

LEOPOLD HORNER und WALTER DÜRCKHEIMER

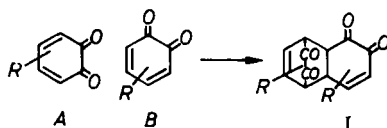
Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXI¹⁾**Die Konfiguration der dimeren *o*-Benzochinone und das Prinzip des geringsten Gesamtmoments für die Anordnung der Reaktionspartner im Orientierungskomplex**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. Oktober 1961)

Die experimentell bestimmten Dipolmomente von Verbindungen mit *cis*-fixierten Dicarboxylsystemen stimmen mit den durch einfache Rechnungen ermittelten überein. Durch Vergleich des für das dimere 4-tert.-Butyl-*o*-chinon gemessenen Dipolmomentes (4.7 D) mit den für die *exo*- bzw. *endo*-Anordnung näherungsweise berechneten Dipolwerten (7.4–8.2 bzw. 4.7–5.2) konnte die *endo-cis*-Verknüpfung der beiden Ringe gesichert werden. Hieraus und aus anderen Dimerisierungsbeispielen wird für Reaktionspartner mit hohem Dipolmoment das „Prinzip des geringsten Gesamtmoments im Orientierungskomplex“ für den Ablauf von Diels-Alder-Reaktionen erschlossen.

Bei der Dimerisierung von *o*-Benzochinonen lagert sich im Sinne der Diels-Alder-Reaktion eine Molekel *o*-Chinon als Philodien (B) an das *cis*-fixierte konjugierte Doppelbindungssystem einer zweiten Molekel *o*-Chinon (A) an. Man erhält hierbei Addukte der Struktur I²⁾.



Aus der Regel der maximalen Häufung der Doppelbindungen im Übergangszustand³⁾ läßt sich nicht herleiten, ob eine *endo-cis*- oder *exo-cis*-Addition eintritt. Nach den kinetischen Messungen und Berechnungen von A. WASSERMANN⁴⁾ wird der Übergangszustand, in welchem die sechs ungesättigten Kohlenstoffatome fast dieselben relativen Stellungen zueinander einnehmen wie im Addukt, von Dipol-Dipol-, Dipol-Induktions- und Dispersionskräften bestimmt. Bei stark polaren Komponenten, wie

1) XX. Mittel.: L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **95**, 1206 [1962], vorstehend.

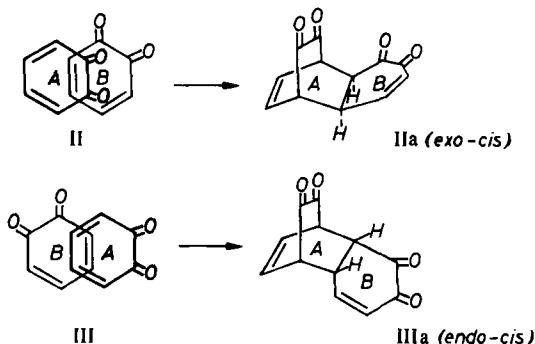
2) L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. **597**, 1 [1955]; A. A. PATCHETT und B. WITKOP, J. org. Chemistry **22**, 1477 [1957]; J. HARLEY-MASON und A. H. LAIRD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1718; L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **91**, 2532 [1958]; E. ADLER, R. MAGNUSSON, B. BERGGREN und H. THOMELIUS, Acta chem. scand. **14**, 505 [1960]; E. ADLER und R. MAGNUSSON, ebenda **13**, 509 [1959]; E. ADLER und B. BERGGREN, ebenda **14**, 529 [1960]; E. ADLER, R. MAGNUSSON und B. BERGGREN, ebenda **14**, 539 [1960].

3) K. ALDER und G. STEIN, Angew. Chem. **50**, 510 [1937].

4) J. chem. Soc. [London] **1935**, 828, 1511; **1936**, 432; **1950**, 2205.


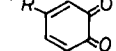
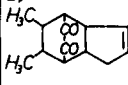
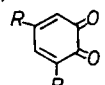

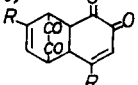
z. B. *o*-Benzochinonen, sollten die Dipol-Dipol-Richtkräfte die Orientierung bestimmen und zu einem Dienaddukt mit möglichst kleinem Gesamtdipolmoment führen.

o-Benzochinon bildet aus der Orientierung II die *exo-cis*-Form IIa, aus der Orientierung III das *endo-cis*-Isomere IIIa. Für die spiegelbildliche Anordnung von II und III gilt das entsprechende. Schon eine oberflächliche Betrachtung lehrt, daß die Anordnungen II und IIa wesentlich höhere Dipolmomente besitzen müssen als III und



IIIa. Wie in der vorliegenden Untersuchung gezeigt wird, ist durch Vektoraddition der Partialmomente der Carbonylgruppen eine näherungsweise Berechnung des Gesamtmomentes möglich. Der Einfluß der Partialmomente der C—C-Bindungen ist gering und kann daher vernachlässigt werden.

Setzt man für das Moment eines nicht enolisierten Ketons einen Wert von 2.7 bis 3.0 D⁵⁾ in die Rechnung ein, so ergibt die Vektoraddition für das Dipolmoment eines *cis*-fixierten α -Diketons in einem Sechsring einen Wert von 4.7—5.2 D. Die für die Modellsubstanzen 1, 2 und 3 der Tabelle experimentell bestimmten Werte stimmen mit der Berechnung gut überein.

1) 	5.0	4) 	5.8 ± 0.1
2) 	5.2	5) 	5.8
3) 	4.8	6) 	4.7

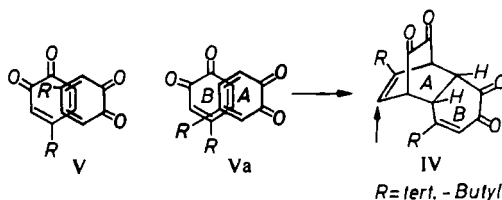
R = *tert*-Butyl

Die isomeren Dimeren IIa und IIIa besitzen zwei *cis*-fixierte α -Dicarbonylgruppierungen, die in IIa einen berechneten Winkel von 75.5° und in IIIa einen von 120° zueinander bilden. Setzt man die Dipolmomente beider Gruppierungen

⁵⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN I, 3. Teil, S. 386 und folgende.

gleich⁶⁾, so ergibt sich bei der Vektoraddition für das *exo-cis*-Isomere IIa ein Gesamtmoment von 7.4–8.2 D und für das *endo-cis*-Isomere IIIa ein solches von 4.7–5.2 D. Die experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes erlaubt demnach eine Entscheidung zwischen den Konfigurationen IIa und IIIa.

Das dimere *o*-Benzochinon ist in den für die Messungen notwendigen unpolaren Lösungsmitteln zu wenig löslich. Das dimere 4-*tert.*-Butyl-*o*-chinon IV besitzt dagegen eine in Benzol für die Messung ausreichende Löslichkeit. Die Einführung einer *tert.*-Butylgruppe liefert zu dem Gesamtmoment einen vernachlässigbaren Beitrag. Die experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes ergab für IV den Wert 4.7 D (vgl. Beisp. 6 der Tab.). Die Übereinstimmung mit dem für das *endo-cis*-Isomere berechneten Wert zeigt, daß die dimeren *o*-Benzochinone über einen Orientierungskomplex geringster Polarität III bzw. V zum *endo-cis*-Isomeren zusammentreten. Ein Orientierungskomplex geringster Polarität setzt voraus, daß die *o*-Chinonmoleküle in parallelen Ebenen angeordnet sind und die elektrischen Momente einen Winkel von 120° zueinander bilden. Das Gesamtdipolmoment dieses Komplexes sinkt hierdurch auf den Wert der Einzelmolekel ab. Die Stellung der *tert.*-Butylgruppe ist noch unsicher. Der Orientierungskomplex V, dem wir den Vorzug geben, führt zu einem Dimeren IV mit entfernter Stellung der beiden Gruppen, der Orientierungskomplex Va zum Dimeren mit R an der mit Pfeil gekennzeichneten Stelle.



Bei der Dimerisierung (V → IV) ändert sich die relative Lage der Atome zueinander nur wenig. Es verschwinden aber zwei Doppelbindungen, so daß im Addukt nur noch eine Carbonylgruppe zu einer C=C-Doppelbindung in Konjugation steht. Diese Minderung der Konjugation ist wohl die Ursache dafür, daß das Gesamtmoment des Addukts (Beisp. 6 der Tab.) etwa 1 D unter demjenigen des 4-*tert.*-Butyl- und 3.5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinons (Beispiele 4 und 5 der Tab.) liegt.

DIE KONFIGURATION DER DIMEREN *o*-CHINOLACETATE UND DER DIMEREN 2.2-DISUBSTITUIERTEN CYCLOHEXADIENE

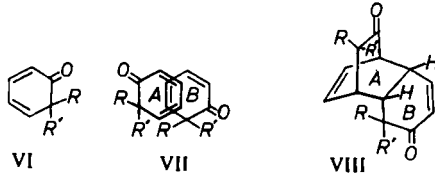
Die den *o*-Chinonen strukturverwandten *o*-Chinolacetate VI (R = OAc; R' = Alkyl)⁷⁾ und 2.2-disubstituierten Cyclohexadienone VI (R = R' = Alkyl)⁸⁾ dimerisieren ebenfalls im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion.

⁶⁾ Die α -Dicarbonylgruppierung im Ring B besitzt zusätzlich eine konjugierte Doppelbindung; die dadurch bewirkte geringe Erhöhung des Dipolmomentes wird durch eine geringe Spreizung der Carbonylgruppen senkrecht zur Ringebene wieder angenähert kompensiert, so daß eine Gleichsetzung mit der Carbonylgruppierung im Ring A berechtigt ist.

⁷⁾ W. METLESICS und F. WESSELY, *Mh. Chem.* **88**, 108 [1957]; W. METLESICS, F. WESSELY und H. BUDZIKIEWICZ, ebenda **89**, 102 [1958].

⁸⁾ E. N. MARVEL und E. MAGOON, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2542 [1955]; H. CONROY und R. A. FIRESTONE, ebenda **78**, 2290 [1956]; F. KALBERER und H. SCHMIDT, *Helv. chim. Acta* **40**, 779 [1957].

Durch die Asymmetrie am Kohlenstoffatom 2 sind hier insgesamt 64 Anordnungen möglich. Auch bei den Verbindungen VI sollte die Dimerisierung über einen Orientierungskomplex mit minimalem Gesamtdipolmoment verlaufen. Am Modell läßt sich zeigen, daß es nur zwei zueinander spiegelbildliche Anordnungen VII gibt, in



denen die beiden Carbonylgruppen einen Winkel von 180° miteinander bilden. Die Konfiguration der Dimeren VIII ist *endo-cis* und kann auf Grund von Modellbetrachtungen nur *endo-cis* sein. Bei diesen muß die in γ,δ zur Carbonylgruppe stehende Doppelbindung der Komponente B als Philodien mit dem Diensystem in A reagiert haben.

Durch Vertauschen von R und R' erhält man für die beiden spiegelbildlich *endo-cis* konfigurierten Dimeren VIII jeweils vier Isomere, insgesamt also acht Isomere.

Die meisten bis jetzt strukturell aufgeklärten Beispiele⁷⁾ stimmen überein mit der Forderung „eines geringsten Gesamtmomentes des Orientierungskomplexes“, d. h. es reagiert die mit der Carbonylgruppe nicht konjugierte C=C-Doppelbindung als Philodien mit dem *cis*-fixierten Diensystem einer zweiten gleichartigen Molekel. Die vorausgesagte, durch Dipolwirkungen erwartete Bevorzugung der *endo*-Anordnung kann vielleicht nach entsprechender Umformung der Estergruppierung durch Messung der Dipolmomente erbracht werden. Die Klärung der Konfiguration der dimeren Chinolacetate wird jedoch ungleich schwieriger sein als die der symmetrischer gebauten dimeren α -Chinone.

Die geforderte *endo-cis*-Anordnung wurde für das dimere 2.6.6-Trimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on von TH. L. BROWN, D. J. CURTIN und R. R. FRASER⁹⁾ durch Dipolmessung bestätigt. Das kleine Dipolmoment von 1.71 D steht nur mit der *endo-cis*-Konfiguration in Übereinstimmung.

Den von K. ALDER aufgefundenen zwei wichtigen Grundprinzipien der Diensynthese: dem *cis*-Prinzip, dem Prinzip der maximalen Häufung der Doppelbindungen im Orientierungskomplex können wir eine dritte, die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen einengende Regel hinzufügen: „Die Reaktionspartner bevorzugen im Orientierungskomplex (Übergangszustand) die Anordnung mit dem geringsten Gesamtmoment“.

Diese Feststellung erscheint im Nachhinein trivial. Es gibt jedoch wenige Reaktionen, bei denen so wie hier aus der Konfiguration des Reaktionsproduktes ein verbindlicher Rückschluß auf die Anordnung der Reaktionspartner im Übergangszustand gezogen werden darf. Wir glauben, daß immer dann, wenn dipolstarke Molekeln miteinander reagieren, der Übergangszustand mit dem geringsten Gesamtmoment bevorzugt sein wird.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 4339 [1958].

DIE STRUKTUR DES DIMEREN 4-TERT.-BUTYL-*o*-BENZOCHINONS IV

Dimeres 4-*tert*-Butyl-*o*-benzochinon IV wurde erstmals von H. J. TEUBER und G. STAIGER¹⁰⁾ dargestellt, aber nicht näher untersucht. Man erhält es in einfacher Weise, wenn man das Monomere^{10,11)} wenig über den Schmelzpunkt (68°) erhitzt, oder mehrere Tage in einem Lösungsmittel (Methylenchlorid, Nitrobenzol, Nitromethan u. a.) bei Raumtemperatur stehen läßt. Der chemische Abbau und das IR-Spektrum bestätigen die dem Grundkörper analoge Struktur IV.

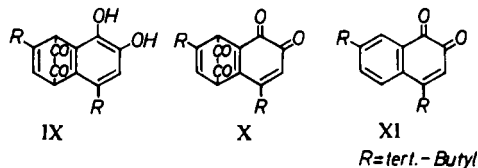
1. Wie das dimere *o*-Benzochinon lagert sich das Bis-diketon IV in das phenolische Isomere IX um, und zwar auch schon, wenn man die Lösung von IV in Aceton durch eine kurze Säule von Kieselgel schickt.

2. Das Brenzcatechinderivat IX läßt sich in bekannter Weise mit Tetrachlor-*o*-chinon¹²⁾ mit 69-proz. Ausbeute zum *o*-Chinon X dehydrieren.

3. Sowohl IX wie sein Dehydrierungsprodukt X können mit Natriumperjodat in Eisessig mit 80-proz. Ausbeute in Di-*tert*-butyl-naphthochinon-(1.2) (XI) übergeführt werden.

4. Mit *o*-Phenylendiamin erhält man aus dem Bis-diketon IV ein farbloses Bis-chinoxalin-Derivat und 4-*tert*-Butyl-phenazin, welches aus dem ersteren durch Retrodienzerfall entsteht.

5. Im IR-Spektrum von IV in Paraffinöl ist keine Hydroxylbande zu erkennen; die 4 Carbonylgruppen absorbieren bei 1753, 1737, 1720 und 1675/cm. Das Brenzcatechinderivat IX zeigt Carbonylbanden bei 1735 (Schulter) und 1720/cm.

BERECHNUNG DES DIPOLMOMENTES DER *exo*- UND *endo*-FORM DES DIMEREN 4-TERT.-BUTYL-*o*-CHINONS

Wie bereits erwähnt, errechnet sich das Dipolmoment eines cyclischen α -Diketons zu 4.7–5.2 D (vgl. Beisp. 1–3 der Tab.).

Das Partialmoment eines α,β -ungesättigten Ketons ist gegenüber einem einfachen Keton durch mesomere Wechselwirkung mit der Doppelbindung etwas vergrößert. Für 4-*tert*-Butyl-*o*-chinon und 3.5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon wurden 5.79 bzw. 5.84 D gefunden (vgl. Beisp. 4 und 5 der Tab.). Das Partialmoment einer Ketogruppierung errechnet sich daraus zu ca. 3.4 D.

Das Modell zeigt für die *endo*-Form IIIa bzw. IV, daß beide Carbonylgruppierungen in parallelen Ebenen liegen und einen Winkel von 120° gegeneinander einschließen. Unter der Voraussetzung, daß die Dipolmomente der beiden Gruppe-

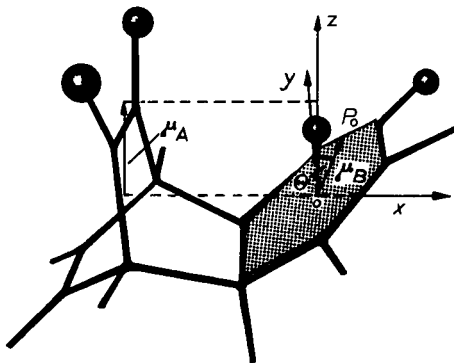
¹⁰⁾ Chem. Ber. **88**, 802 [1955].

¹¹⁾ R. MAGNUSSON, Acta chem. scand. **14**, 1643 [1960].

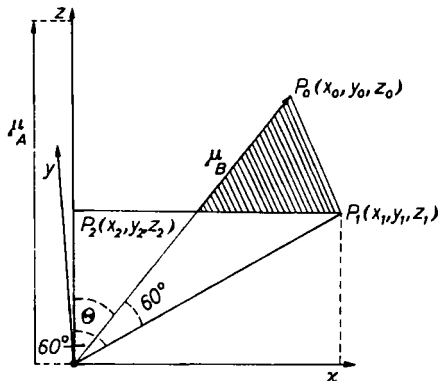
¹²⁾ L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14 b**, 741 [1959].

rungen gleich sind, errechnet sich das Gesamtmoment in einfacher Weise zu 4.7 bzw. 5.2 D und ist also gleich dem Partialmoment einer Dicarboxylgruppierung. Der experimentell gefundene Wert liegt bei 4.7 D (vgl. Beisp. 6 der Tab.).

Die Resultierende der Momente μ_A und μ_B für $\mu_A = \mu_B$ läßt sich für die *exo*-Form (IIa) dann errechnen, wenn der Winkel zwischen den Vektoren μ_A und μ_B bekannt ist. Diesen Winkel findet man auf folgende Weise (vgl. Abbild.):



Wir legen den Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems in den Mittelpunkt des Sechsrings B. Die z-Achse hat die Richtung des Vektors μ_A . Die y-Achse läuft parallel der den Sechsringen A und B gemeinsamen Bindung. Dadurch ist für das rechtwinklige Koordinatensystem die Richtung der x-Achse festgelegt. Vektor μ_B liegt in der Ebene des Sechsrings B als Mittelsenkrechte der die Carbonylgruppen tragenden Sechsringseite. Die beiden Vektoren sind nach Voraussetzung gleich groß; ihr Betrag wird für die rechnerische Überlegung als 1 angesetzt und dargestellt durch den Inkreisradius des Sechsrings B.



Vektor μ_A hat nach Parallelverschiebung in die z-Achse die Koordinaten $\{0, 0, 1\}$, Vektor μ_B die Koordinaten $\{x_0, y_0, z_0\}$, dargestellt durch den Endpunkt P_0 . Der Winkel zwischen μ_A und μ_B ergibt sich aus dem skalaren Produkt:

$$\mu_A \cdot \mu_B = |\mu_A| \cdot |\mu_B| \cdot \cos \theta = \cos \theta,$$

da die Beträge der Vektoren nach Voraussetzung gleich 1 sind.

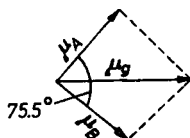
$$\begin{aligned}\mu_A \cdot \mu_B &= \{0, 0, 1\} \cdot \{x_0, y_0, z_0\} \\ &= 0 \cdot x_0 + 0 \cdot y_0 + 1 \cdot z_0\end{aligned}$$

Zur Ermittlung von Θ ist also nur die Bestimmung von z_0 erforderlich.

Projiziert man $P_0(x_0, y_0, z_0)$ auf die x, z -Ebene, so entsteht $P_1(x_1, y_1, z_1)$, wobei $z_1 = z_0$ und Strecke $\overline{OP}_1 = \cos 60^\circ$. Wird dann P_1 auf die z -Achse projiziert, so entsteht $P_2(x_2, y_2, z_2)$ mit $z_2 = z_1 = z_0$ und $\overline{OP}_2 = \overline{OP}_1 \cos 60^\circ$.

Da $\overline{OP}_1 = \cos 60^\circ$, folgt: $\overline{OP}_2 = z_0 = \cos^2 60^\circ = 1/4 = \cos \Theta$. Der Winkel zwischen den beiden Vektoren beträgt also 75.5° .

Durch Vektoraddition ergibt sich für das Gesamtmoment μ_g :



$$\begin{aligned}\cos \frac{75.5}{2} &= \frac{\mu_g}{2 \cdot \mu_A} \\ \mu_g &= 2 \mu_A \cdot \cos \frac{75.5}{2}\end{aligned}$$

Für $\mu_A = 4.7$ D errechnet sich $\mu_g = 7.4$ D

Für $\mu_A = 5.2$ D errechnet sich $\mu_g = 8.2$ D.

Die Dipolmessungen wurden nach der „optischen Methode“⁽⁵⁾ durchgeführt. Hierfür schulden wir Herrn Prof. Dr. G. KLAGES und seinen Mitarbeitern (Physikalisches Institut der Universität Mainz) aufrichtigen Dank.

Die Untersuchung wurde dankenswerterweise durch Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, des VERBANDES DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der FARBWERKE HOECHST gefördert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-*tert.*-Butyl-*o*-chinon wurde nach MAGNUSSON dargestellt⁽¹¹⁾. Man reinigt mit Vorteil durch Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther. TEUBER und STAIGER⁽¹⁰⁾ erhielten die gleiche Verbindung durch Umsetzung von 4-*tert.*-Butyl-phenol mit Fremy-Salz.

Dimeres 4-tert.-Butyl-o-chinon IV

a) thermisch: 5 g (31 mMol) 4-*tert.*-Butyl-*o*-chinon werden in einem Reagensglas $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf $70-75^\circ$ erwärmt. Der Schmelzkuchen wird im Mörser zerkleinert und mit Äther durchgearbeitet. Die Verunreinigungen gehen in Lösung und das *Dimere IV* bleibt in gelben Kristallen zurück. Man kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 1.75–2.6 g (35–52% d. Th.).

b) in Methylchlorid: Eine Lösung von 5 g (31 mMol) 4-*tert.*-Butyl-*o*-chinon in 8 ccm Methylchlorid wird 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, der gebildete Niederschlag mit wenig Äther durchgearbeitet und abgesaugt. *IV* bleibt in schönen gelben Kristallen zurück. Ausb. 1.8 g (36% d. Th.).

c) in Nitrobenzol: Eine Lösung von 5 g (31 mMol) 4-*tert.*-Butyl-*o*-chinon in 10 ccm Nitrobenzol wird 8 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, der gelbe Niederschlag abfiltriert und gut mit Äther gewaschen. Ausb. 0.95 g *IV*. Durch Zusatz von Äther zur Mutterlauge und Kühlung auf -20° können weitere 0.2 g gewonnen werden. Gesamtausb. 23% d. Th.

Der Schmelzpunkt des Dimeren IV hängt von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab, da sich die Verbindung bei 135–140° langsam zu IX umlagert. Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 143–145°. Sie gibt mit Eisen(III)-chlorid in Methanol keine Enolreaktion. Zur Analyse wird aus Benzol umkristallisiert.

$C_{20}H_{24}O_4$ (328.4) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.41 H 7.17

Umlagerung des dimeren 4-tert.-Butyl-o-chinons IV in IX: Eine Lösung von 2 g IV (6.1 mMol) in Aceton wird auf eine mit Benzol aufgeschlämmte Säule (2 × 20) von Kieselgel (0.3–0.5 mm Korngröße) gegeben und mit Aceton eluiert. Die schnellwandernde gelb-braune Zone wird getrennt aufgefangen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt IX in gelben Nadelchen zurück. Durch Auskochen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff werden Verunreinigungen entfernt und anschließend aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1.34 g (67% d. Th.). Schmp. 210–213°. IX gibt mit Eisen(III)-chlorid eine tiefgrüne Enolreaktion.

IV lagert sich auch beim Erhitzen auf 140° in IX um. Die Schmelze wird in Methylenchlorid gelöst und der gelbe krist. Rückstand wie oben gereinigt.

$C_{20}H_{24}O_4$ (328.4) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.33 H 7.45

Dehydrierung von IX zu X: 0.328 g (1 mMol) IX werden in 10 ccm Äther gelöst und eine Lösung von 0.35 g (1.41 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 7 ccm Äther zugesetzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisiert das Chinon X nach kurzer Zeit in roten Nadelchen aus. Ausb. 0.225 g (69% d. Th.), Schmp. 160–161°. Zur Analyse wird aus Benzol unter Zusatz von Äther umkristallisiert.

$C_{20}H_{22}O_4$ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.57 H 6.86

Abbau mit Natriumperjodat zu XI

a) von IX: Einer Lösung von 0.32 g (1 mMol) IX in 35 ccm Eisessig wird eine Lösung von 0.85 g (4.0 mMol) Natriumperjodat in 45 ccm Wasser zugesetzt. Unter Kohlendioxidentwicklung tritt sofort Reaktion ein, und nach kurzer Zeit kristallisiert aus der orangeroten Lösung das o-Chinon XI in schönen Nadeln aus. Man beläßt noch 1 Stde. im Eisschrank, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Aus der Mutterlauge kann durch Extrahieren mit Methylenchlorid weiteres Chinon isoliert werden. Ausb. 0.21 g (78% d. Th.), Schmp. 144° (roh).

b) von X: Versetzt man eine Lösung von 0.326 g (1 mMol) X in 35 ccm Eisessig mit einer solchen von 0.65 g Natriumperjodat in 35 ccm Wasser, so kristallisiert das o-Chinon XI aus der orangeroten Lösung nach kurzer Zeit in Nadelchen aus. Man läßt noch 1 Stde. im Eisschrank stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser gut aus. Ausb. 0.22 g (81% d. Th.), Schmp. 144°.