

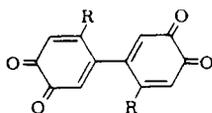
LEOPOLD HORNER und KARL-HEINZ WEBER<sup>1)</sup>Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXIII<sup>2)</sup>Darstellung und Eigenschaften einiger Diphenyl-di-*o*-chinone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

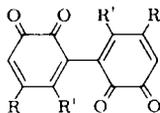
(Eingegangen am 29. Januar 1963)

Von den drei möglichen Di-*o*-chinonen I—III des Biphenyls wurden je drei Derivate der symmetrischen Struktur I und II synthetisiert. Fehlen beim Verbindungstyp I die Substituenten R in den 2,2'-Stellungen, so daß sich die beiden Benzolkerne in eine Ebene einordnen können, so entstehen bei der Dehydrierung an Stelle der Di-*o*-chinone *p*-Diphenochinone. Die vom Strukturtyp II ableitbaren *o*-Diphenochinone konnten nicht beobachtet werden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen in Übereinstimmung.

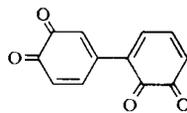
Die Häufung funktioneller Gruppen oder Gruppenbereiche in einer Molekel erzeugt gelegentlich durch Überlagerung elektronischer Wechselwirkungen neue chemische Verhaltensweisen. Wir haben daher das für *o*-Chinone typische *o*-Dicarbonyl-System zweimal in den Grundkörper des Biphenyls eingebaut<sup>3)</sup>. Von den drei Möglichkeiten I—III haben wir je drei Derivate der beiden noch unbekanntenen, symmetrischen Di-*o*-chinone I und II dargestellt und untersucht. Vertreter des unsymmetrischen Typs III werden z. Z. synthetisiert.



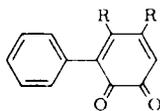
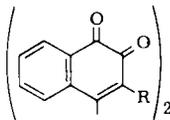
Ia: R = OCH<sub>3</sub>  
b: R = CH<sub>3</sub>  
c: R = Cl



IIa: R = R' = H  
b: R = CH<sub>3</sub>; R' = H  
c: R = R' = CH<sub>3</sub>



III

IV: R = H, Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>V: R = H, CH<sub>3</sub>

Schon früher wurden einige Derivate des Biphenyl-chinons-(2.3) (IV)<sup>4)</sup> und des Binaphthyl-(1.1')-dichinons-(3.4; 3'.4') (V)<sup>5)</sup> dargestellt.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. K.-H. WEBER, Univ. Mainz 1962.

<sup>2)</sup> XXII. Mittel.: L. HORNER und K.-H. WEBER, Chem. Ber. **95**, 1227 [1962].

<sup>3)</sup> Entsprechende Versuche an anellierten Ringsystemen sollen später veröffentlicht werden.

<sup>4)</sup> J. M. BRUCE und F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4435; **1956**, 3820; **1956**, 3824.

<sup>5)</sup> TH. ZINCKE und F. RATHGEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2482 [1886].

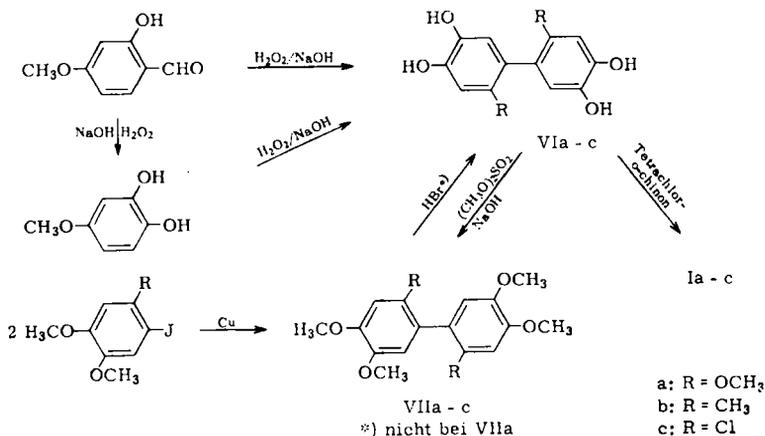
Auf entsprechende Versuche in der *p*-Chinon-Reihe sei hingewiesen<sup>6-10</sup>. Auch das Terphenyl-tri-*p*-chinon und das Quaterphenyl-tetra-*p*-chinon sind synthetisiert worden<sup>11</sup>.

Das Syntheseprinzip ist in der *p*- und *o*-Chinon-Reihe gleich: Aufbau der entsprechenden Hydrochinon- bzw. Brenzcatechin-Derivate mit anschließender Dehydrierung. Als Dehydrierungsmittel hat sich besonders Tetrachlor-*o*-chinon bewährt<sup>12</sup>.

6,6'-DIMETHOXY-BIPHENYL-DICHINON-(3,4; 3',4') (Ia)

Bei der Umsetzung von 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd mit Wasserstoffperoxyd/Natronlauge nach DAKIN entstehen neben dem erwarteten 4-Methoxy-brenzcatechin mehr oder weniger große Mengen 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-2,2'-dimethoxy-biphenyl (VIa). Die Bildung dieser Verbindung wurde bereits von D. H. ROSENBLATT und R. W. ROSENTHAL<sup>13</sup>) beobachtet und die Struktur VIa vermutet. VIa kann auch auf dem gleichen Weg aus 4-Methoxy-brenzcatechin direkt erhalten werden. Zahlreiche Analogiebeispiele sind in der Literatur vorhanden<sup>7)</sup>.

Die Konstitution der Verbindung VIa wurde durch Permethylierung zu VIIa und dessen Synthese aus 2,4,5-Trimethoxy-jodbenzol nach ULLMANN eindeutig gesichert. Aus der Verbindung VIa entsteht mit Tetrachlor-*o*-chinon in sehr guter Ausbeute das Biphenyl-di-*o*-chinon Ia.



6,6'-DIMETHYL-BIPHENYL-DICHINON-(3,4; 3',4') (Ib)  
 UND 6,6'-DICHLOR-BIPHENYL-DICHINON-(3,4; 3',4') (Ic)

Nach der Ullmann-Methode wurden aus 2-Methyl-(bzw. 2-Chlor)-4,5-dimethoxy-jodbenzol die entsprechenden Tetramethoxy-biphenyle VIIb bzw. VIIc erhalten.

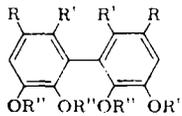
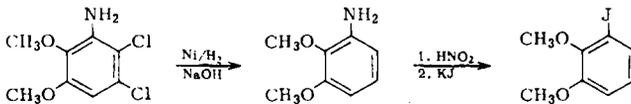
- 6) L. BARTH und J. SCHREDER, *Mh. Chem.* **5**, 589 [1884].
- 7) H. G. H. ERDTMAN, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **143**, 191 [1934].
- 8) H. J. TEUBER und W. RAU, *Chem. Ber.* **86**, 1036 [1953].
- 9) T. POSTERNACK, H. W. RUCLTUS und J. TCHERNIAK, *Helv. chim. Acta* **26**, 2031 [1943].
- 10) W. FLAIG und J. C. SALFELD, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 117 [1958].
- 11) H. ERDTMAN, M. GRANATH und G. SCHULTZ, *Acta chem. scand.* **8**, 1442 [1954].
- 12) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, *Z. Naturforsch.* **14b**, 741 [1959].
- 13) *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4607 [1953].

Die Isolierung der Tetrahydroxy-biphenyle VIb bzw. VIc wird durch die Bildung relativ schwerlöslicher Dioxan-Addukte (2:1) wesentlich erleichtert. Mit Tetrachlor-*o*-chinon sind hieraus die Di-*o*-chinone Ib bzw. Ic zugänglich.

DIE BIPHENYL-DICHINONE-(2,3; 2',3') IIa, IIb UND IIc

Das nach F. MAUTHNER<sup>14)</sup> nur schwierig in größeren Mengen zugängliche 3-Jodveratrol kann leicht in guten Ausbeuten aus dem 4,5-Dichlor-3-amino-veratrol<sup>14)</sup> erhalten werden.

Das Halogen wird hydrierend in Gegenwart von Raney-Nickel/Alkali<sup>15)</sup> abgespalten, das Aminoveratrol diazotiert und mit Kaliumjodid umgesetzt. Ullmann-Reaktion, Entmethylierung und Dehydrierung mit Tetrachlor-*o*-chinon führen zu IIa.



- a: R = R' = H  
 b: R = CH<sub>3</sub>; R' = H  
 c: R = R' = CH<sub>3</sub>

VIIIa - c: R'' = CH<sub>3</sub>  
 IXa - c: R'' = H

Zur Gewinnung des Di- bzw. Tetramethylderivats von IIa werden die Vorprodukte von Ib und Ic über die Ullmann-Reaktion aufgebaut, mit HBr/Eisessig zu IXb bzw. IXc entmethyliert, die Phenole als Dioxan-Addukt isoliert und anschließend mit Tetrachlor-*o*-chinon zu IIb bzw. IIc dehydriert.

3,3'-DIHYDROXY-*p*-DIPHENOCHINONE XIa BZW. XIb

Auf dem oben vorgezeichneten Wege kann man, von geeignet substituierten Ausgangsprodukten ausgehend, durch Ullmann-Reaktion auch das Tetrahydroxybiphenyl Xa bzw. seine Dimethylverbindung Xb erhalten.

Bei der Dehydrierung mit Tetrachlor-*o*-chinon entstehen hieraus aber nicht die Di-*o*-chinone, sondern, wie der Oxydationswert und die Spektren zeigen, die Diphenochinone XIa bzw. XIb.

Diese beiden Beispiele lehren, daß immer nur dann Di-*o*-chinone gebildet werden, wenn durch Substituenten, wie OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl, die ebene Einstellung der beiden Benzolkerne gestört ist<sup>16)</sup>. Bei möglicher Koplanarität bilden sich Diphenochinone.

Die entsprechenden Dihydroxy-*o*-diphenochinone XIIa bzw. XIIb, die sich von den Tetrahydroxyverbindungen IXa bzw. IXb ableiten, konnten bis jetzt noch nicht

<sup>14)</sup> J. prakt. Chem. **149**, 328 [1937].

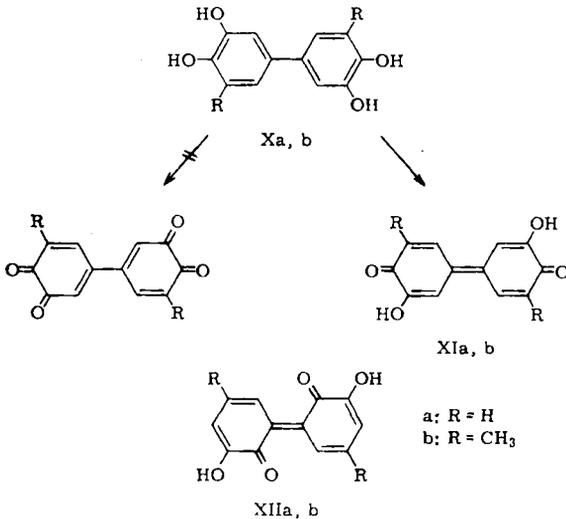
<sup>15)</sup> H. KÄMMERER, L. HORNER und H. BECK, Chem. Ber. **91**, 1376 [1958].

<sup>16)</sup> Weitere Beispiele über die Veränderung chemischer und physikalischer Eigenschaften durch Störung der Koplanarität siehe: L. W. PICKETT, G. F. WALTER und H. FRANCE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1936]; M. PESTEMER und D. BRÜCK in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 3/2 S. 723 ff., Thieme Verlag Stuttgart 1955.

isoliert werden. Ihre Stabilität hängt offenbar entscheidend von der Natur und Stellung der Substituenten im Biphenylsystem ab<sup>17)</sup>.

#### EIGENSCHAFTEN DER DI-*o*-CHINONE

Die erhaltenen Di-*o*-chinone sind rot bis rotbraun. Sie sind in Äther sehr schwer, in Methylchlorid, Chloroform und Eisessig nur mäßig löslich. Bei der jodometrischen Titration in Eisessig werden 4 Äquivalente Jod freigemacht; Diphenochinone ergeben nur 2 Äquivalente Jod.



Mit *o*-Phenylendiamin erhält man Biphenazine in den üblichen Ausbeuten. Nur bei II a und II b sind die Phenazinausbeuten mäßig, und die Phenazine sind mit violetten Oxydationsprodukten verunreinigt. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch umgehen, wenn man die gut zugänglichen Cyclopentadien-Addukte mit *o*-Phenylendiamin umsetzt. Unter Retrodienzerfall bilden sich die Phenazine in guten Ausbeuten<sup>18)</sup>.

Die Dihydroxy-diphenochinone XIa und XIb geben als vinylenhomologe Carbonsäuren bereits mit Natriumhydrogencarbonat tiefe grüne Lösungen. Das interessante optische Verhalten dieser Anionen wird im Vergleich mit den Chinonen anellierter Ringsysteme<sup>3)</sup> zur Zeit untersucht. Die Verbindungen vom Typ I und II sind in Hydrogencarbonatlösung unlöslich.

Im IR-Spektrum liegt die Hauptbande des Carbonylbereichs um 1660/cm. Bei den chelatisierten Hydroxydiphenochinonen ist die Carbonylbande erwartungsgemäß nach kleineren Wellenzahlen verschoben<sup>19)</sup>.

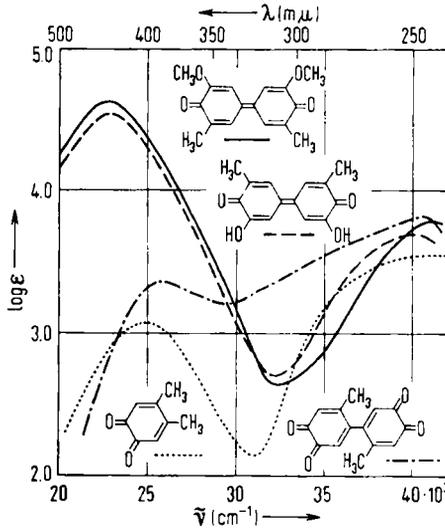
Wie bei den sterisch behinderten Biphenyl-di-*p*-chinonen<sup>10)</sup> zeigt sich auch bei den sterisch behinderten Di-*o*-chinonen im UV-Spektrum, daß die elektronische Wechsel-

<sup>17)</sup> D. SCHULTE-FROHLINDE, Angew. Chem. 74, 116 [1962].

<sup>18)</sup> Unveröffentlicht.

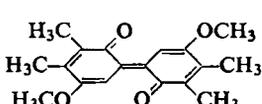
<sup>19)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution S. 115, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

wirkung zwischen den beiden Benzolkernen mangels Koplanarität gestört ist. Die Absorptionsmaxima liegen daher annähernd an der gleichen Stelle wie bei den Monochinonen mit den entsprechenden Substituenten bei Verdoppelung der  $\epsilon$ -Werte (vgl. Abbild.).



UV-Spektren von ——— 3,3'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-diphenochinon-(4,4'), - - - 3,3'-Dihydroxy-5,5'-dimethyl-diphenochinon-(4,4') (XIb), - · - · - 6,6'-Dimethyl-biphenyl-dichinon-(4,5'; 4',5') (Ib) und · · · · · 4,5-Dimethyl-o-chinon (Chloroform)

Tab. 1 CO-Bande im IR und Absorptionsmaxima im UV von Di-o-chinonen und o-Hydroxy-diphenochinonen

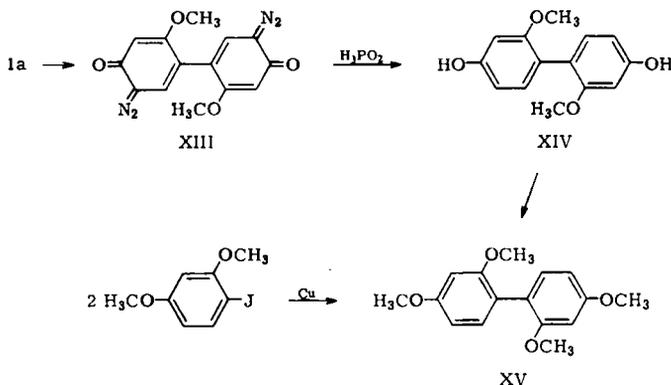
Chinon	IR-Spektrum *)	UV-Spektrum		Lösungs- mittel
	(CO-Bande)	2. Absorptionsmaximum		
	$\text{cm}^{-1}$	$\text{m}\mu$	$\log \epsilon$	
<b>Di-o-chinone:</b>				
Ia	1650	410	3.34	Chloroform
Ib	1665	390	3.38	Chloroform
Ic	1665	370	3.34	Chloroform
IIa	1660	440	3.76	Chloroform
		435	3.82	Dioxan
<b>p-Diphenochinone</b>				
XIa	1600; 1640**)	410; 475	4.1; 4.2	Dioxan
XIb	1590	440	4.52	Chloroform
		435	4.54	Dioxan
	1633	445	3.0 <sup>17)</sup>	

\*) KBr-Preßling.

\*\*\*) Schulter.

BIPHENYL-DI-*o*-CHINON-BIS-DIAZIDE

Di-*o*-chinone I und II können in der üblichen Weise in Bis-*o*-chinondiazide übergeführt werden<sup>20)</sup>. Bei dem Chinondiazid XIII wurde durch reduktive Desaminierung mit unterphosphoriger Säure die Stellung der Diazogruppe bestimmt. Man erhält hierbei 4,4'-Dihydroxy-2,2'-dimethoxy-biphenyl (XIV), das, methyliert, mit dem aus Jodresorcindimethyläther nach ULLMANN erhaltenen 2,2',4,4'-Tetramethoxybiphenyl (XV) identisch ist. Erwartungsgemäß sind die beiden elektrophilsten Carbonylgruppen in die Diazogruppe umgewandelt worden.



Über die Photolyseergebnisse der Bis-*o*-chinondiazide soll später berichtet werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST AG danken wir für die gewährte Unterstützung. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG und den FARBENFABRIKEN BAYER AG danken wir für die Chemikalienspenden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## 4.5.4'.5'-Tetrahydroxy-2,2'-dimethoxy-biphenyl (VIa)

a) 38.2 g (0.25 Mol) 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd werden in 180 ccm 2*n* NaOH gelöst und unter Stickstoff und mechanischem Rühren bei ca. 50° während 1–2 Stdn. 170 ccm 6-proz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Gegen Schluß scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab. Nach dem Ansäuern, Absaugen, Waschen und Umkristallisieren aus Wasser erhält man 20–21 g VIa (58–60% d. Th.) als feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 265–270°<sup>13)</sup>.

b) 700 mg (5 mMol) 4-Methoxy-brenzcatechin, unter Stickstoff in 5 ccm 2*n* NaOH gelöst, werden mit 2 ccm 25-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Temperatur steigt auf 70–80°. Man rührt 1 Stde. unter Stickstoff nach, säuert an, saugt ab und wäscht mit Wasser und etwas Äthanol nach. Ausb. 100 mg (14% d. Th.); Schmp. 265–272°.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-biphenyl (VIIa): Eine Lösung von 2.78 g (10 mMol) VIa in 100 ccm Äthanol und 5 ccm Dimethylsulfat wird mit 5 ccm 40-proz. Natronlauge versetzt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man setzt 100 ccm Wasser zu, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. Ausb. 500 mg (15% d. Th.); Schmp. 174–176°.

<sup>20)</sup> L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 95, 1206 [1962].

Die Substanz gibt mit dem nach ULLMANN aus 2.4.5-Trimethoxy-jodbenzol dargestellten Produkt keine Schmp.-Depression. Die IR-Spektren sind identisch.

4.4'.5.5'-Tetrahydroxy-2.2'-dimethyl-biphenyl (VIb): Eine Lösung von 25 g (83 mMol) VIIb<sup>21)</sup> in 125 ccm Eisessig und 125 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die dunkle Lösung i. Vak. auf ca. 50 ccm eingengt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Man wäscht die Ätherauszüge mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet, dampft ein und nimmt den Rückstand heiß in 100 ccm Dioxan auf. Beim Abkühlen kristallisiert das Dioxan-Addukt rein aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Dioxan und tiefsiedendem Petroläther nach und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. Fast farblose Kristalle; Schmp. 120–122°. Ausb. 29.5 g (84% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (422.5) Ber. C 62.54 Gef. C 62.87 (Wösthoff)\*)

Das Addukt gibt bei 150–160° und 15 Torr 2 Moll. Dioxan ab. Der durch Destillation vom Dioxan befreite Rückstand kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 165–166°.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246.2) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.18 H 5.81

4-Chlor-5-jod-veratrol: 10.0 g (58 mMol) 4-Chlor-veratrol werden analog der Methode von H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN und W. KERN<sup>22)</sup> in 20 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 5.1 g (0.04 g-Atom) Jod, 2.1 g (10 mMol) Jodsäure und 0.05 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter mechanischem Rühren bei 40° jodiert.

Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Methylenchloridlösung mit Natriumhydrogensulfidlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Methanol farblose Kristalle; Schmp. 71–73° (Lit.<sup>26)</sup>: 69–70°. Ausb. 9–10 g (52–58% d. Th.).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ClJO<sub>2</sub> (298.5) Ber. J 42.51 Gef. J 42.67

#### 2.2'Dichlor-4.5.4'.5'-tetramethoxy-biphenyl (VIIc)

a) 32 g (0.13 Mol) 4-Chlor-5-jod-veratrol werden unter mechanischem Rühren<sup>24)</sup> in einem zylindrischen Gefäß unter Stickstoff mit 32 g Kupferbronze<sup>25)</sup> 3 Stdn. auf 230–250° erhitzt. Nach Erkalten wird das festgewordene Reaktionsgemisch zerkleinert und mit Methylenchlorid erschöpfend extrahiert. Aus Methanol Schmp. 156–160°, Ausb. 7–8 g (31–36% d. Th.).

Aus der 40fachen Menge Äthanol kommen farblose, feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 161–163° (Lit.<sup>26)</sup>: 160–161°).

b) 27.4 g (0.1 Mol) 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-biphenyl werden in 200 ccm Chloroform gelöst und unter mechanischem Rühren bei Raumtemperatur während 30 Min. mit 30 g (0.22 Mol) Sulfurylchlorid versetzt. Man rührt 2 Stdn. bei Raumtemp. nach und dampft ein. Nach Umkristallisieren aus 1000 ccm Äthanol mit etwas Kohle Schmp. 159–161°. Ausb. 27–28 g (79–82% d. Th.).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (343.2) Ber. C 55.99 H 4.70 Cl 20.66 Gef. C 56.18 H 4.87 Cl 20.5

\*) W. STUCK, Mikrochim. Acta [Wien] 1960, 421.

<sup>21)</sup> R. J. T. CROMARTIE, J. HARLEY-MASON und D. G. P. WANNIGAMA, J. chem. Soc. [London] 1958, 1982.

<sup>22)</sup> Liebigs Ann. Chem. 634, 84 [1960].

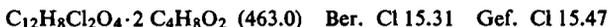
<sup>23)</sup> E. SPÄTH und K. GIBIAN, Mh. Chem. 55 B, 342 [1930].

<sup>24)</sup> W. KERN, M. SEIBEL und H. O. WIRTH, Makromolekulare Chem. 29, 164 [1959].

<sup>25)</sup> von der Firma VENUS-ALUMINIUMBRONZE G.m.b.H.

<sup>26)</sup> CH. SEER und E. KARL, Mh. Chem. 34, 631 [1913].

2.2'-Dichlor-4.5.4'.5'-tetrahydroxy-biphenyl (VIc): 26 g (76 mMol) VIIc werden mit 130 ccm Bromwasserstoffsäure und 130 ccm Eisessig wie VIIb entmethyliert und der Rückstand der Ätherauszüge in 50 ccm Dioxan gelöst. Man erhält das Dioxan-Addukt von VIc als farblose Kristalle vom Schmp. 126–128° (unscharf), die bei 15 Torr und 150–160° 2 Moll. Dioxan abgeben.



Der nach Abdestillieren des Dioxans verbleibende glasartige Rückstand läßt sich aus Wasser nicht umkristallisieren.

3.4.3'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl: 10 g (36 mMol) 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-biphenyl werden mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure und 50 ccm Eisessig entmethyliert und wie oben aufgearbeitet. Der Ätherrückstand kann direkt aus Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 5–6 g (65–75% d. Th.). Schmp. 228–229° (Lit.<sup>23</sup>): 229–230°.

3-Amino-veratrol: 33.3 g (0.15 Mol) 4.5-Dichlor-3-amino-veratrol<sup>4</sup>) werden in einer Lösung von 18 g (0.32 Mol) Ätzkali in 250 ccm Methanol suspendiert; nach Zugabe von ca. 20 g feuchtem Raney-Nickel werden 7.2 l (0.32 Mol) Wasserstoff aufgenommen. Man saugt den Katalysator über Kieselgur ab, wäscht mit Methanol gründlich aus und überführt in Äther. Der Ätherrückstand wird i. Vak. destilliert. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>17</sub> 140–142° (Lit.<sup>14</sup>): Sdp.<sub>15</sub> 136–138°. Ausb. 19.8 g (88% d. Th.).

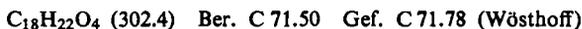
3-Jod-veratrol: 15.3 g (0.1 Mol) 3-Amino-veratrol werden in 300 ccm Salzsäure (1 : 2) gelöst und bei 0° mit 7 g (0.1 Mol) Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Nach 30 Min. gibt man bei 0° die Lösung von 22 g (0.13 Mol) Kaliumjodid in 60 ccm Wasser zu, rührt jeweils 30 Min. bei 0°, 20° und 80° nach, macht mit Natronlauge stark alkalisch, äthert aus und kristallisiert den Ätherrückstand aus Methanol um. Bei 50° scheiden sich farblose Kristalle vom Schmp. 44–46° (Lit.<sup>14</sup>): 45–46° ab. Ausb. 15–16 g (58–61% d. Th.).

2.3.2'.3'-Tetramethoxy-biphenyl (VIIIa): 14 g (53 mMol) 3-Jod-veratrol werden wie bei VIIc mit 14 g Kupferbronze bei 250° nach ULLMANN umgesetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die auf 50 ccm eingedampfte Lösung gibt man über eine Säule aus neutralem Aluminiumoxyd und eluiert mit Methylenchlorid. Man erhält 5–6 g (70–83% d. Th.) einer Substanz, die bei 100–101° schmilzt. Aus Methanol Schmp. 103–105° (Lit.<sup>27</sup>): 104–105°.

2.3.2'.3'-Tetrahydroxy-biphenyl (IXa): 5.5 g (20 mMol) VIIIa werden mit Bromwasserstoffsäure entmethyliert. Der kristalline Ätherrückstand wird aus 30 ccm Dioxan umkristallisiert und bei 120° getrocknet. Aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 214–216°. Ausb. 3.0–3.5 g (70–80% d. Th.).



2.3.2'.3'-Tetramethoxy-5.5'-dimethyl-biphenyl (VIIIb): 23.1 g (0.1 Mol) 6-Brom-4-methyl-veratrol<sup>28</sup>) und 23 g Kupferbronze werden 3 Stdn. auf 300° erhitzt. Der Rückstand der Methylenchlorid-Extraktion wird in 30 ccm Methanol aufgenommen und auf –50° gekühlt. Nach nochmaligem Umlösen aus Methanol Schmp. 102–104° (Lit.<sup>29</sup>): Flüssigkeit mit Sdp.<sub>0.3</sub> 160°. Ausb. 2.8–3.0 g (18.5–20% d. Th.).



Aus der methanol. Mutterlauge können durch Vakuumdestillation noch 8–10 g (33–43%) Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

<sup>27</sup>) H. GILMAN, J. SWISS und L. C. CHENEY, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1963 [1940].

<sup>28</sup>) Dtsch. Reichs-Pat. 249939; Friedländer **10**, 1330 [1913].

<sup>29</sup>) H. RICHTZENHAIN, Chem. Ber. **82**, 447 [1949].

2.3.2'.3'-Tetrahydroxy-5.5'-dimethyl-biphenyl (IXb): 2.2 g (7.2 mMol) VIIIb werden mit der 10fachen Menge Bromwasserstoffsäure/Eisessig (1:1) gespalten. Beim Abkühlen fällt IXb aus. Aus 50-proz. Methanol Schmp. 218–221°. Ausb. 1.2 bis 1.5 g (73–85% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246.5) Ber. C 68.28 Gef. C 67.98 (Wösthoff)

2.3.2'.3'-Tetramethoxy-5.6.5'.6-tetramethyl-biphenyl (VIIIc): 40 g (0.178 Mol) 3-Brom-4.5-dimethyl-veratrol<sup>4)</sup> werden mit 40 g Kupferbronze 3 Stdn. auf 280–300° erhitzt. Das noch teilweise flüssige Reaktionsprodukt nimmt man in 100 ccm Methylenchlorid auf, saugt über ein mit einer Schicht Kieselgur bedecktes Filter ab und wäscht gut nach. Die dunkle Lösung wird eingedampft, aus dem Rückstand werden 20 g (50% d. Th.) an Ausgangsmaterial abdestilliert; Sdp.<sub>15</sub> 155–160°. Der dunkle, zähe Destillationsrückstand liefert, aus 100 ccm Methanol umkristallisiert, 5–6 g (17–20% d. Th.) VIIIc vom Schmp. 125–130°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 132–133° (Lit.<sup>4)</sup>: 132–133°.

2.3.2'.3'-Tetrahydroxy-5.6.5'.6'-tetramethyl-biphenyl (IXc): 5 g (15 mMol) VIIIc werden mit 25 ccm Eisessig und 25 ccm Bromwasserstoffsäure 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Schon nach 30 Min. beginnt sich die schwerlösliche Hydroxyverbindung auszuschcheiden. Ausb. 3.2–3.5 g (78–85% d. Th.) graue Kristalle.

Das Rohprodukt wird in 50–60 ccm Dioxan heiß gelöst und über das Dioxan-Addukt gereinigt. Ausb. 4.0–4.5 g Dioxan-Addukt (60–67%, bez. auf VIIIc; Schmp. 285–287° (Zers.); bei langsamen Erhitzen unter Verlust von Dioxan).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (450.5) Ber. C 63.98 Gef. C 63.50 (Wösthoff)

1 g (2.2 mMol) des Dioxan-Adduktes wird durch 30 Min. langes Kochen mit Wasser in die Komponenten zerlegt. Farblose Kristalle vom Schmp. 285–287° (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (274.3) Ber. C 70.05 Gef. C 69.73 (Wösthoff)

6.6'-Dimethoxy-biphenyl-dichinon-(3.4.3'.4') (Ia): Die Lösung von 1.10 g (4 mMol) VIa in 50 ccm Dioxan vereinigt man mit einer Lösung von 2.0 g (8.2 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 5 ccm Dioxan. Das Reaktionsgemisch färbt sich über schwarzbraun leuchtend rot, und das Chinon Ia scheidet sich in ziegelroten Kristallen ab. Ausb. 1.2–1.3 g, Schmp. 226–228° (Zers.<sup>30)</sup>). Nach 5–6stdg. Trocknen bei 80° i. Vak. weicht die leuchtend rote Farbe einem matten Braunton. Ausb. 920 mg (85% d. Th.); Schmp. 226–228° (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (274.2) Ber. C 61.32 H 3.68 Gef. C 61.74 H 3.57

Bestimmung des Oxydationswertes: Eine Lösung von 240 mg (0.875 mMol) Ia in 50 ccm Eisessig verbraucht nach Zusatz von überschüss. Kaliumjodidlösung und Verdünnung mit Wasser 35.0 ccm 0.1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Stärke). Dies entspricht einer Reinheit von 99.3% d. Th.

6.6'-Dimethyl-biphenyl-dichinon-(3.4;3'.4') (Ib): Eine Lösung von 246 mg (1 mMol) VIb in 2 ccm Äther wird zu einer Lösung von 500 mg (2.05 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 5 ccm Äther gegossen. Das Chinon fällt aus. Ausb. 180–190 mg (75–78% d. Th.); Schmp. 216 bis 218° (Zers.<sup>30)</sup>). Jodometrisch bestimmter Gehalt: 96–97%.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (242.2) Ber. C 69.42 H 4.16 Gef. C 68.94 H 4.28

Eine Lösung von 20 mMol VIb als Dioxan-Addukt in 150 ccm Äther liefert mit Tetrachlor-o-chinon 4.6–4.8 g des noch dioxanhaltigen, grünschimmernden, rotbraunen Chinons mit einem Gehalt von 80% (77–81% d. Th.).

6.6'-Dichlor-biphenyl-dichinon-(3.4;3'.4') (Ic): 700 mg (1.5 mMol) von VIc als Dioxan-Addukt trägt man in eine Lösung von 1.5 g (6.15 mMol<sup>31)</sup>) Tetrachlor-o-chinon in 15 ccm

<sup>30)</sup> Die Substanzprobe muß 2–3° vor Erreichen der Zersetzungstemperatur in den Schmelzpunktsapparat eingeführt werden.

<sup>31)</sup> Der Überschuß an Tetrachlor-o-chinon ist unbedingt erforderlich.

Äther ein. Aus der Reaktionslösung kristallisieren beim Stehenlassen und Anreiben 50–70 mg *Ic* aus. Rotbraune Kristalle von 90–95% Reinheit. Schmp. 210–212° (Zers.<sup>30</sup>).

$C_{12}H_4Cl_2O_4$  (283.1) Ber. C 50.11 Cl 25.05 Gef. C 50.21 Cl 24.94

*Biphenyl-dichinon-(2.3;2'.3')* (*Iia*): 218 mg (1 mMol) *IXa* liefern mit 500 mg (2.05 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 10 ccm Äther 190–200 mg (89–93% d. Th.) dunkelbraunes *Chinon* von 85–90% Reinheit. Schmp. 178–180° (Zers.<sup>30</sup>).

$C_{12}H_6O_4$  (214.2) Ber. C 67.29 H 2.82 Gef. C 66.49 H 3.04

*Iia* enthält noch etwas Wasser, das nicht ohne Zersetzung entfernt werden kann.

*5.5'-Dimethyl-biphenyl-dichinon-(2.3;2'.3')* (*Iib*): 492 mg (2 mMol) *IXb* liefern mit 1 g (4.1 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in Äther 450 mg (93% d. Th.) des braunroten *Chinons* vom Schmp. 140–142° (Zers.<sup>30</sup>) und einem Gehalt von 90%.

$C_{14}H_{10}O_4$  (242.2) Ber. C 69.42 Gef. C 68.96 (Wösthoff)

*5.6.5'.6'-Tetramethyl-biphenyl-dichinon-(2.3;2'.3')* (*Iic*): Eine Lösung von 274 mg (1 mMol) *IXc* in 300 ccm Äther führt nach Zugabe von 0.5 g (2.05 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* zu 235 mg (87% d. Th.) des rotbraunen *Chinons* vom Schmp. 220–225° (Zers.<sup>30</sup>) Reinheitsgrad 99%.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270.3) Ber. C 71.10 Gef. C 71.11 (Wösthoff)

Eine Lösung von 44.4 mMol *IXc* als *Dioxan-Addukt* in 250 ccm Dioxan wird in eine Lösung von 22 g *Tetrachlor-o-chinon* in 250 ccm Äther gegossen. Ausb. 10.6 g (80% d. Th.) mit einem Reinheitsgrad von 90%.

*3.3'-Dimethoxy-biphenazin-(2.2')*: In eine Lösung von 130 mg (1.2 mMol) *o-Phenylendiamin* in 10 ccm Chloroform und 5 Tropfen Eisessig trägt man 150 mg (0.6 mMol) *Ia* ein. Nach 2 Stdn. wird mit Wasser ausgeschüttelt, und die trockene Chloroformlösung über eine saure Aluminiumoxydsäule geschickt. Das Eluat enthält 150 mg (60% d. Th.) grünliche Kristalle, die, aus Chloroform/Äther umkristallisiert, bei 325° schmelzen.

$C_{26}H_{18}N_4O_2$  (418.4) Ber. C 74.62 H 4.34 N 13.39 Gef. C 74.13 H 4.78 N 13.15

*3.3'-Dimethyl-biphenazin-(2.2')*: 242 mg (1 mMol) *Ib* ergeben analog 200 mg des Biphenazins. Schmp. 335–337° (Zers.).

$C_{26}H_{18}N_4$  (386.5) Ber. C 80.80 H 4.70 N 14.50 Gef. C 80.29 H 4.91 N 14.10

*Biphenazin-(1.1')*: 214 mg (1 mMol) *Iia* werden in 5 ccm frisch dest. Cyclopentadien 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, eingedampft, der Rückstand in 10 ccm Chloroform gelöst, 150 mg (1.4 mMol) *o-Phenylendiamin* zugesetzt und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhitzt man bei 12–15 Torr 30 Min. auf 150–180°, nimmt den grünschwarzen Rückstand in Chloroform auf, chromatographiert über saures Aluminiumoxyd, dampft das grüngefärbte Eluat ein und kristallisiert aus Dioxan um. Ausb. 50–60 mg (14–16% d. Th.), grünlich-gelbe Kristalle Schmp. 345–348°.

$C_{24}H_{14}N_4$  (358.4) Ber. C 80.43 H 3.94 N 15.63 Gef. C 79.03 N 14.90

*3.3'-Dimethyl-biphenazin-(1.1')*: 150 mg (0.62 mMol) *Iib* ergeben über das Cyclopentadien-Addukt 100 mg grünelbliches *Phenazin* (41% d. Th.), das ab 245° (Zers.) schmilzt. *Iib* ergibt, direkt mit *o-Phenylendiamin* umgesetzt, nur 3–4% d. Th. an *Phenazin*.

$C_{26}H_{18}N_4$  (386.5) Ber. C 80.80 H 4.70 N 14.50 Gef. C 79.95 N 13.41

*2.3.2'.3'-Tetramethyl-biphenazin-(1.1')*: Aus 500 mg (1.8 mMol) *Iic* erhält man mit *o-Phenylendiamin* 400 mg (67% d. Th.) *Phenazin*, das, zweimal aus Dioxan umkristallisiert, sich bei ca. 345° zersetzt.

$C_{28}H_{22}N_4$  (414.5) Ber. C 81.13 N 13.52 Gef. C 79.71 N 12.58

3.3'-Dihydroxy-diphenochinon-(4.4') (XIa): Vereint man eine Lösung von 436 mg (2 mMol) 3.4.3'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (Xa) in 5 ccm Dioxan mit einer Lösung von 1.0 g (4.1 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 5ccm Dioxan, so scheiden sich sofort 385 mg (90% d. Th.) des schwarzen Chinons ab. Schmp 185° (Zers.). Gehaltsbestimmung: 100%, bez. auf Diphenochinon.

$C_{12}H_8O_4$  (216.8) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. C 66.26 H 3.96

3.3'-Dihydroxy-5.5'-dimethyl-diphenochinon-(4.4') (XIb): Bringt man die Lösung von 492 mg (2 mMol) Xb<sup>32)</sup> in 25 ccm Äther mit einer Lösung von 1.0 g (4.1 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 10 ccm Äther zusammen, so erhält man 400 mg (80% d. Th.) rotbraunes Chinon vom Schmp. 174°, mit einem Gehalt von 96%, bez. auf Diphenochinon.

2.2'-Dimethoxy-biphenyl-dichinon-(4.5;4'.5')-bis-diazid-(5.5') (XIII): In eine Lösung von 7.52 g (40 mMol) Tosylhydrazid in 250 ccm Methylenchlorid trägt man unter Rühren bei 0° während 15 Min. 5.48 g (20 mMol) Ia anteilweise ein und rührt unter Lichtausschluß 45 Min. bei 0° nach. Die gelbrote Lösung kuppelt mit Phloroglucin/Ammoniak dunkelrotbraun. Man engt die Lösung im Rotationsverdampfer auf etwa 50 ccm ein, bringt sie auf eine mit Methanol desaktivierte Aluminiumoxydsäule (30 × 180 mm) und eluiert mit Methylenchlorid. Es läuft eine schwach rosa gefärbte Zone voraus, die abgetrennt und verworfen wird. Die Hauptmenge der gelbrotten Zone wird mit 100 ccm Methylenchlorid eluiert. Das Eluat versetzt man mit 100 ccm Äther, wobei eine orangerote Substanz ausfällt. Ausb. 2.0–2.1 g (33–34% d. Th.), Schmp. 115° (Zers.). Die Substanz ist bei tiefer Temperatur im Dunkeln monatelang haltbar.

$C_{14}H_{10}N_4O_4$  (258.2) Ber. C 56.38 H 3.88 N 18.78 Gef. C 56.65 H 3.62 N 18.55

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-biphenyl (XV): Eine Lösung von 1.49 g (5 mMol) XIII in 50 ccm Äthanol, die 2 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm 50-proz. unterphosphorige Säure enthält, läßt man 8 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Der ätherlösliche Anteil des Abdampfrückstandes schmilzt roh bei 235–240°. Ausb. 800 mg (65% d. Th.) XIV.

500 mg XIV, 1 ccm Dimethylsulfat und 5 ccm 2n NaOH werden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus Methanol Schmp. 90–91°. Der Misch-Schmp. mit der aus 4-Jodresorcin-dimethyläther nach ULLMANN gewonnenen Verbindung XV ergibt keine Depression.

5.6.5'.6'-Tetramethyl-biphenyl-dichinon-(2.3;2'.3')-bis-diazid-(3.3'): 1.0 g 90-proz. IIc (3.3 mMol) ergeben mit 1.25 g Tosylhydrazid nach Chromatographie und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther (auf –50° gekühlt) 350 mg (36% d. Th.) gelboranges Dichinon-bis-diazid. Schmp. 110° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_4O_2$  (294.3) Ber. C 65.29 H 4.80 N 19.04 Gef. C 65.41 H 4.97 N 20.21

2.2'-Dimethyl-biphenyl-dichinon-(4.5;4'.5')-diazid-(5.5'): 1.51 g 80-proz. Ib (5 mMol) ergeben nach analoger Behandlung und zweimaliger Chromatographie unter strengem Lichtausschluß ca. 150 mg (10% d. Th.) bräunlich gelbe Kristalle von geringer Beständigkeit. Die Analyse ergab keine exakten Werte, da die Substanz im Verbrennungsrohr sehr heftig verpuffte.

<sup>32)</sup> R. MAJIMA und G. TAKAYAMA, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1907 [1920].