wurden niedermolekulare Modellverbindungen dargestellt und potentiometrisch untersucht. Die

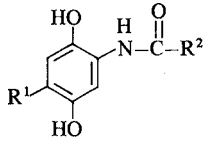
Ergebnisse sollten zum Aufbau weiterer Redoxpolymerer vom Typ **5** mit verbesserten Eigenschaften führen.

Zur Darstellung der Modellsubstanzen wurde 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat mit Acetylchlorid, Acrylsäurechlorid, Benzoylchlorid und 4-(2-Bromäthyl)benzoylchlorid zu den Verbindungen **6a–d** umgesetzt:



6

6	R
a	H_3C
b	$H_2C{=}CH$
c	C_6H_5
d	$BrCH_2CH_2$–C_6H_4–



7

7	R^1	R^2
a	H	$H_2C{=}CH$–C_6H_4–
b	H	C_6H_5
c	H	$BrCH_2CH_2$–C_6H_4–
d	H_3C	C_6H_5
e	H_3C	$BrCH_2CH_2$–C_6H_4–
f	H_3C	$H_2C{=}CH$
g	H_3C	H_3C

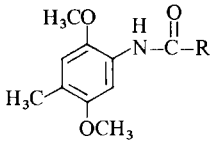
Aus bislang ungeklärten Gründen reagierte Methacrylsäurechlorid nicht mit 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat.

Weder alkalische noch saure Verseifung von 3-Acetylamino- und 3-Acryloylamino-4-hydroxyphenylbenzoat (**6a** und **6b**) ergab die entsprechenden Hydrochinone. Dagegen führte die alkalische Verseifung von **1** und von 3-Benzoylamino-4-hydroxyphenylbenzoat (**6c**)[3] glatt zum 2-(4-Vinylbenzoylamino)hydrochinon (**7a**) bzw. zum 2-Benzoylaminohydrochinon (**7b**) (bei der sauren Verseifung von **6c** lag die Ausbeute niedriger[3]).

Die Darstellung von reinem **7a** erfolgte über 2-(4-Vinylbenzoylamino)benzochinon (**9a**), das in Chloroform/Wasser mit Natriumdithionit reduziert wurde.

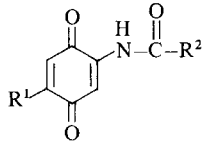
Die alkalische Verseifung von 3-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-4-hydroxyphenylbenzoat (**6d**) führte unter gleichzeitiger Dehydrobromierung der Bromäthylgruppe zu **7a**. Bei der sauren Verseifung von **6d** entstand 2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]hydrochinon (**7c**), das ebenfalls über das Chinon, 2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]benzochinon (**9b**), rein dargestellt wurde.

Weitere Verbindungen vom Typ der Acylaminohydrochinone wurden durch Umsetzung von 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol mit Acetylchlorid, Acrylsäurechlorid, Benzoylchlorid und 4-(2-Bromäthyl)benzoylchlorid dargestellt.



8

8	R
a	H_3C
b	$H_2C{=}CH$
c	C_6H_5
d	$BrCH_2CH_2$–C$_6$H$_4$–



9

9	R^1	R^2
a	H	$H_2C{=}CH$–C$_6$H$_4$–
b	H	$BrCH_2CH_2$–C$_6$H$_4$–
c	H_3C	C_6H_5
d	H_3C	$BrCH_2CH_2$–C$_6$H$_4$–
e	H_3C	H_3C
f	H_3C	$H_2C{=}CH$

Bemerkenswert ist, daß Methacrylsäurechlorid auch mit dem 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol nicht reagierte. Die Vinylverbindungen **6b** und 2-Acryloylamino-4-methoxy-5-methylanisol (**8b**) konnten nicht radikalisch homopolymerisiert werden.

Ohne Schwierigkeiten wurden **8b** sowie 2-Acetylamino-, 2-Benzoylamino- und 2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-4-methoxy-5-methylanisol (**8a, 8c** und **8d**) unter Anwendung der Schill-Reaktion in 2-Benzoylamino-, 2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-, 2-Acetylamino- und 2-Acryloylamino-5-methylbenzochinon (**9c, 9d, 9e** und **9f**) übergeführt, die im Gegensatz zu den Modellverbindungen **7a, b** und **c** eine Methylgruppe als Zweitsubstituenten im Redoxsystem tragen. Der Einfluß, dieser Methylgruppe auf die Redoxpotentiale der Hydrochinonsysteme war dabei von Interesse.

Die deutlich niedrigeren Ausbeuten von **9e** und **9f** gegenüber **9c** und **9d** sind wahrscheinlich auf eine teilweise Hydrolyse der Amidgruppe während der Darstellung zurückzuführen. Die Hydrolysebeständigkeit der Carbonamide aus aliphatischen Säurechloriden (**9e** und **9f**) ist im Vergleich zu den Säureamiden aus aromatischen Carbonsäurechloriden (**9c** und **9d**) bedeutend geringer[5]. Schon beim Versuch der Abspaltung der Benzoylgruppe in den

Verbindungen **6a** und **6b** zeigte sich die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Säureamide.

Erwähnenswert ist, daß Vinylverbindung **2** im Gegensatz zur Vinylverbindung **8b** mit Hilfe der Schill-Reaktion nicht oxidiert werden konnte. Unter diesen Reaktionsbedingungen war die Vinylgruppe von **2** nicht beständig, denn das NMR-Spektrum des oxidierten Produkts zeigte nicht mehr die charakteristischen Banden der Vinylgruppe. Ähnliche Beobachtungen machten *Manecke* et al.[1)] bei der Oxidation von *N*-(2,5-Dimethoxy-4-tolyl)-4-vinylbenzolsulfonamid mit Hilfe der Schill-Reaktion. Die Vinylgruppe des Sulfonamids war unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht beständig.

Die Chinone **9c** und **9d** ließen sich in wäßrigem Äther mit $Na_2S_2O_4$ zu den Hydrochinonen 2-Benzoylamino- und 2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-5-methylhydrochinon (**7d** und **7e**) reduzieren.

Spektren

Die Strukturaufklärung der Polymeren **3, 4** und **5** konnte mit Hilfe der IR-Spektren durchgeführt werden. Zum Vergleich wurde auch das IR-Spektrum der Vinylverbindung **2** aufgenommen. **2** zeigte folgende charakteristische Banden: 3420 cm^{-1} (—NH—), 3005 cm^{-1} (—CH=CH_2), 2840 cm^{-1} (—OCH_3), 1675 cm^{-1} (>C=O), 1525 cm^{-1} (—CO—NH—), 1210 cm^{-1} (—C—O—), 1045 cm^{-1} (—O—CH_3), 990 cm^{-1} (—CH=CH_2). Die Banden der Vinylgruppe im Monomeren **2** bei 3005 cm^{-1} bzw. 990 cm^{-1} waren nach dessen Polymerisation zum Polymeren **3** verschwunden. Ansonsten blieben die Spektren von **2** und **3** nahezu identisch. Im IR-Spektrum des Polymeren **4** traten im Gegensatz zum IR-Spektrum von **3** die typischen Banden für Methoxygruppen (2840, 1210 und 1045 cm^{-1}) nicht mehr auf. Der Verlauf der Oxidation von **3** kann deshalb als einheitlich angesehen werden. Bei der anschließenden Reduktion von **4** zum polymeren Hydrochinon **5** traten im IR-Spektrum zwei neue Banden auf und zwar bei 3400 cm^{-1} (—OH) und bei 1035 cm^{-1} (—C—O—).

Die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Modellverbindungen mit freiem Redoxsystem und auch die entsprechenden Vorprodukte wurden durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Wegen der geringen Löslichkeit vieler Verbindungen zeigten die ^{1}H-NMR-Spektren (in DMSO-d_6) oft nur eine schlechte Auflösung. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen vom Typ **6, 7, 8** und **9** ähneln sich untereinander sehr. So

erscheinen gleiche Strukturelemente wie z. B. das Proton der NH-Gruppe in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe jeweils bei gleicher chemischer Verschiebung. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die zwei typischen Vinylverbindungen **1** und **2** sind im Exp. Teil aufgeführt.

Redoxverhalten der Verbindungen

In fast allen früheren Arbeiten[6] wurden die potentiometrischen Redoxuntersuchungen an substituierten Hydrochinonen im System Eisessig/Wasser (*v/v* 1:1, pH = 1,30 ± 0,02) mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel durchgeführt. Die Potentiale unserer Modellverbindungen, einschließlich **5** konnten ebenfalls in einem Eisessig/Wasser-Gemisch (*v/v* 1:1) mit 0,1 N Kaliumdichromatlösung (Lösungsmittel Eisessig/Wasser (1:1)) als Titriermittel bestimmt werden. Die Zeit für die Einstellung des Einzelpotentials nach jeder Titriermittelzugabe lag unter 10 min (außer beim Polymeren **5**). Als Meßelektrode wurde eine Platinelektrode, als Vergleichselektrode eine gesättigte wäßrige Kalomelelektrode verwendet.

Tab. 1. Meßergebnisse der Redoxtitrationen von *N*-substituierten Aminohydrochinonen. E_0' – Mittelpunktspotentiale, E_i – Indexpotentiale und E_0 – Mittelpunktspotentiale (auf pH = 0 umgerechnete und auf Normalwasserstoffelektrode bezogene Werte in mV)

Verbindung	E_0'/mV	E_i/mV	E_0/mV (pH = 0)
Hydrochinon	622[a]	14	699
7b[b]	567,5[a]	14,5	644,5
7a	569[a]	15,5	646
7c	570[a]	15	647
7d	507,5[a]	14	584,5
7e	507,5[a]	15	584,5
7f	438,5[c]	16	580,5
7g	479,5[d]	15,5	581,5
5	508,5[a]	14	585,5

[a] In Eisessig/Wasser (1:1); pH = 1,30 ± 0,02, T = 25 °C.

[b] Diese Verbindung wurde in der Literatur[3] beschrieben; das Redoxpotential wurde bisher nicht bestimmt.

[c] In Eisessig/Wasser; pH = 2,40 ± 0,02; T = 25 °C.

[d] In Eisessig/Wasser; pH = 1,72 ± 0,02; T = 25 °C.

Infolge sehr guter Löslichkeit von 2-Acryloylamino- und 2-Acetylamino-5-methylhydrochinon (**7f** und **7g**) bereitete die Isolierung Schwierigkeiten. Deshalb wurden die beiden Substanzen nur in ihren Chinonformen (**9e** und **9f**) charakterisiert. Eine oxidative Titration von **7f** und **7g** ließ sich aber dennoch durchführen. Dazu wurden die Chinone **9e** bzw. **9f** mit wäßriger Natriumborhydridlösung reduziert. Nach vollendeter Reduktion wurde überschüssiges Natriumborhydrid durch Zugabe von Eisessig zersetzt. In dieser Lösung wurde dann oxidativ mit $K_2Cr_2O_7$ das Potential der Hydrochinone **7f** und **7g** bestimmt. Bei der Titration von **7f** bzw. **7g** lag der pH-Wert der Meßlösung bei 2,40 bzw. 1,72.

Die potentiometrischen Titrationskurven der bivalenten *N*-Acylaminohydrochinone verlaufen symmetrisch und unterscheiden sich in ihrer Form nicht von den Kurven bivalenter Hydrochinonsulfonamide[1].

Ein Vergleich der Mittelpunktspotentiale E_0 der in Tab. 1 verzeichneten Verbindungen **7a, 7b** und **7c** mit dem Mittelpunktspotential des Hydrochinons zeigt, daß bei diesen Verbindungen das Redoxpotential um 52–54,5 mV gegenüber dem Potential des Hydrochinons erniedrigt ist. Dies ist auf den Substituenteneinfluß der Acylamino-Gruppe am Hydrochinonkern zurückzuführen. Diese Potentialerniedrigung entspricht etwa den Werten, die *Manecke* und *Mölleken*[1] für den Substituenteneinfluß der —NH—SO_2—R-Gruppe am Hydrochinonkern gemessen haben (Potentialerniedrigung 54 mV). Die Potentialänderung, die beim Austausch eines Arylsulfonylamino-Substituenten durch einen Arylcarbonylamino-Substituenten am Hydrochinonkern hervorgerufen wird, ist somit äußerst gering (etwa 1 mV). Der Vinyl- bzw. Bromäthylsubstituent am Nicht-Hydrochinonkern der Verbindung **7a** bzw. **7c** beeinflußt, wie ein Vergleich mit dem Mittelpunktspotential von **7b** zeigt, das Mittelpunktspotential nur unwesentlich (unter 3 mV).

Durch Einführung eines Methylsubstituenten in den Hydrochinonkern der *N*-Acylaminohydrochinone (Verbindungen **7d, e, f, g**) werden die Mittelpunktspotentiale weiter erniedrigt und zwar zwischen 60 und 64 mV. Aus den an methylierten *N*-Acylaminohydrochinonen erhaltenen Meßergebnissen geht hervor, daß die Potentialerniedrigung pro Methylgruppe in demselben Bereich liegt wie bei methylsubstituierten Hydrochinonen bzw. Hydrochinonsulfonen[7,8] (60 ± 7 mV). Ein Vergleich der Mittelpunktspotentiale der Verbindungen **7d** und **7e** zeigt auch hier wieder, daß ein Substituenteneinfluß durch die Bromäthylgruppe im Nicht-Hydrochinonkern praktisch nicht feststellbar ist. Die Indexpotentiale E_i weichen nur unbedeutend vom berechneten Wert von 14,1 mV (25 °C)[7,9] ab.

Das Redoxpolymere **5** konnte ebenfalls potentiometrisch im System Eisessig/Wasser (*v/v* 1:1) mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung als Oxidationsmittel vermessen werden. **5** war in Eisessig/Wasser begrenzt quellbar. Da das polymere Hydrochinon **5** leicht oxidierbar war (niedriges Redoxpotential), wurde es vor der Redoxmessung nochmals mit Natriumdithionitlösung reduziert. Anschließend wurde das Harz gründlich gewaschen und sofort quantitativ in das Meßgefäß überführt. Bei der anschließenden oxidativen Titration wurde nach jeder Zugabe solange gewartet bis die Potentialänderung weniger als 1 mV betrug (etwa nach 6 h). Unter diesen Bedingungen dauerte eine Titration von **5** etwa 14 Tage. Die erhaltenen Meßwerte waren gut reproduzierbar. Dies deutet auf eine gute Hydrolysebeständigkeit von **5** unter den gegebenen Titrationsbedingungen. Ein IR-Spektrum, welches nach der Titration vom oxidierten Polymeren aufgenommen wurde, zeigte die gleichen typischen Banden wie ein IR-Spektrum des polymeren Chinons **4** vor der Titration. Die potentiometrische Titrationskurve des Polymeren **5** verläuft symmetrisch und unterscheidet sich in der Form und Lage nicht von der Titrationskurve der Modellverbindung **7d**, somit stimmen die Redoxpotentiale und das Indexpotential des Polymeren **5** mit denjenigen der Modellverbindung **7d** überein.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktapparat nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert.

4-Hydroxy-3-(p-vinylbenzoylamino)phenylbenzoat (**1**): 15,4 g (75,1 mmol) 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat[3] wurden in ca. 200 ml abs. Aceton gelöst. Dazu wurden 11,2 g (67,5 mmol) *p*-Vinylbenzoesäurechlorid[2] und 13 g Triäthylamin gegeben. Nach kurzem Sieden unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel fast abgezogen, zum Rückstand ca. 2 l Wasser zugefügt und das ausgefällte Produkt aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 198–200°C; Ausb.: 7,5 g (≈31%).

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): $\tau = -0{,}1$ (s; 1H, NH, austauschbar mit D_2O), 0,45 (s; 1H, OH, austauschbar mit D_2O), 2,30 (m; 12H, aromat. Protonen), 3,05 (q; 1H, olefin. CH, $J_{cis} = 12$ Hz, $J_{trans} = 18$ Hz), 3,95 (d; 1H, olefin. CH, $J_{trans} = 18$ Hz) und 4,55 ppm (d; 1H, olefin. CH, $J_{cis} = 12$ Hz).

$C_{22}H_{17}NO_4$ (359,3)	Ber.	C 73,53	H 4,76	N 3,89
	Gef.	C 73,26	H 4,71	N 3,75

N-(2,5-Dimethoxy-4-methyl)phenyl-p-vinylbenzamid (**2**): 10 g (60,0 mmol) 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol[1] wurden in etwa 200 ml abs. Aceton gelöst. Dann wurden 10 g (60,0 mmol) *p*-Vinylbenzoesäurechlorid und 12 g Triäthylamin zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel bis auf

etwa 30 ml abgedampft. Bei Zugabe von viel dest. Wasser fiel ein braunes Öl aus, das nach längerem Stehen völlig erstarrte. Das Produkt wurde zuerst aus Benzol/Petroläther, dann aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 88°C; Ausb.: 6,0 g (≈34%). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\tau = 1{,}53$ (s; 1H, NH, austauschbar mit D_2O), 1,8 (s; 1H, aromat. Proton), 2,2–2,55 (m; 4H, aromat. Protonen, $J = 8$ Hz), 3,25 (q; 1H, olefin. CH, $J_{cis} = 11$ Hz, $J_{trans} = 17$ Hz), 3,35 (s; 1H, aromat. Proton), 4,2 (dd; 1H, olefin. CH, $J_{gem.} = 1$ Hz, $J_{trans} = 17$ Hz), 4,7 (dd; 1H, olefin. CH, $J_{gem.} = 1$ Hz, $J_{cis} = 11$ Hz), 6,2 (s; 6H, OCH_3) und 7,8 ppm (s; 3H, CH_3).

$C_{18}H_{19}NO_3$ (297,4)	Ber.	C 72,71	H 6,44	N 4,71
	Gef.	C 72,60	H 6,45	N 4,58

Poly{1-[p-(2,5-dimethoxy-4-tolylaminocarbonyl)phenyl]äthylen} (**3**): In einer starkwandigen Ampulle aus Jenaer Glas wurden 5 g **2** unter N_2 96 h bei 90°C polymerisiert. Zur Reinigung wurde das Polymerisat zweimal aus Dioxan/Wasser umgefällt. Erweichungspunkt bei 310°C; Ausb.: 3,9 g (≈80%).

$(C_{18}H_{19}NO_3)_n$ (297,4)$_n$	Ber.	C 72,71	H 6,44	N 4,71
	Gef.	C 71,91	H 6,60	N 4,60

Das Molekulargewicht von **3** wurde mit dem Dampfdruckosmometer „Mechrolab" (Fa. Hewlett und Packard) bestimmt. Als Lösungsmittel diente gereinigtes DMF.

Poly{1-[p-(5-methyl-1,4-benzochinon-2-ylaminocarbonyl)phenyl]äthylen} (**4**): 0,5 g **3** wurden in 50 ml Dioxan gelöst und 4,5 ml konz. HNO_3 zugefügt, wobei sofort das gelbe polymere Chinon **4** ausfiel, welches abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet wurde. Ausb.: quantitativ.

$(C_{16}H_{13}NO_3)_n$ (267,3)$_n$	Ber.	C 71,89	H 4,91	N 5,24
	Gef.	C 71,81	H 4,94	N 5,35

Poly{1-[p-(5-methyl-2-hydrochinonylaminocarbonyl)phenyl]äthylen (**5**): 0,5 g **4** wurden in 100 ml Dioxan aufgequollen und wäßrige schwach alkalische Natriumdithionitlösung zugefügt. Nach 4 Tagen wurde das Polymere **5** abgesaugt, intensiv mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet.

$(C_{16}H_{15}NO_3)_n$ (269,3)$_n$	Ber.	C 71,37	H 5,63	N 5,20
	Gef.	C 71,14	H 5,46	N 5,34

3-Acetylamino-4-hydroxyphenylbenzoat (**6a**): 5 g (24,4 mmol) 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat wurden in 100 ml abs. Aceton gelöst und 1,7 g (21,8 mmol) Acetylchlorid zugetropft. Nach Zugabe von 3 g Triäthylamin wurde die Lösung 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 252–254°C; Ausb.: 2,4 g (≈41%).

$C_{15}H_{13}NO_4$ (271,3)	Ber.	C 66,41	H 4,87	N 5,16
	Gef.	C 66,40	H 4,86	N 5,07

3-Acryloylamino-4-hydroxyphenylbenzoat (**6b**): 10 g (48,8 mmol) 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat wurden unter Rühren in ca. 300 ml abs. Aceton gelöst. Nacheinander wurden 4,3 g (47,7 mmol) Acrylsäurechlorid und 6 g Triäthylamin zugetropft. Die Aufarbeitung

erfolgte wie bei Verbindung **6a**. Schmp. 204–206°C (aus Äthanol/H_2O); Ausb.: 7,8 g (≈58%).

$C_{16}H_{13}NO_4$ (283,3)	Ber.	C 67,83	H 4,63	N 4,95
	Gef.	C 67,61	H 4,77	N 4,81

3-Benzoylamino-4-hydroxyphenylbenzoat (**6c**): Die Verbindung wurde nach *Barton* et al. dargestellt[3].

3-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-4-hydroxyphenylbenzoat (**6d**): 10 g (48,8 mmol) 3-Amino-4-hydroxyphenylbenzoat wurden in 300 ml abs. Aceton gelöst, und unter Rühren 10,8 g (43,6 mmol) 4-(β-Bromäthyl)benzoylchlorid und 12 g Triäthylamin zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verbindung **6a**. Das Produkt wurde aus Äthanol/Wasser und anschließend aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 148–150°C; Ausb.: 7,2 g (≈38%).

$C_{22}H_{18}BrNO_4$ (440,3)	Ber.	C 60,00	H 4,12	N 3,18	Br 18,15
	Gef.	C 60,19	H 4,49	N 3,19	Br 17,43

2-(4-Vinylbenzoylamino)benzochinon (**9a**): 10 g (27,9 mmol) **1** wurden in 250 ml Äthanol gelöst und unter N_2-Atmosphäre eine Lösung von 3,14 g (56,2 mmol) KOH in 50 ml Äthanol zugetropft (Dauer etwa 30 min). Die Lösung wurde 2 h unter N_2 zum Sieden erhitzt, nach Abkühlung mit verd. HCl ein pH-Wert von etwa 5 eingestellt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und dann in 100 ml Eisessig gelöst. Bei Raumtemp. wurde nun eine gesättigte wäßrige Kaliumdichromatlösung zugetropft. Nach 30 min wurde die Lösung mit 1 l Wasser verdünnt, wobei das gelbe Chinon **9a** ausfiel. Schmp. 141–143°C (aus Benzol); Ausb.: 3,5 g (≈50%).

$C_{15}H_{11}NO_3$ (253,3)	Ber.	C 71,13	H 4,37	N 5,54
	Gef.	C 70,76	H 4,44	N 5,45

2-(4-Vinylbenzoylamino)hydrochinon (**7a**): 0,5 g (2,0 mmol) **9a** wurden in 30 ml frisch dest. Chloroform gelöst und mit 50 ml wäßriger Natriumdithionitlösung im Scheidetrichter geschüttelt. Die anfangs gelbe Lösung wurde nach kurzer Zeit entfärbt. Aus der Chloroformphase wurde **7a** isoliert. Schmp. 232–234°C; Ausb.: 0,4 g (≈80%).

$C_{15}H_{13}NO_3$ (255,3)	Ber.	C 70,58	H 5,13	N 5,49
	Gef.	C 70,22	H 5,25	N 5,51

5 g (11,4 mmol) **6d** wurden in 150 ml Äthanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Unter N_2-Atmosphäre wurden 3,5 g (62,5 mmol) KOH in 100 ml Äthanol im Verlauf von 40 min zugetropft, 2 h zum Sieden erhitzt, mit verd. HCl auf einen pH-Wert von etwa 5 gebracht, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und die Substanz vorsichtig aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 232–234°C; Ausb.: 1,4 g (≈48%).

$C_{15}H_{13}NO_3$ (255,3)	Ber.	C 70,58	H 5,13	N 5,49
	Gef.	C 70,31	H 5,07	N 5,57

2-Benzoylaminohydrochinon (**7b**): **7b** wurde bereits in der Literatur beschrieben[3] (dargestellt aus **6c** durch saure Verseifung).

Die von uns durchgeführte alkalische Verseifung von **6c** (Vorschrift wie bei **9a**) lieferte jedoch die bessere Ausbeute (80%).

2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]benzochinon (**9b**): 5 g (11,4 mmol) **6d** wurden in 150 ml Äthanol gelöst und mit 15 ml konz. HCl versetzt. Diese Lösung wurde 4 h am Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel bis auf etwa 20 ml abgezogen. Es folgte die Zugabe von Wasser und eine Sättigung der Lösung mit Natriumchlorid. Nun wurde die wäßrige Lösung mit Äther behandelt, die ätherische Phase abgetrennt und der Äther abgedampft. Der Rückstand wurde in Eisessig gelöst und tropfenweise mit gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösung versetzt. Bei Zugabe von dest. Wasser fiel das gelbe Chinon **9b** aus. Schmp. 180–182°C (aus Benzol); Ausb.: 2,5 g (≈66%).

$C_{15}H_{12}BrNO_3$ (334,2)	Ber.	C 53,90	H 3,62	N 4,19	Br 23,90
	Gef.	C 53,83	H 3,51	N 4,23	Br 23,43

2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]hydrochinon (**7c**): 1 g (3,0 mmol) **9b** wurde im Schütteltrichter in 100 ml frisch dest. Chloroform gelöst und mit 100 ml wäßriger Natriumdithionitlösung behandelt. Dabei entfärbte sich die gelbe Chloroformphase, die nun abgetrennt und aufgearbeitet wurde. Schmp. 215–217°C; Ausb.: 0,8 g (≈79%).

$C_{15}H_{14}BrNO_3$ (336,2)	Ber.	C 53,59	H 4,20	N 4,17	Br 23,77
	Gef.	C 53,33	H 4,12	N 4,28	Br 23,44

2-Acetylamino-4-methoxy-5-methylanisol (**8a**): 8 g (48,0 mmol) 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol wurden in 150 ml abs. Aceton gelöst und nacheinander 3,8 g (48,7 mmol) Acetylchlorid und 5 g Triäthylamin zugefügt. Die Lösung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 164–166°C; Ausb.: 8,0 g (≈80%).

$C_{11}H_{15}NO_3$ (209,3)	Ber.	C 63,14	H 7,23	N 6,69
	Gef.	C 63,29	H 7,30	N 6,66

2-Acryloylamino-4-methoxy-5-methylanisol (**8b**): 8,0 g (48,0 mmol) 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol wurden mit 4,3 g (47,7 mmol) frisch dest. Acrylsäurechlorid und 6 g Triäthylamin umgesetzt und wie **8a** aufgearbeitet. Schmp. 159–160°C (aus Äthanol); Ausb.: 7,5 g (≈71%).

$C_{12}H_{15}NO_3$ (221,3)	Ber.	C 65,14	H 6,84	N 6,34
	Gef.	C 64,91	H 6,87	N 6,18

2-Benzoylamino-4-methoxy-5-methylanisol (**8c**): 6,0 g (35,9 mmol) 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol wurden mit 5,1 g (36,4 mmol) Benzoylchlorid und 6,0 g Triäthylamin umgesetzt und wie bei **8a** aufgearbeitet. Schmp. 116–117°C (aus Äthanol); Ausb.: 5,3 g (≈55%).

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271,3)	Ber.	C 70,83	H 6,32	N 5,17
	Gef.	C 70,70	H 6,36	N 5,10

2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-4-methoxy-5-methylanisol (**8d**): 7,30 g (43,7 mmol) 2-Amino-4-methoxy-5-methylanisol wurden mit 10,8 g (43,7 mmol) *p*-(β-Bromäthyl)benzoylchlorid und 10,0 g Triäthylamin umgesetzt und wie bei **8a** aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol und anschließend aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 125–126°C; Ausb.: 6,8 g (≈41%).

$C_{18}H_{20}BrNO_3$ (378,3)	Ber.	C 57,15	H 5,33	N 3,70	Br 21,12
	Gef.	C 57,41	H 5,51	N 3,55	Br 20,90

2-Benzoylamino-5-methylbenzochinon (**9c**): 1,6 g (5,9 mmol) **8c** wurden in 75 ml Eisessig gelöst und unter ständigem Rühren vorsichtig 18 ml konz. HNO_3 zugetropft, wobei sich die Lösung sofort dunkelgelb bis rötlich färbte. Nach kurzer Zeit wurde mit Wasser eine gelbe Substanz ausgefällt. Schmp. 133–134°C (aus Benzol); Ausb.: 1,4 g (≈98%).

$C_{14}H_{11}NO_3$ (241,3)	Ber.	C 69,70	H 4,59	N 5,81
	Gef.	C 69,47	H 4,73	N 5,57

Die Reaktion konnte statt in Eisessig auch in Dioxan durchgeführt werden. Die Produkte waren identisch (Mischschmelzpunkt und IR-Spektren).

2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-5-methylbenzochinon (**9d**): 2,3 g (6,1 mmol) **8d** wurden analog zur Darstellung von **9c** umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 170–172°C (aus Benzol); Ausb.: 1,5 g (≈71%).

$C_{16}H_{14}BrNO_3$ (348,2)	Ber.	C 55,19	H 4,05	N 4,02	Br 22,95
	Gef.	C 55,23	H 4,10	N 4,09	Br 22,51

2-Acetylamino-5-methylbenzochinon (**9e**): 1,3 g (6,2 mmol) **8a** wurden analog zur Darstellung von **9c** umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 190–192°C (aus Benzol); Ausb.: 0,3 g (≈27%).

$C_9H_9NO_3$ (179,2)	Ber.	C 60,33	H 5,06	N 7,81
	Gef.	C 60,26	H 5,27	N 7,46

2-Acryloylamino-5-methylbenzochinon (**9f**): 0,50 g (2,26 mmol) **8b** wurden analog zur Darstellung von **9c** umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 167–169°C (aus Benzol); Ausb.: 0,2 g (≈43%).

$C_{10}H_9NO_3$ (191,2)	Ber.	C 62,82	H 4,73	N 7,33
	Gef.	C 62,47	H 4,80	N 7,04

2-Benzoylamino-5-methylhydrochinon (**7d**): 0,50 g (2,08 mmol) **9c** wurden in 30 ml frisch dest. Äther gelöst und im Schütteltrichter mit 50 ml wäßriger Natriumdithionitlsg. behandelt. Nach kurzem Schütteln entfärbte sich die anfangs gelbe Lösung. Die ätherische Phase wurde abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers blieb reines **7d** zurück. Schmp. 198–200°C; Ausb.: 0,4 g (≈79%).

$C_{14}H_{13}NO_3$ (243,3)	Ber.	C 69,13	H 5,40	N 5,76
	Gef.	C 69,28	H 5,62	N 5,63

2-[4-(β-Bromäthyl)benzoylamino]-5-methylhydrochinon (**7e**): 0,50 g (1,44 mmol) **9d** wurden in frisch destilliertem Äther gelöst und mit etwa 50 ml wäßriger Natriumdithionitlösung behandelt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu **7d**. Schmp. 197–198°C; Ausb.: 0,5 g (≈99%).

$C_{16}H_{16}BrNO_3$ (350,2)	Ber.	C 54,87	H 4,61	N 4,00	Br 22,80
	Gef.	C 54,83	H 4,86	N 4,02	Br 22,35

Spektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 257 von KBr-Preßlingen aufgenommen (Fehlergrenze etwa $\pm 5\,cm^{-1}$).

Die NMR-Spektren wurden mit den NMR-Spektrometern A-60A und XL-100 der Firma Varian aufgenommen. In allen Fällen diente TMS als innerer Standard.

[1] G. Manecke, R. Mölleken, Makromol. Chem. **145,** 53 (1971)
[2] Y. Iwakura, K. Uno, N. Nakabayashi, T. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan **41,** 186 (1968)
[3] D. H. R. Barton, W. H. Linell, N. Senior, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **17,** 325 (1944)
[4] G. Schill, Liebigs Ann. Chem. **691,** 79 (1966)
[5] E. E. Reid, Amer. Chem. J. **24,** 397 (1900)
J. Cason, C. Gastaldo, D. L. Glusker, J. Allinger, L. B. Ash, J. Org. Chem. **18,** 1129 (1953)
[6] G. Manecke, H. J. Förster, Makromol. Chem. **52,** 147 (1962)
G. Manecke, H. J. Panoch, ibid. **96,** 1 (1966)
G. Manecke, H. J. Beyer, ibid., **105,** 59 (1967)
G. Manecke, D. Zerpner, ibid. **108,** 198 (1967)
[7] W. M. Clark, „Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems", Williams and Wilkins Comp., Baltimore 1960
[8] G. Manecke, H. J. Beyer, G. Wehr, J. F. Beier, J. Electroanal. Chem. **28,** 139 (1970)
[9] L. Michaelis, in „Physical Methods of Organic Chemistry", edited by A. Weissberger, Interscience Publ., New York 1949, Part 2