

Leopold Horner und Karl-Heinz Weber

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXVIII¹⁾

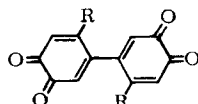
Darstellungen und Eigenschaften weiterer Chinone des Biphenyls

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

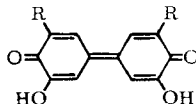
(Eingegangen am 20. Januar 1967)

Mit Hilfe von UV-, IR- und NMR-Spektren wird versucht, bei *o*-Hydroxy-chinonen der Biphenylreihe zwischen der Dipheno- bzw. *o*-Benzochinon-Struktur zu entscheiden. — Verdrillung der beiden Biphenylkerne durch Einbau einer Brücke aus Methylengruppen in *o,o'*-Stellung der Biphenylverknüpfung führt zu Di-*o*-chinonen (z. B. 6). — In der *p*-Terphenylreihe bildet sich aus 3.4.3''-4''-Tetrahydroxy-*p*-terphenyl (16) nicht das Terphenochinon 15, sondern das Di-*o*-chinon 17. Die Synthesen der Biphenylderivate 7c, 10–14 und 16 nebst ihren Dehydrierungsprodukten werden beschrieben und ihre Spektren diskutiert.

Biphenyl-di-*o*-chinone der Struktur 1 bilden sich nur dann, wenn raumerfüllende Gruppen in *o,o'*-Stellung die Einstellung der beiden Ringe in eine gemeinsame Ebene verhindern. Im anderen Falle entstehen, wie die Spektren zeigen, Diphenochinone der Struktur 2²⁾.



1: R = OCH₃, CH₃, Cl

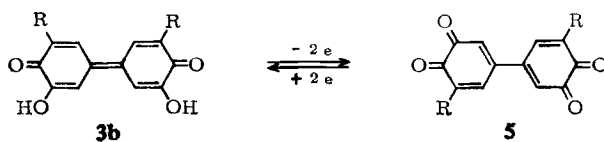
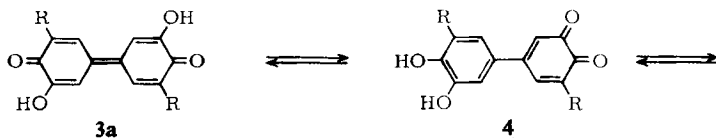


2a: R = H

b: R = CH₃

c: R = OCH₃

In einer kürzlich erschienen Studie¹⁾ haben wir die Redoxpotentiale von 11 z. T. neuen *o*-Dihydroxy-biphenyl-Derivaten bekanntgegeben. Diese Werte geben jedoch keine Auskunft darüber, ob sie der Bildung von Dihydroxy-*o*-chinonen 4, Dihydroxydiphenochinonen 3a und 3b oder Di-*o*-chinonen 5 entsprechen.

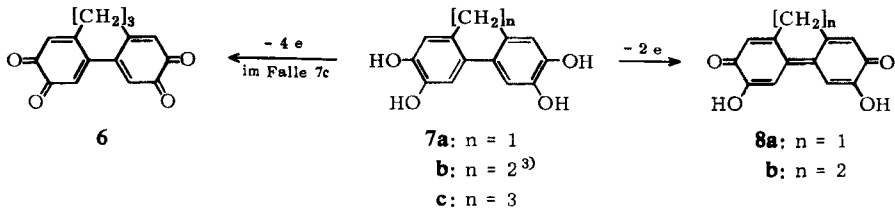


¹⁾ XXVII. Mitteil.: L. Horner und E. Geyer, Chem. Ber. 98, 2016 (1965).

²⁾ L. Horner und K. H. Weber, Chem. Ber. 96, 1568 (1963).

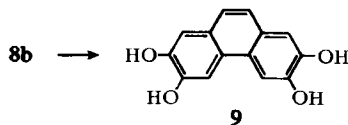
In der vorliegenden Arbeit soll zunächst die Synthese solcher Tetrahydroxy-biphenyl-Derivate beschrieben werden, bei denen schrittweise die zur Ausbildung des Dipheno-Systems notwendige Planarität der beiden Ringe eingeschränkt wird.

Geeignet erschienen uns Verbindungen der Struktur **7** mit $n = 1, 2$ und 3 .

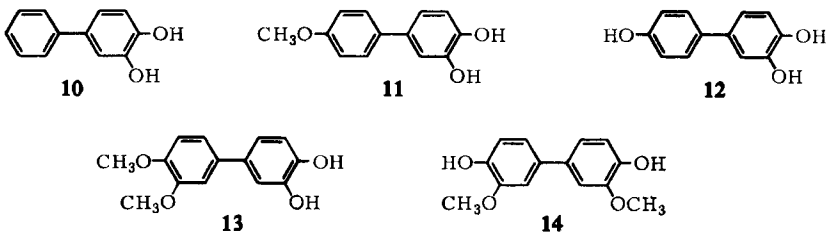


Modellbetrachtungen zeigen, daß die Verbindungen mit $n = 1$ und 2 eben gebaut sind; in den Verbindungen mit $n = 3$ sind die beiden Ringe um ca. 45° gegeneinander verdrillt. In Übereinstimmung mit der Erwartung liefern **7a** und **7b** die Dihydroxy-diphenochinone **8a** und **8b**, während **7c** zu dem Di-*o*-chinon **6** oxydiert wird.

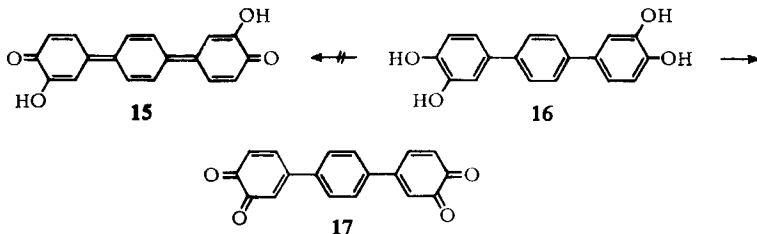
Am Rande sei bemerkt, daß sich das tiefgefärbige Chinon **8b** bei $80-100^\circ$ unter Disproportionierung in das farblose 2.3.6.7-Tetrahydroxy-phenanthren (**9**) umwandelt.



Weiterhin wurden die Hydroxy-biphenyle **10-14** synthetisiert und in die entsprechenden Chinone umgewandelt.



Das Oxydationsergebnis von 3.4.3''.4''-Tetrahydroxy-*p*-terphenyl (**16**) zum Di-*o*-chinon **17** läßt den Schluß zu, daß **17** energieärmer ist als das Dihydroxy-terphenochinon **15**.

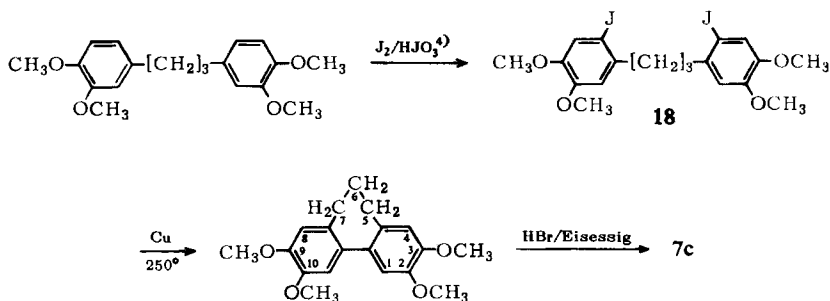


3) Vgl. hierzu *H. Erdtmann*, Liebigs Ann. Chem. **505**, 195 (1933).

Synthesen

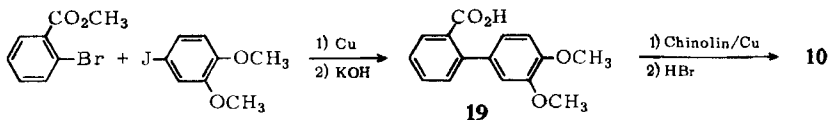
2.3.9.10-Tetrahydroxy-6,7-dihydro-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (7c)

7c wurde auf folgendem Weg aufgebaut:



3,4-Dihydroxy-biphenyl (10)

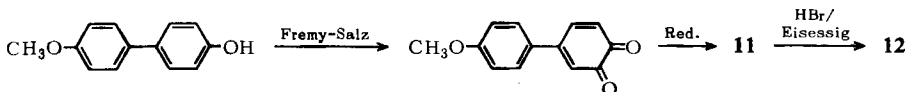
10 wurde nach zwei Verfahren synthetisiert: a) Durch Ullmann-Reaktion zwischen *o*-Brom-benzoesäure-methylester und 4-Jod-veratrol entstand 3',4'-Dimethoxy-biphenyl-carbonsäure-(2)-methylester, der, zu 3',4'-Dimethoxy-biphenyl-carbonsäure-(2) (**19**) verseift, mit Chinolin/Cu decarboxyliert und mit HBr entmethyliert, **10** ergibt.



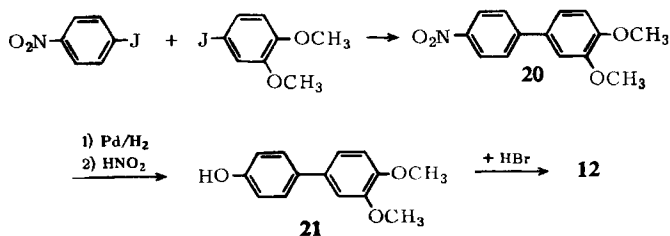
b) Einfacher erhält man **10** in einer Zweistufenreaktion aus 4-Hydroxy-biphenyl durch Oxydation mit Fremy-Salz und anschließende Reduktion mit Dithionit.

3,4-Dihydroxy-4'-methoxy-biphenyl (11) und 3,4,4'-Trihydroxy-biphenyl (12)

a) Aus 4-Hydroxy-4'-methoxy-biphenyl und Fremy-Salz erhält man nach anschließender Reduktion des entstandenen *o*-Chinons **11**. Dessen Ätherspaltung liefert **12**.



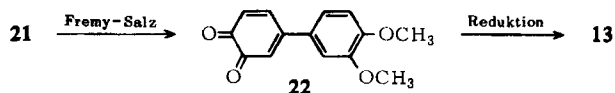
b) Aus 4-Nitro-3',4'-dimethoxy-biphenyl (**20**) (entstanden aus 4-Nitro-jodbenzol und 4-Jod-veratrol nach Ullmann) gewinnt man durch Reduktion der Nitrogruppe, Diazotierung und Verkochung 4-Hydroxy-3',4'-dimethoxy-biphenyl (**21**). Die Ätherspaltung führt zu **12**.



⁴⁾ H. O. Wirth, O. Königstein und W. Kern, Liebigs Ann. Chem. 634, 101 (1960).

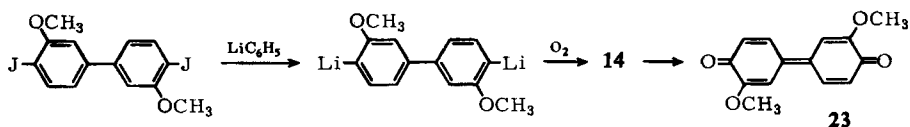
3,4-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-biphenyl (13)

13 ist aus 21 durch Oxydation mit Fremy-Salz über das *o*-Chinon 22 und anschließende Reduktion leicht zugänglich:



4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-biphenyl (14)

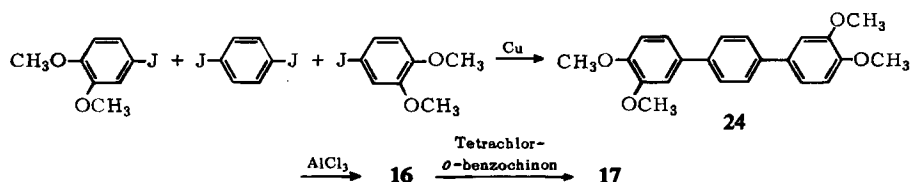
Die Verbindung entsteht in mäßiger Ausbeute aus 4,4'-Dijod-3,3'-dimethoxy-biphenyl durch Metallierung mit Phenyllithium und Autoxydation der Dilithiumverbindung:



Aus 14 erhält man mit Tetrachlor-*o*-benzochinon 3,3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4,4') (23).

3,4,3'',4''-Tetrahydroxy-*p*-terphenyl (16) und Di-*o*-chinon 17

16 erhält man durch Umsetzung von 1,4-Dijod-benzol und 4-Jod-veratrol zu 3,4,3'',4''-Tetramethoxy-*p*-terphenyl (24), dessen Methylgruppen mit AlCl_3 /Chlorbenzol abgespalten werden.



Diskussion der UV-Spektren

Zur Entscheidung der Frage, ob die gebildeten Chinone dem *ortho*-Chinon- oder dem Diphenochinon-Typ angehören, haben wir die UV-Spektren zu Rate gezogen. In Tab. 1 werden die Hauptabsorptionsbanden und Extinktionswerte der Chinone aus den *o*-Chinonbildnern 10, 11 und 13 mit dem UV-Spektrum des Chinons aus 12 verglichen, das sowohl als *ortho*- wie auch als Diphenochinon vorliegen kann (vgl. 4 \rightleftharpoons 3). Die Lage der UV-Absorptionsmaxima spricht dafür, daß im Chinon aus 12 die *o*-Chinon-Struktur überwiegt. Ob aber nicht doch noch geringe Anteile an 2-Hydroxy-diphenochinon im Gleichgewicht vorliegen, läßt sich mit Hilfe der UV-Spektren allein nicht entscheiden.

Tab. 2 enthält die Absorptionsmaxima von 10 Chinonen, von denen die beiden ersten mit Sicherheit, die anderen auf Grund der Lage ihrer Absorptionsspektren mit hoher Wahrscheinlichkeit die Diphenochinon-Struktur besitzen. Das UV-Spektrum

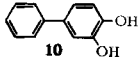
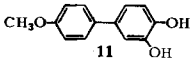
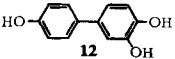
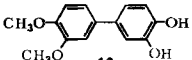
der Verbindung **6** unterscheidet sich aber charakteristisch von dem der Diphenochinone. Es ist mit Sicherheit ein Di-*o*-chinon, wie der Vergleich mit den Verbindungen **1b** und **1c** in unserer früheren Veröffentlichung²⁾ zeigt.

3,3'-Dihydroxy-diphenochinon (**2a**) besitzt zwei nahe beieinander liegende Maxima. In Verbindung **2b** (XIb in 1. c.²⁾) ist das längerwellige Maximum nur noch als Schulter ausgebildet. Diese Schulter ist uns 1963²⁾ entgangen.

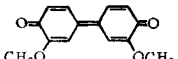
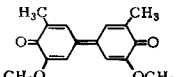
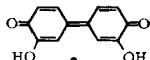
Unterschiedlich ist das Verhalten des Chinons aus **12** und von **2a** gegenüber Alkali. Während das Chinon aus **12** in Übereinstimmung mit seiner *o*-Chinon-Struktur rasch zerstört wird, ist die Verbindung **2a** im alkalischen Medium recht stabil. Analoges gilt sinngemäß auch für die Anionen der Verbindungen **8a** und **8b**.

Im Gegensatz zu einfachen Alkaliphenolaten, deren Absorptionsspektrum um ca. 15–20 m μ bathochrom verschoben ist, beträgt die Rotverschiebung bei der Salzbildung von **2a** 183 m μ .

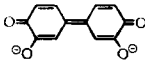
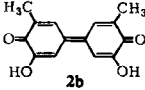
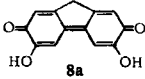
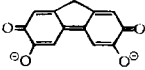
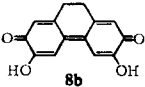
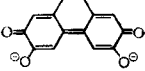
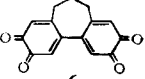
Tab. 1. UV-Absorptionsmaxima einiger Biphenyl-*o*-chinone (in CHCl₃)

Chinon von	λ_1 [m μ]	ϵ	λ_2 [m μ]	ϵ
	420	2950	323 (241)	6930 (9000)
	470	5070	356	6260
	474	5280	355	6410
	488	5280	342	4310

Tab. 2. UV-Maxima einiger Diphenochinone (in Dioxan)

Chinon	λ_1 [m μ]	ϵ	λ_2 [m μ]	ϵ
	—	—	415	11000
	—	—	436	11300
	474	12000	412	11700

Tab. 2 (Fortsetzung)

Chinon	λ_1 [m μ]	ϵ	λ_2 [m μ]	ϵ
	657	6350	422	4950
 2b	470	17300	433	25400
 8a	478	18000	425	36800
	635	40000	424	2860
 8b	470	5)	427	5)
	664	18000	424	15000
 6	380	2430	303	9000

*) Chloroform.

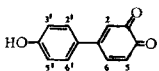
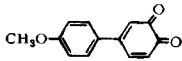
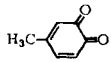
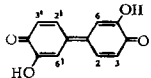

IR- und NMR-spektroskopischer Vergleich von 4-[4-Hydroxy-phenyl]-*o*-benzoquinon aus **12** mit 3,3'-Dihydroxy-diphenochinon (**2a**)

An Hand von IR- und NMR-Spektren seien weitere Unterschiede zwischen dem *o*-Chinon aus **12** und dem Diphenochinon **2a** herausgestellt. Die beiden Verbindungstypen unterscheiden sich sowohl im IR-Spektrum (Lage der Carbonylbanden) als auch im NMR-Spektrum durch die verschiedene Abschirmung der zu den Carbonylbanden nachbarständigen Protonen. Zum Vergleich der IR- und NMR-Angaben wurden in Tab. 3 noch einige Daten von zwei geeigneten Modellverbindungen aufgenommen.

Eine verbindliche Aussage über die Struktur der oben genannten Chinone mit Hilfe der NMR-Spektren ist erst dann möglich, wenn noch mehr Daten von Chinonen mit einer eindeutigen Struktur bekannt sind.

5) ϵ nicht genau bestimmbar; **8b** lagert sich in **9** um.

Tab. 3. IR- und NMR-Daten einiger *o*-Benzo- und Diphenochinone

Chinon	IR (μ) (KBr)		NMR (ppm) (DMSO)		OH
	CO, (OH)	Subst. Bande	Protonen benachbart zu C=O	Restprotonen	
	5.96 6.07	12.3	H(2) 7.85 H(5) 7.70	7.1–6.35	10.34 stark solv.
	5.92 6.02	—	7.92–7.78	7.25–6.35	—
 8)	6.00 6.04	12.3	—	—	—
	6.23 ⁷⁾ (3.02)	nicht vorhanden	H(3) 6.94 H(3')	—	verschiebt sich mit steigender Verdünnung nach niedrigerem Feld ⁸⁾
 9)	6.20 (3.04)	—	—	—	—

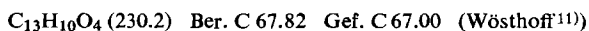
Dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) und den Farbwerken Hoechst AG danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG und den Farbenfabriken Bayer AG für die Spende von Chemikalien.

Herrn J. Block haben wir für die Anfertigung der NMR-Spektren zu danken.

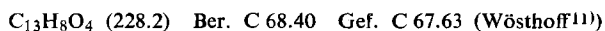
- 6) W. Otting und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 828 (1955).
 7) Die Verbreiterung und Verschiebung nach dem Langwelligen spricht für die Ausbildung von H-Brücken. Dies bestätigt, daß sich die C=O-Gruppen in verschiedenen Ringen befinden.
 8) Diese Verschiebung kann durch eine Dissoziation von Assoziaten gedeutet werden, die mit steigender Verdünnung zunimmt.
 9) Sattler Katalog Nr. 108 74.

Beschreibung der Versuche

2.3.6.7-Tetrahydroxy-fluoren (**7a**): 300 mg (1.15 mMol) 2.3.6.7-Tetramethoxy-fluoren¹⁰, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Bromwasserstoffsäure werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit etwas Wasser wird abgesaugt und über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 200 mg (85%), Schmp. 255–260° (Zers.).



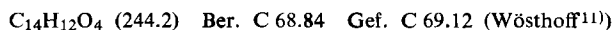
3.6-Dihydroxy-fluoren-chinon-(2.7) (**8a**): 160 mg (0.8 mMol) **7a** in 3 ccm Dioxan werden mit 200 mg Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ccm Äther versetzt. Ausb. 100 mg (63%) schwarzes Chinon mit einem Oxydationswert von 90–95%.



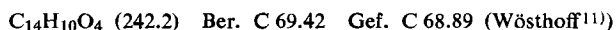
UV (Dioxan): λ_{max} 478 m μ ($\epsilon = 18000$), 425 (36800).

1.2-Bis-[2-jod-4.5-dimethoxy-phenyl]-äthan³⁾: 10.0 g (33 mMol) 1.2-Bis-[4.5-dimethoxy-phenyl]-äthan³⁾, 47 ccm Eisessig, 1 ccm Schwefelsäure, 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 5.0 g Jod, 2.1 g Jodsäure und 25 ccm Wasser werden 3 Stdn. bei 70–80° gerührt. Dann wird mit Wasser verdünnt, mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, getrocknet, eingedampft, der Rückstand mit Methanol digeriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 6.5 g (35%), Schmp. 149–151° (Lit.³⁾: 152°).

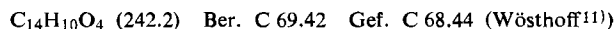
2.3.6.7-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-phenanthren (**7b**): 2.7 g (9 mMol) 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-phenanthren³⁾ (hergestellt aus vorstehender Verbindung durch Ullmann-Reaktion), 10 ccm Eisessig und 10 ccm Bromwasserstoffsäure werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man dampft i. Vak. ein, verdünnt mit Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Wasser um. Ausb. 1.1 g (50%) hellgraue Kristalle vom Schmp. 192–197°.



3.6-Dihydroxy-9.10-dihydro-phenanthren-chinon-(2.7) (**8b**): 244 mg (1 mMol) **7b** werden in Äther mit 270 mg (1.1 mMol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in Äther versetzt. Man erhält 150 mg (62%) schwarze Kristalle, die sich bei ca. 100° entfärben.



2.3.6.7-Tetrahydroxy-phenanthren (**9**): 50 mg **8b** werden einige Stdn. auf 80° erhitzt. Die Verbindung wird farblos. Schmp. 262–266°.



2.3.9.10-Tetrahydroxy-6.7-dihydro-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (**7c**)

1.3-Bis-[2-jod-4.5-dimethoxy-phenyl]-propan (**18**): 4.8 g (15.2 mMol) 1.3-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan¹²⁾, 25 ccm Eisessig, 12.5 ccm Wasser, 12.5 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 2.54 g Jod, 1.04 g Jodsäure und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure werden 3 Stdn. bei 40–60° kräftig gerührt, dann 2 ccm 1*n* Na₂S₂O₃-Lösung zugesetzt, mit Wasser verdünnt und mit Methylen-

¹⁰⁾ P. Dreyfuss, Gazz. chim. ital. **68**, 92 (1938).

¹¹⁾ Der Automat der Fa. Wösthoff liefert nur C-Werte. Siehe hierzu: W. Stuck, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 421.

¹²⁾ S. Tanura, K. Okuma, H. Akabori und K. Kanazaki, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 491 (1953), C. A. **50**, 6402 d (1956).

chlorid extrahiert. Nach Verdampfung des Methylenechlorids wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 5.0 g (58%), Schmp. 131–132°.

$C_{19}H_{22}J_2O_4$ (568.2) Ber. C 40.16 J 44.67 Gef. C 39.28 (Wösthoff¹¹⁾) J 44.97

2.3.9.10-Tetramethoxy-6.7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten: 31 g (55 mMol) **18**, 62 g Kupferbronze und 5 Tropfen Quecksilber¹³⁾ werden unter Stickstoff und Rühren 1 Stde. auf 250° erhitzt. Man arbeitet den Schmelzkuchen mit Methylenechlorid durch, saugt ab, schüttelt mit Ammoniak zur Entfernung der Kupferjodidreste durch, dampft ein, digeriert den Rückstand mit ca. 50 ccm wärmerem Methanol, saugt ab und kristallisiert aus Aceton um. Ausb. 4.0 g (23%), Schmp. 155–156°. 2 mal aus Essigester umkristallisiert: Schmp. 159–160°.

$C_{19}H_{22}O_4$ (313.4) Ber. C 72.59 Gef. C 72.89 (Wösthoff¹¹⁾)

Dibenzocyclohepten 7c: 2.0 g (6.3 mMol) *Tetramethoxy-6.7-dihydro-dibenzocyclohepten*, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Bromwasserstoffsäure werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Reaktionslösung dann i. Vak. eingedampft, mit etwas Wasser versetzt, ausgeäthert und die Ätherlösung mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Der Ätherrückstand wird aus 20 ccm Dioxan umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (73%) *Dioxankomplex* vom Schmp. 119–120°.

$C_{15}H_{14}O_4 \cdot 2 C_4H_8O_2$ (434.5) Ber. C 63.58 Gef. C 63.87 (Wösthoff¹¹⁾)

6.7-Dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten-dichinon-(2.3;9.10) (**6**): 868 mg (2 mMol) **7c** (*Dioxankomplex*) werden in Äther mit 1 g Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ccm Äther versetzt. Man erhält 480 mg (95%) hellbraunes Chinon mit einem Oxydationswert von 91%. Schmp. ab 280° (Zers.).

UV (Chloroform): λ_{max} 380 m μ ($\epsilon = 2430$), 303 (9000).

$C_{15}H_{10}O_4$ (254.2) Ber. C 70.86 Gef. C 70.44 (Wösthoff¹¹⁾)

3.4-Dimethoxy-biphenyl: 10.0 g (39 mMol) *3'.4'-Dimethoxy-biphenyl-carbonsäure-(2)* (**19**)¹⁴⁾, 100 ccm Chinolin und 20 g Cu-Bronze werden 1 Stde. auf 250° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die CO₂-Entwicklung abgeklungen. Man verdünnt mit Äther, schüttelt das Chinolin mit 2 n HCl aus, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet und dampft ein. Aus Methanol 6.0 g (80%) farblose, wollige Nadeln vom Schmp. 67°.

3.4-Dihydroxy-biphenyl (**10**)

a) 3.0 g (14 mMol) *3.4-Dimethoxy-biphenyl*, 15 ccm Eisessig und 15 ccm Bromwasserstoffsäure werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Wasser um. Ausb. 1.9 g (70%) glitzernde Blättchen vom Schmp. 138–140° (Lit.¹⁵⁾: 139–140°). Aus der Mutterlauge werden noch 0.3 g (12%) vom Schmp. 136–137° erhalten.

b) 1.4 g (8.2 mMol) *4-Hydroxy-biphenyl* in 200 ccm Aceton werden mit 4.2 g *Fremy-Salz* und 1.6 g Kaliumhydrogenphosphat in 400 ccm Wasser geschüttelt. Nach mehrmaligem Extrahieren mit Methylenechlorid werden die vereinigten Auszüge durch Schütteln mit Na₂S₂O₄-Lösung reduziert und nach dem Trocknen eingedampft. Den Rückstand löst man in Äther und oxydiert mit einer Lösung aus 2 g Tetrachlor-*o*-benzochinon in 20 ccm Äther. Die Lösung wird auf –20° abgekühlt, das Chinon abgesaugt (0.3 g) und erneut zu **10** reduziert. Aus Wasser umkristallisiert, Ausb. 150–180 mg (9–11%), Schmp. 136–138°.

¹³⁾ H. O. Wirth, K. H. Gönner, R. Stück und W. Kern, Makromolekulare Chem. **63**, 34 (1963); H. O. Wirth, F. U. Herrmann und W. Kern, ebenda **80**, 120 (1964).

¹⁴⁾ L. Horner, K. H. Teichmann, K. H. Weber und E. Geyer, Chem. Ber. **98**, 1233 (1965).

¹⁵⁾ C. F. Allen und J. A. Van Allan, J. org. Chemistry **14**, 798 (1949).

4-Phenyl-benzochinon-(1.2): 1.86 g (10 mMol) **10** werden in 50 ccm Äther mit einer Lösung von 2.7 g (11 mMol) *Tetrachlor-o-benzochinon* in 25 ccm Äther versetzt. Man kühlt auf -20° , saugt ab und wäscht mit kaltem Äther. Ausb. 1.1 g (60%) rotbraune Kristalle vom Schmp. $105-106^{\circ}$ (Lit.¹⁶): $104-105^{\circ}$.

$C_{12}H_8O_2$ (184.2) Ber. C 78.15 Gef. C 77.84 (Wösthoff¹¹)

3.4-Dihydroxy-4'-methoxy-biphenyl (**11**)

4'-Methoxy-biphenyl-chinon-(3.4): 1.65 g (8.2 mMol) *4-Hydroxy-4'-methoxy-biphenyl*¹⁷ werden, wie oben beschrieben, mit *Fremy-Salz* (4.2 g) oxydiert. Man extrahiert mit Methylenchlorid, reduziert, fällt mit Tetrachlor-*o*-benzochinon und erhält 580 mg (33%) des *Chinon* von **11**; Schmp. ab 85° mit einem Oxydationswert von 98%.

UV (Chloroform): λ_{\max} 470 m μ ($\epsilon = 5070$), 356 (6260), 254 (1100), 242 (26800).

Biphenyl 11: 580 mg (2.7 mMol) *4'-Methoxy-biphenyl-chinon-(3.4)* werden in 150 ccm Wasser suspendiert, mit $Na_2S_2O_4$ reduziert, siedend heiß filtriert, abgekühlt und die farblosen Kristalle abgesaugt. Ausb. 350 mg (60%), Schmp. 168° .

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.21 Gef. C 72.10 (Wösthoff¹¹)

3.4.4'-Trihydroxy-biphenyl (**12**)

a) *Aus 11*: 1.5 g (7 mMol) **11**, 7.5 ccm *Bromwasserstoffsäure* und 7.5 ccm *Eisessig* werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird i. Vak. eingedampft, mit Wasser durchgearbeitet, abgesaugt und der Rückstand aus Wasser unter Verwendung von Kohle umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (70%), Schmp. u. Zers. ab 218° . Die Verbindung wird über das Chinon gereinigt.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.28 Gef. C 71.61 (Wösthoff¹¹)

b) *Aus 21*: 100 mg **21** werden wie vorstehend mit ca. 2 ccm *Bromwasserstoffsäure* und 2 ccm *Eisessig* umgesetzt. Ausb. ca. 50 mg (55%) (aus Wasser), Schmp. 216° (Zers.).

4'-Hydroxy-biphenyl-chinon-(3.4): 202 mg (1 mMol) **12** in 10 ccm Äther werden mit einer Lösung von 270 mg (1.1 mMol) *Tetrachlor-o-benzochinon* in 5 ccm Äther vereinigt, das ausgefallene dunkelbraune *Chinon* abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 120 mg (60%), Schmp. $180-183^{\circ}$ (Zers.).

UV (Chloroform): λ_{\max} 474 m μ ($\epsilon = 5280$), 355 (6410), 257 (8460), 242 (10050).

$C_{12}H_8O_3$ (200.2) Ber. C 71.99 Gef. C 71.68 (Wösthoff¹¹)

4-Nitro-3',4'-dimethoxy-biphenyl (20): 25 g (0.1 Mol) *4-Nitro-jodbenzol*, 26 g (0.1 Mol) *4-Jod-veratrol* und 30 g *Kupferbronze* werden unter Stickstoff und Rühren allmählich auf $200-220^{\circ}$ erhitzt. In diesem Temperaturbereich setzt die Reaktion mehr oder weniger heftig unter Entwicklung rotbrauner Nebel ein. Man steigert die Temperatur langsam auf 250° (achtet aber darauf, daß die Reaktion nicht zu heftig wird) und hält sie 1 Stde. in diesem Bereich. Das Reaktionsgemisch wird mit Methylenchlorid erschöpfend extrahiert. Das Filtrat hinterläßt beim Eindampfen ein dunkelbraunes, zähes Öl, das mehrmals mit warmem Äther ausgezogen wird. Man dampft die Ätherlösung ein, entfernt mit niedrigsiedendem Petroläther das als Nebenprodukt entstandene Nitrobenzol und kristallisiert schließlich den Rückstand aus Methanol um. Die Ätherlösung des Rohproduktes wird durch eine Säule aus saurem Al_2O_3 geschickt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 3.5–4 g (14–16%) zitronengelbe Kristalle vom Schmp. $95-104^{\circ}$, die noch 20–25% Tetramethoxy-biphenyl enthalten.

¹⁶) F. J. Evans, H. S. Wilgus und J. W. Gates jun., J. org. Chemistry **30**, 1655 (1965).

¹⁷) G. P. Mueller und F. C. Bathman, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5631 (1952).

4-Amino-3',4'-dimethoxy-biphenyl: Eine Lösung von 4.0 g (15.5 mMol) **20** in 50 ccm Methanol nimmt in Gegenwart von ca. 1 g feuchtem Raney-Nickel bei Raumtemp. während 1½ Stdn. 800 ccm *Wasserstoff* auf. Danach kommt die Hydrierung zum Stillstand und die Aminoverbindung scheidet sich aus. Man verdünnt mit Essigester, filtriert, dampft ein und löst die Aminoverbindung mit warmer, verd. Salzsäure heraus. Es hinterbleiben ca. 1 g Tetramethoxybiphenyl vom Schmp. 128–130°. Das Filtrat wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Methylenchlorid extrahiert, der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.9–2.0 g (53–56%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 148–150°.

C₁₄H₁₅NO₂ (229.3) Ber. C 73.34 N 6.11 Gef. C 73.11 (Wösthoff¹¹⁾) N 6.18

4-Hydroxy-3',4'-dimethoxy-biphenyl (21): 1.5 g (6.8 mMol) **4-Amino-3',4'-dimethoxy-biphenyl** und 0.3 g CuSO₄ werden zunächst in 50 ccm 1*n* H₂SO₄ warm gelöst. Dann kühlt man unter mechanischem Rühren auf 0° ab, diazotiert mit 0.6 g *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser, rührt 30 Min. nach, gibt etwas Harnstoff zu und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wird siedend heiß filtriert, die Schmieren mit warmer Natronlauge ausgezogen und aus dem Filtrat **21** mit Salzsäure gefällt. Gesamtausb. 600 mg (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 163–165°.

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.02 Gef. C 72.57 (Wösthoff¹¹⁾)

3',4'-Dimethoxy-biphenyl-chinon-(3.4) (22): 550 mg (2.4 mMol) **21** werden mit 4.0 g *Fremysalz*, wie oben beschrieben, oxydiert. Nach Reduktion und Fällung mit Tetrachlor-*o*-benzochinon erhält man 150–200 mg (25–35%) des fast schwarzen *Chinons* **22**.

UV (Chloroform): λ_{max} 488 mμ (ε = 5280), 342 (4310), 277 (9850), 240 (11800).

3.4-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-biphenyl (13): Das *Chinon* **22** wird in Methylenchlorid gelöst, mit Na₂S₂O₄ reduziert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus verd. Methanol umkristallisiert. Ausb. 140 mg (70–80%) fast farblose Nadeln vom Schmp. 177–179°.

C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 2OCH₃ 25.0 Gef. C 68.34 (Wösthoff¹¹⁾) OCH₃ 25.1

3,3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4,4') (23): 2.6 g (5.6 mMol) **4,4'-Dijod-3,3'-dimethoxy-biphenyl** werden in einer Mischung aus 25 ccm Benzol und 30 ccm Äther mit 15 ccm 1*n* äther. *Phenyllithium*-Lösung bei 20° metalliert. Man rührt 30 Min. nach, gibt noch 50 ccm Benzol hinzu und leitet unter Eiskühlung während 15 Min. einen trockenen *Sauerstoffstrom* ein. Das Reaktionsgemisch wird mit 2*n* H₂SO₄ angesäuert, die Phasen werden getrennt und das *Phenol* (**14**) mit Natronlauge extrahiert. Man säuert an, äthert aus, dampft teilweise ein und oxydiert mit *Tetrachlor-*o*-benzochinon*. Die Verbindung **23** fällt aus. Ausb. 110 mg (8%) rotbraunes *Chinon* vom Schmp. 135° (Zers.).

C₁₄H₁₂O₄ (244.3) Ber. C 68.84 Gef. C 68.43 (Wösthoff¹¹⁾)

3.4.3''-4''-Tetramethoxy-*p*-terphenyl (24): 5.0 g (0.015 Mol) **1.4-Dijod-benzol**, 50 g (0.2 Mol) **4-Jod-veratrol** und 50 g *Kupferbronze* werden unter Stickstoff und Rühren 3 Stdn. auf 220 bis 250° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Methylenchlorid extrahiert, der Auszug eingedampft und i. Vak. destilliert. Bei 205–210°/0.1 Torr gehen 16.6 g 3.4.3'.4'-Tetramethoxybiphenyl (Schmp. 130–133°) über. Den Rückstand kocht man mit Aceton auf, wobei die Schmiere in Lösung geht. Man saugt ab und kristallisiert aus *o*-Xylol um. Ausb. 1.4–1.6 g **24**, Schmp. 198–200°.

C₂₂H₂₂O₄ (350.4) Ber. C 75.41 Gef. C 75.38 (Wösthoff¹¹⁾)

3.4.3''-4''-Tetrahydroxy-*p*-terphenyl (16): 400 mg (1.2 mMol) **24**, 15 ccm Chlorbenzol und 1.5 g *Aluminiumchlorid* werden 3 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab,

gießt in verd. Salzsäure, verdünnt mit Äther, trennt ab, wäscht aus und dampft i. Vak. ein. **16** scheidet sich kristallin ab. Ausb. 250–300 mg (75%), Schmp. ab 300°.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 Gef. C 73.74 (Wösthoff¹¹⁾)

p-Terphenyl-dichinon-(3.4;3'.4'') (**17**): 122 mg (0.4 mMol) **16** werden in 15 ccm Dioxan heiß gelöst, schnell abgekühlt und eine Lösung von 250 mg (1 mMol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 5 ccm Äther zugesetzt. Das rotbraune Chinon wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 115 mg (94%). Schmp. 190° (Zers.) (Tauch-Schmp.).

Oxydationswert 80–85%, bez. auf Dichinon. Die Verbindung gibt ein Chinondiazid.

UV (Dioxan): λ_{max} 380 m μ ($\epsilon = 2430$), 303 (2720).

$C_{18}H_{10}O_4$ (290.3) Ber. C 74.47 Gef. C 74.60

[41/67]