

Hans Musso und Hartmut Pietsch

Über Wasserstoffbrücken, IX<sup>1)</sup>

## Zur Struktur von 3,3'-Dihydroxy-diphenochinonen

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 21. März 1967)



5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') liegt als Diphenochinon **2 A** vor. Die tautomere 4-[3,4-Dihydroxy-phenyl]-*o*-benzochinon-Form **2 B** läßt sich an Hand der IR- und UV-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln nicht nachweisen. Bei 3,3'-Dihydroxy-diphenochinon-(4,4') überwiegt in Dioxan die Diphenochinonform **1 A**, in Methanol die *o*-Benzochinonform **1 B**. Im 4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzochinon-(1,2) herrscht dagegen in allen Lösungsmitteln die *o*-Chinonform **3 B** vor. Auch die Synthese und die Spektren geeigneter Modellverbindungen werden mitgeteilt. — Für die Darstellung empfindlicher *o*-Chinone erwies sich die Oxydation des Brenzcatechinderivates an einer Säule aus Silberoxid und wasserfreiem Natriumsulfat als besonders geeignet.



Bei Hydroxy-chinonen, die sich in mehreren tautomeren Formen schreiben lassen, sollte nach *Fiesers*<sup>3)</sup> Untersuchungen am 2-Hydroxy-naphthochinon diejenige mit dem tiefsten Redoxpotential im Gleichgewicht in Lösung überwiegen. Für das Tautomerengpaar 3,3'-Dihydroxy-diphenochinon-(4,4') (**1 A**) und 4-[3,4-Dihydroxy-phenyl]-benzochinon-(1,2) (**1 B**) kann man mit Hilfe der bekannten Inkremente<sup>4,5)</sup> folgende Potentiale abschätzen. Das hohe Potential des Diphenochinons (954 mV) sollte durch zwei Hydroxygruppen (−105 bis −130 mV) in **A** auf etwa 690—740 mV erniedrigt werden, während der Dihydroxyphenylrest das Potential des *o*-Benzochinons (790 mV) um ca. 50 mV vermindern dürfte, wenn man den Einfluß der Hydroxygruppen in **B** als gering ansieht. Die Diphenochinonform **A** müßte demnach höchstens 100:1 im Gleichgewicht mit **B** dominieren. Inzwischen ist das Potential von **1 A** ⇌ **1 B** von *Horner* und *Geyer*<sup>5)</sup> zu 743 mV polarographisch bestimmt worden. Beim Monohydroxychinon **3** dagegen müßte die *o*-Chinonform **B** ein deutlich tieferes Potential aufweisen als die Diphenochinonform **A** und deshalb im Gleichgewicht vorherrschen.

Auf der anderen Seite stabilisieren die beiden intramolekularen Wasserstoffbrücken mit etwa 10 kcal/Mol die Form **A** sicher viel stärker als **B**, wo nur eine viel schwächere

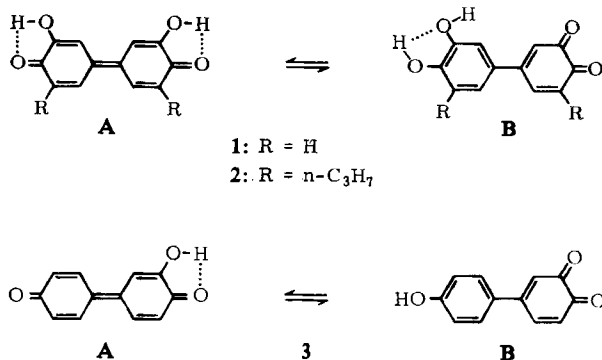
1) VIII. Mitteil.: *H. Musso* und *G. Sandrock*, Chem. Ber. **97**, 2076 (1964).

2) Derzeitige Anschrift: 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstraße 7.

3) *L. F. Fieser*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 439 (1938).

4) *W. M. Clark*, Oxidations-Reduction Potentials of Organic Systems, The Williams & Wilkins Comp., Baltimore 1960.

5) *L. Horner* und *E. Geyer*, Chem. Ber. **98**, 2016 (1965).



intramolekulare Brücke mit ca. 3 kcal/Mol möglich ist. Diese Differenz in der Brückenenergie von ca. 7 kcal/Mol kann durch eine Potentialdifferenz von ca. 150 mV (30 mV entsprechen etwa 1.4 kcal) kompensiert werden. Wenn in einem geeigneten Lösungsmittel die intramolekularen H-Brücken bei **A** und **B** zu Gunsten von intermolekularen mit dem Lösungsmittel aufgebrochen werden, ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten der *o*-Chinonform denkbar<sup>6)</sup>.

In dieser Arbeit wird versucht, die Lage des Gleichgewichtes  $A \rightleftharpoons B$  in verschiedenen Lösungsmitteln zu ermitteln. **A** und **B** sollten sich im Elektronenspektrum und vor allem im Schwingungsspektrum eindeutig unterscheiden lassen. In **A** müssen die zum Chinoncarbonyl assoziierten Hydroxygruppen nur eine verbreiterte OH-Bande im IR-Spektrum bei 3400/cm zeigen. Die freie und die assoziierte Hydroxygruppe in **B** sollten dagegen im IR-Spektrum bei etwa 3600 und 3550/cm als scharfe Banden zu erkennen sein<sup>7,8)</sup>. So konnte bereits früher an Hand der Spektren eindeutig gezeigt werden, daß im 3.6-Dihydroxy-1.4.5.8-tetramethyl-dibenzofuran-chinon-(2.7)<sup>8)</sup> die Diphenochinonform, im 6-Hydroxy-3-[4.6-dihydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon-(1.4)<sup>9)</sup> und im 4-[3.4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2)<sup>10)</sup> die Hydroxy-aryl-*p*-benzobzw. *o*-Naphthochinonform vorliegt.

Da **1** in den zur IR-Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln zu wenig löslich ist, wird das Di-*n*-propylderivat **2** hergestellt, bei dem das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  noch mehr nach links verschoben sein sollte, da die beiden Alkylgruppen das Potential von **A** stärker herabsetzen müßten als das von **B**.

### Diskussion der Spektren

Das Schwingungsspektrum von **2** zeigt in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung nur eine etwas verbreiterte OH-Bande bei 3400/cm, genau wie es für *o*-Hydroxychinone charakteristisch ist (Abbild. 1, Tab. 1); die für Brenzcatechine typischen Ban-

<sup>6)</sup> Bei einer genaueren Betrachtung muß die Entropie mitberücksichtigt werden, die intramolekulare Wasserstoffbrücken begünstigt; vgl. hierzu *H. H. Jaffé*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2373 (1957).

<sup>7)</sup> *H. Musso* und *S. v. Grunelius*, *Chem. Ber.* **92**, 3101 (1959); *H. Musso* und *I. Seeger*, *ebenda* **93**, 796 (1960).

<sup>8)</sup> *H. Musso*, *U. v. Gizycki*, *U. I. Záhorszky* und *D. Bormann*, *Liebigs Ann. Chem.* **676**, 10 (1964).

<sup>9)</sup> *H. Musso*, *Chem. Ber.* **91**, 349 (1958).

<sup>10)</sup> *H. Cassebaum*, *Chem. Ber.* **90**, 1537 (1957).

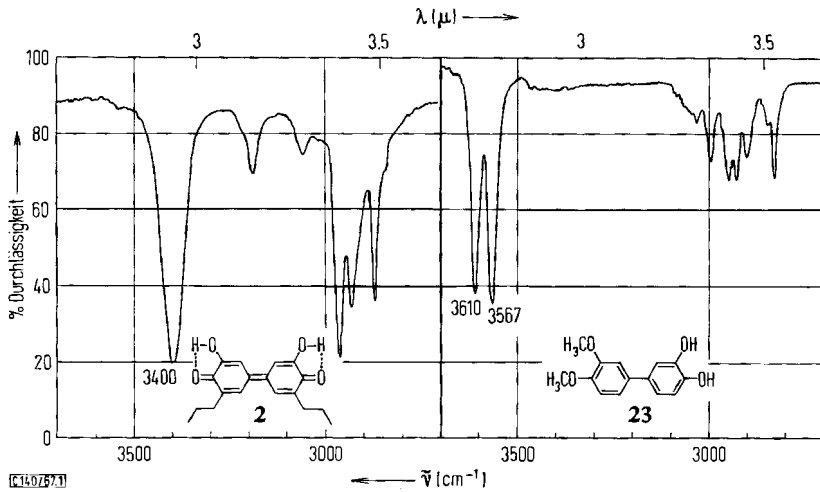
Tab. 1. OH- und C=O-Banden in den Schwingungsspektren ( $\bar{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ )

	CCl <sub>4</sub> *) OH frei	Dioxan**) OH	KBr OH	CO-Gebiet bis 1500 (KBr)
<i>Biphenyle</i>				
4-Hydroxy-	3608	3322	3390	
3,4-Dihydroxy-	3610	3316	3500—3320—3100	
4,4'-Dihydroxy-	3610	3324	3390	
3,4-Dihydroxy-	3610	3312	3472	3330
3',4'-dimethoxy- (23)	3567			
3,4-Dihydroxy-				
3',4'-diphenylmethylendioxy- (30)	3611	—	3500—3300	
3,4,4'-Trihydroxy- (28)	3612	3316	3340	
4,4'-Dihydroxy-	—	3346	3405	
3,3'-dimethoxy- (8)	—	3555		
4,5,4',5'-Tetrahydroxy-	3613	3565	3440	3260
3,3'-di-n-propyl- (13)	—	3551	3385	
4,4'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-di-n-propyl- (12)	—	3365		
4-Hydroxy-3',4'-dimethoxy- (26)	3609	—	3423	
<i>Diphenochinone-(4,4')</i>				
Diphenochinon-(4,4')	—	—	—	1632, 1606, 1593, 1549
3,5,3',5'-Tetramethyl-	—	—	—	1628, 1585, (1574s) 1553
3,3'-Dimethoxy- (4)	—	—	—	1631, 1605 1551

5.5'-Dimethoxy-3.3'- di-n-propyl- (5)	—	—	—	1602, 1587, 1560
3.3'-Dihydroxy- (1)	—	3300	—	1640, 1600, 1560
5.5'-Dihydroxy-3.3'- di-n-propyl- (2)	3400	3221	3295	1582, 1570, 1558
<i>Benzochinone</i> - (1.2)				
4-Phenyl-benzo- chinon-(1.2) (6)	—	—	—	1733, 1669, 1652, 1610, 1590 (1569) 1544
4-[4-Hydroxy- phenyl]- (3)	—	3283	3330	1735, 1678, 1639, 1598, 1587, 1545, 1512
4-[3.4-Dimethoxy- phenyl]- (7)	—	—	—	1735, 1690, 1678, 1650, 1588, 1548, 1510
4-[3.4-Dihydroxy- naphthyl-(1)]- naphthochinon-(1.2)	—	3281	3370	1675, 1650, 1620, 1608, 1575, 1563, 1535, 1502
6-Hydroxy-2.5- dimethyl-benzochinon- (1.4)	3421	3224	3390, 3275	1650, 1630, 1607

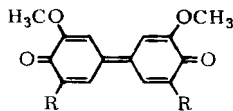
\* ) 10<sup>-3</sup> m, Schichtdicke 50 mm.

\*\* ) Gesätt. Lösung, Schichtdicke 0.1 mm.



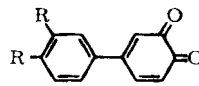
Abbild. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren in  $10^{-3}m$  Tetrachlorkohlenstofflösung; links Diphenochinon **2**, rechts Brenzcatechin **23**

den sind nicht zu erkennen. Da das Elektronenspektrum von **2** (Abbild. 2, Tab. 2) in n-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Methanol in der Wellenlänge und Extinktion auf  $\pm 7 m\mu$  (und  $\log \epsilon \pm 0.1$ ) übereinstimmt und dem des 5,5'-Methyläthers **5** entspricht, liegt das Gleichgewicht in allen diesen Lösungsmitteln weit auf der Diphenochinonseite. Die Anwesenheit der *o*-Chinonform läßt sich nicht nachweisen. Die deutlich geringere Extinktion in Methanol und Dimethylformamid ( $\Delta \log \epsilon -0.2$  und  $-0.3$ ) kann darauf hindeuten, doch ist **2** in Lösung recht lichtempfindlich und der experimentelle Fehler in der Extinktionsmessung deshalb relativ groß.



**4:** R = H

**5:** R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

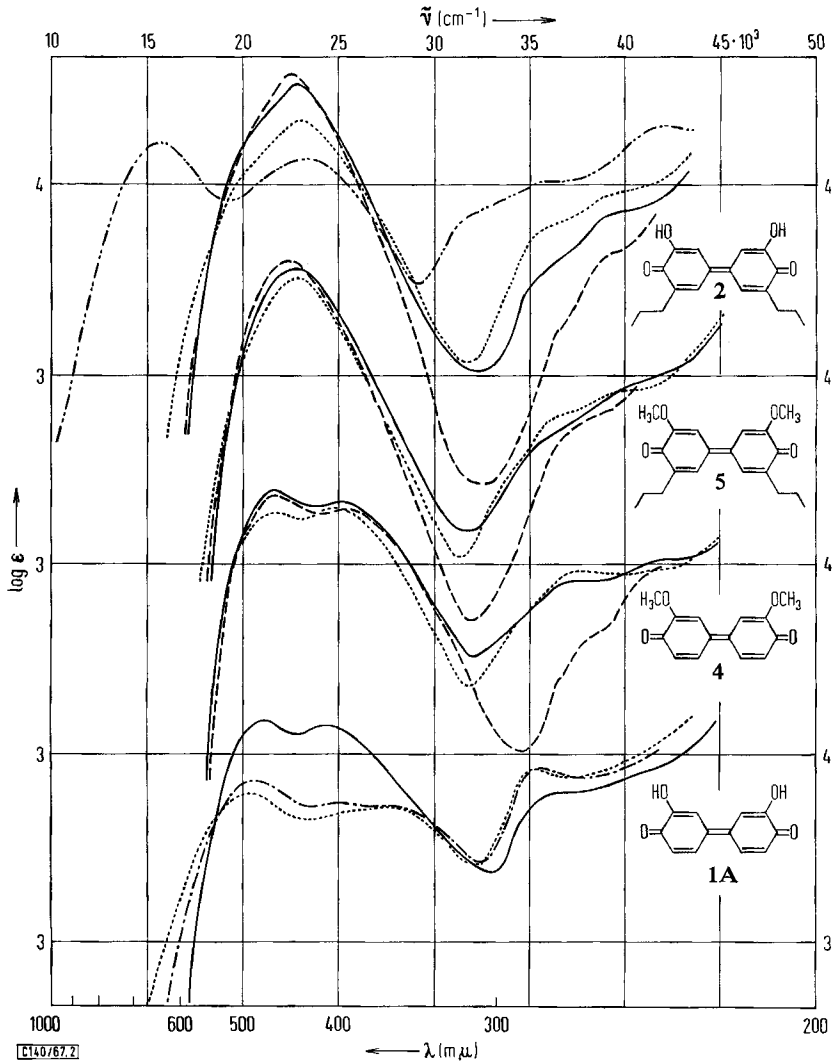


**6:** R = H

**7:** R = OCH<sub>3</sub>

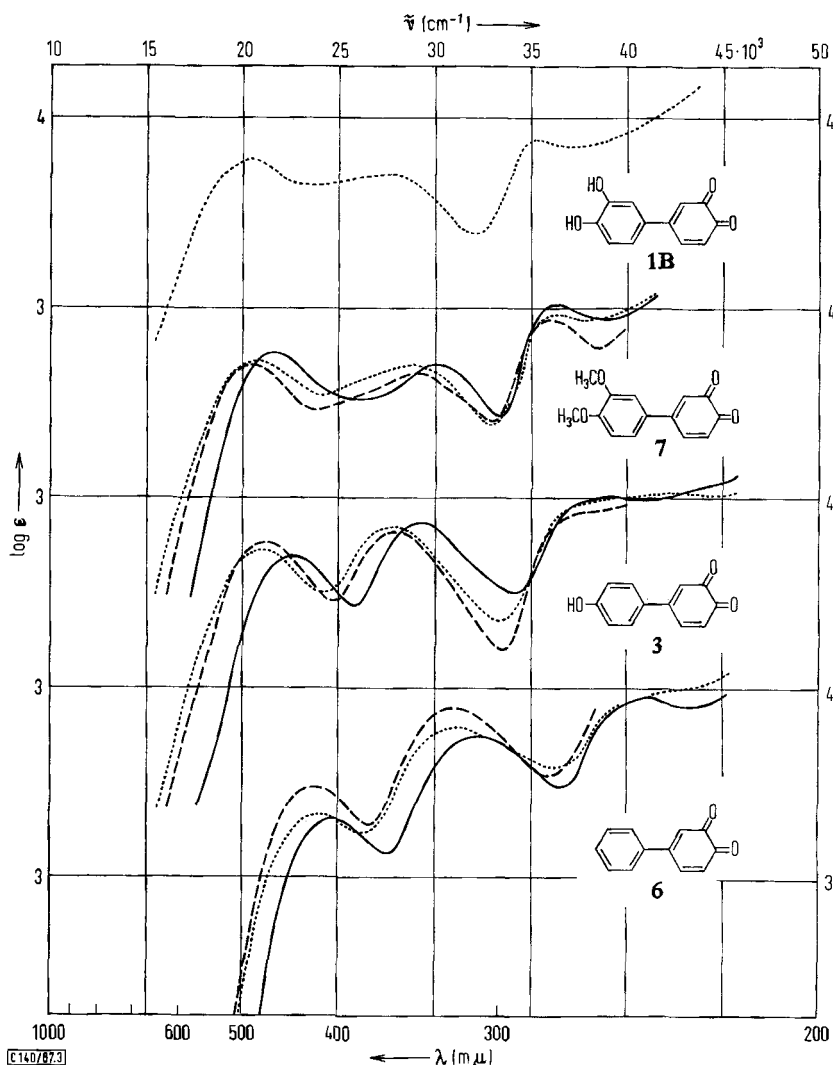
Um die Aussage aus den Elektronenspektren zu unterstützen, werden die Spektren der Chinone **4–7** herangezogen, bei denen die Diphenochinon- bzw. Phenyl-*o*-benzochinonstruktur eindeutig festgelegt ist. Der Unterschied in den Spektren geht aus Abbild. 2 und 3 sowie Tab. 2 klar hervor.

Vom Diphenochinon **1** konnten in Lösung keine IR-Spektren erhalten werden. Das Elektronenspektrum in Dioxan paßt jedoch zum Spektrum des 3,3'-Dimethyläthers **4**, in Methanol dagegen besser zu dem der *o*-Chinonmodelle **6** und **7** (Abbild. 2 und 3). Hier zeigt sich also deutlich die erwartete Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichtes; in Dioxan liegt es auf der Seite von **1 A**, in Methanol bei **1 B**. Das Spektrum in einem Gemisch aus Dioxan und Methanol läßt die Überlagerung der Spektren beider Formen erkennen.



Abbild. 2. Elektronenspektren, von oben nach unten jeweils um 1.0 log  $\epsilon$  versetzt: Diphenochinone 2, 5, 4 und 1; — — Chloroform, ——— Dioxan, ····· Methanol, - · - · Dioxan/Methanol 1:1, - - - - 0.2n methanol. KOH

Das Monohydroxy-chinon 3 zeigt im Elektronenspektrum (Tab. 2, Abbild. 3) in Chloroform, Dioxan und Methanol eindeutig das Überwiegen der Hydroxyphenyl-*o*-benzoquinonform 3 B, was durch das IR-Spektrum in Dioxan an der OH-Bande bei 3283/cm bestätigt wird. Das 4-[3.4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) absorbiert in Dioxan an der gleichen Stelle, während die Chinone mit der Hydroxygruppe neben dem Chinoncarbonyl, z. B. 2, die OH-Bande in Dioxan bei 3221/cm zeigen. Es



Abbild. 3. Elektronenspektren, von oben nach unten jeweils um  $1.0 \log \epsilon$  versetzt: Phenyl-*o*-benzoquinone **1**, **7**, **3** und **6**; — — Chloroform, ——— Dioxan, ····· Methanol

ist aber notwendig, die *o*-Chinonstruktur von **3** und dem Naphthyl-naphthochinon an besser löslichen Derivaten IR-spektroskopisch in dafür geeigneteren Lösungsmitteln als Dioxan zu überprüfen.

Auch die Carbonylvorbanden bei  $1735$  und  $1678/\text{cm}$  (KBr) im IR-Spektrum von **3** sprechen dafür, daß im Kristall ebenfalls die *o*-Chinonform **3 B** vorliegt, denn diese Banden finden sich nicht in den Spektren der Diphenochinone **1**, **2**, **4** und **5**, wohl aber und nur bei den *o*-Benzoquinonen **6** und **7** (Tab. 1), vgl. auch<sup>11)</sup>.

Tab. 2. Elektronenspektren der Chinone,  $\lambda_{\max}$  m $\mu$  (log  $\epsilon$ )

3,3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4,4') (4)	Chloroform	460 (4.38)	395 (4.31)	s 265	s 255	
	Dioxan	461	398	265	s 238	
	Methanol	463	404	264	s 240	
5,5'-Dimethoxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') (5)	Chloroform	443 (4.59)		s 270		
	Dioxan	437 (4.54)		s 270	s 245	
	Methanol	437 (4.50)		s 270	s 245	
5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') (2)	n-Hexan	433 (4.43)		s 282	s 272 s 245	
	Tetrachlorkohlenstoff	439 (4.57)		s 285		
	Benzol	443 (4.55)		—		
3,3'-Dihydroxy-diphenochinon-(4,4') (1)	Chloroform	444 (4.61)		s 275	255	
	Äther	430 (4.50)		s 280	252	
	Dioxan	438 (4.53)		s 285	s 275 s 255	
	Tetrahydrofuran	435 (4.47)		s 285	s 255	
	Dimethylformamid	440 (4.20)		s 275		
	Methanol	434 (4.32)		s 275	s 245	
	0.01 n methanol. KOH	640 (4.22)	430 (4.13)	270 (4.02)	237 (4.30)	
	Dioxan	475 (4.16)	413 (4.14)	275	(3.78)	
4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzochinon-(1.2) (3)	Dioxan/	486 (3.85)	404 (3.73)			
	Methanol (1:1)		360 (3.72)	282	(3.91)	
	Methanol	492 (3.78)	364 (3.71)	283	(3.90)	
4-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-benzochinon-(1.2) (7)	Chloroform	473 (3.76)	358 (3.83)	s 260	(3.95)	
	Dioxan	444 (3.69)	342 (3.87)	254	(4.03)	
	Methanol	477 (3.73)	358 (3.86)	s 250	235 (4.04)	
4-Phenyl-benzochinon-(1.2) (6)	Chloroform	489 (3.71)	345 (3.66)	278	(3.95)	
	Dioxan	452 (3.77)	331 (3.70)	276	(4.02)	
	Methanol	482 (3.72)	345 (3.70)	275	(3.97)	
4-Phenyl-benzochinon-(1.2) (6)	n-Hexan	394 (3.35)	303 (3.76)	240	(3.97)	
	Chloroform	422 (3.52)	322 (3.94)	—		
	Dioxan	405 (3.32)	308 (3.76)	244	(3.97)	
	Methanol	416 (3.34)	321 (3.80)	s 240	(3.99)	

s = Schulter

## Synthesen

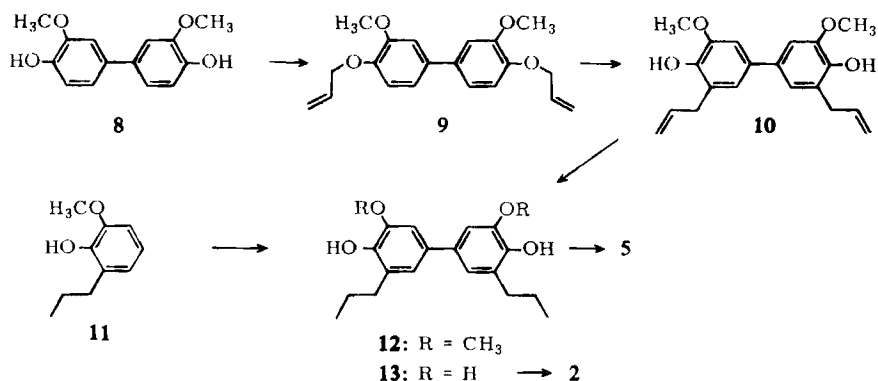
Die Biphenylverknüpfung bei der Synthese des 5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinons-(4,4') (2) läßt sich sowohl durch die Ullmann-Reaktion als auch durch Phenolxydation erreichen. Erhitzen von 4-Jod-2-methoxy-phenylacetat mit Kupferpulver ergab nach der Hydrolyse des Reaktionsproduktes „Biguajacol“ **8**, dessen Diallyläther **9** thermisch zum 3,3'-Diallyl-biphenyl **10** umgelagert wurde. Die Hydrierung von **10** lieferte das Di-n-propylderivat **12**, das auch direkt durch Oxydation des 6-Methoxy-2-n-propyl-phenols **11** zugänglich ist. Obwohl es vieler Versuche bedurfte, um dabei die Ausbeute schließlich mit Bleidioxid in Benzol auf 15% zu bringen, hat dieser Weg weniger Stufen und ist ertragreicher.

Die Oxydation von **12** zum Dimethoxy-diphenochinon **5** gelang mit Tetrachlor-o-chinon<sup>12)</sup>, Bleitetraacetat und Silberoxid. Nach der Ätherspaltung von **12** mit Pyridiniumchlorid ließ sich das Tetrahydroxy-biphenyl **13** durch Tetrachlor-o-chinon zum gewünschten Diphenochinon **2** dehydrieren.

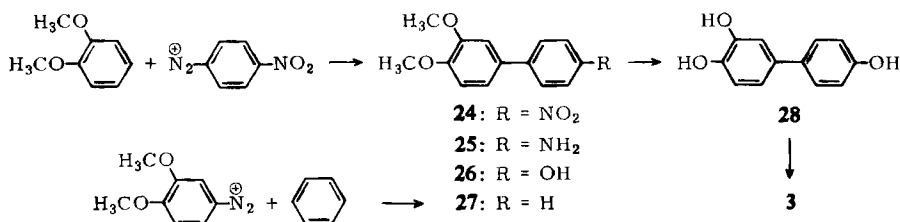
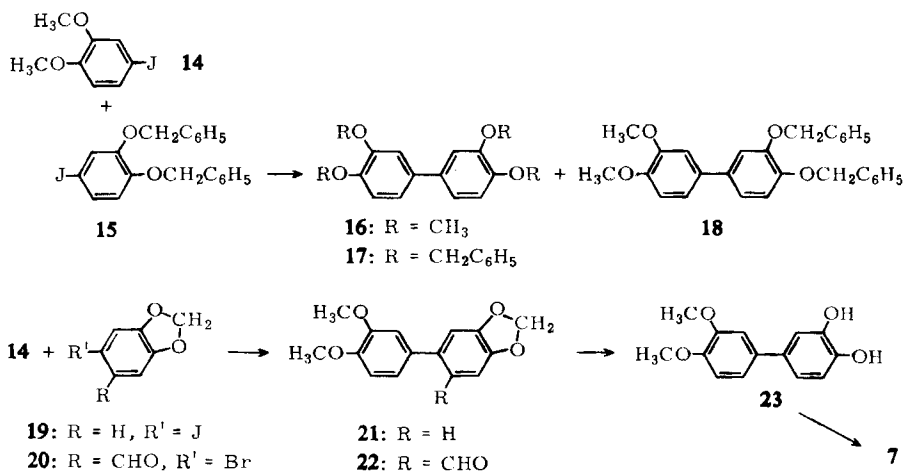
11) Die erste Vorbande bei 1735/cm wird von für o-Chinone charakteristischen Zersetzungsprodukten verursacht. *W. Otting und G. Staiger*, Chem. Ber. **88**, 828 (1955).

12) *L. Horner und W. Dürckheimer*, Z. Naturforsch. **14b**, 741 (1959).





Die Darstellung des für die Oxydation zum Dimethoxyphenyl-*o*-benzochinon **7** benötigten 3,4-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-biphenyls (**23**) gelang auf mehreren Wegen mit Hilfe der Ullmann- und Bachmann-Gomberg-Reaktion. Aus 4-Jod-veratrol (**14**)

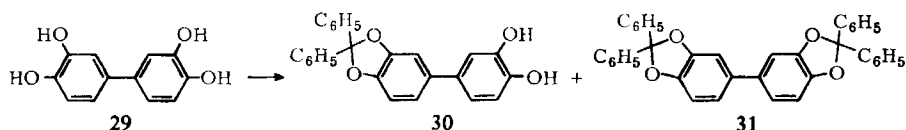


und 4-Jod-1,2-dibenzoyloxy-benzol (**15**) bildeten sich mit Kupferpulver bei 250–260° in 10 Minuten wie erwartet alle drei möglichen Biphenyle **16–18**, die durch Chromatographie getrennt wurden. Das mit 10% Ausbeute isolierte unsymmetrische Produkt **18** ließ sich zu **23** hydrieren. Die Struktur von **17** ergab sich aus dem Vergleich mit einem aus Tetrahydroxy-biphenyl **29** und Benzylchlorid erhaltenen Präparat.

Die analoge Reaktion mit 4-Jod-1.2-methylenedioxy-benzol (**19**) lieferte neben 3.4;3'.4'-Bis-methylenedioxy-biphenyl und Biveratrol (je 8%) auch das Dimethoxyphenyl-methylenedioxybenzol **21** in 7% Ausbeute. Ebenfalls zu **21** führte die Ullmann-Reaktion zwischen **14** und 6-Brom-piperonal (**20**) und anschließende Decarbonylierung des neben Biveratrol (8%) in 12% Ausbeute gewonnenen Aldehyds **22** durch Erhitzen mit Palladiumkohle auf 250–270°. Die Spaltung des Methylenäthers gelang mit 85-proz. Phosphorsäure in Gegenwart von Phloroglucin (32%).

**26**, die Vorstufe für **28** und **3**, wurde über die Bachmann-Gomberg-Reaktion von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Veratrol zu **24**, Reduktion der Nitrogruppe in **24** zu **25** und Verkochen des Diazoniumsalzes von **25** dargestellt. Einen Beweis für die angegebene Verknüpfungsstelle im Veratrol in **24** ergab die Desaminierung von **25** zu 3.4-Dimethoxy-biphenyl (**27**), das mit dem Produkt der Bachmann-Gomberg-Reaktion vom Diazoniumsalz des 4-Amino-veratrols mit Benzol übereinstimmte.

Alle Versuche, im Tetrahydroxy-biphenyl **29** zwei Hydroxygruppen eines Ringes für eine selektive Methylierung der anderen beiden zu schützen, verliefen wenig befriedigend. Mit Dichlor-diphenylmethan entstanden aus **29** unter verschiedenen Bedingungen hauptsächlich das zweifach umgesetzte Produkt **31** und Ausgangsmaterial und nur sehr geringe Mengen des empfindlichen **30**, dessen Abtrennung und Reindarstellung Schwierigkeiten bereitet.



Für die Oxydation des Brenzcatechinderivates **23** zum gesuchten *o*-Chinon **7** erwies sich folgende Variation der Willstätterschen Methode als besonders geeignet, die allgemein anwendbar ist, wenn empfindliche Verbindungen dargestellt werden sollen. Die Lösung des Ausgangsmaterials in einem wenig polaren, leicht flüchtigen Mittel, das auch das Endprodukt gut aufnimmt, wird durch eine kurze Säule filtriert, die oben und unten frisch geglühtes Natriumsulfat und in der Mitte die Zone eines Gemisches aus Sulfat und frisch bereitetem trockenem Silberoxid enthält. Abdampfen des Lösungsmittels (Aceton oder Äther bei **23** zu **7**) im Vakuum bei tiefer Temperatur lieferte die *o*-Chinone in hoher Ausbeute und Reinheit frei vom Ausgangsmaterial (Dünnschichtchromatogramm, Spektren, Analysen).

Nach Abschluß unserer Versuche erhielten wir Kenntnis von der vorstehenden Arbeit von Horner und Weber<sup>13)</sup>, die z. T. an den gleichen Substanzen zu denselben Ergebnissen kamen. Wir danken Herrn Prof. Horner für die Zusendung des Manuskriptes vor der Publikation.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik danken wir für die Unterstützung.

<sup>13)</sup> L. Horner und K.-H. Weber, Chem. Ber. **100**, 2842 (1967), vorstehend.

## Beschreibung der Versuche

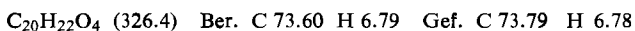
Die Schmp. wurden unter dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die UV-Spektren registrierte man mit dem Cary 14, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 421, die NMR-Spektren mit dem Varian S 60 A und TMS als internem Standard, die Massenspektren mit dem Atlas CH 4.

Zur Analyse wurden die Substanzen, wenn nicht anders angegeben, 10–20° unter dem Schmp. i. Hochvak. sublimiert. Das Kupferpulver für die Ullmann-Reaktionen wurde wie üblich mit Eisessig aktiviert. Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen.

*4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-diallyl-biphenyl (10)*: 4-Jod-2-methoxy-phenylacetat lieferte beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 250° (40 Stdn.) 3.3'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-biphenyl (56%, Schmp. 197–200°; Lit.<sup>14</sup>): 195.5–197.5°), das alkalisch zu „Biguajacol“ 8 verseift wurde (63%, Schmp. 165–167°, Lit.<sup>15</sup>): 166°).

Zu einer Lösung von 0.80 g Natrium in 50 ccm Äthanol gab man 2.50 g 8 und kochte eine Stde. unter Rückfluß, wobei das Natriumsalz von 8 teilweise ausfiel. Dann tropfte man unter Rühren 2.10 g Allylchlorid zu, kochte den Ansatz 12.5 Stdn. unter Rückfluß, verdünnte mit 50 ccm Wasser und ätherte die filtrierte Lösung siebenmal aus. Aus dem Ätherauszug erhielt man nach Waschen mit 2*n* NaOH und Wasser, nach Trocknen und Abdampfen aus dem Rückstand 0.51 g (25%) 9 als hellgelbliches Pulver vom Schmp. 94–96° (Äthanol). 0.93 g 8 wurden zurückgewonnen.

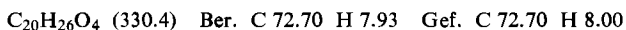
0.50 g 9 kochte man 4 Stdn. in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Rückfluß in 15 ccm Diäthylanilin, das anschließend abdestilliert wurde. Die Ätherlösung des Rückstandes wusch man mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser, zog nach Trocknen den Äther ab und erhielt durch zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol 0.24 g (47%) 10 in farblosen Kristallen mit Schmp. 118.5–120.5°.



### *4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-*n*-propyl-biphenyl (12)*

a) 229 mg 10 ergaben bei der Hydrierung in 25 ccm Äther über 43 mg PtO<sub>2</sub> nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und Sublimation 120 mg (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 119–120°.

b) *Durch Phenoloxydation*: 3.0 g Bleidioxid und 80 ccm Benzol kochte man etwa eine Stde. unter Rückfluß mit Wasserabscheider, dann gab man 2.00 g 6-Methoxy-2-*n*-propylphenol (11) zu und kochte weitere 4 Stdn., wobei sich nur noch sehr wenig Wasser abtrennte. Nach Filtrieren und Extraktion des Oxidrückstandes mit heißem Benzol chromatographierte man den roten dickflüssigen Abdampfrückstand aus dem Filtrat und den Extrakten mit Benzol an SiO<sub>2</sub>. Nach einer grünlichen Zone (0.16 g 11) folgte eine orangefarbene, deren Abdampfrückstand (0.58 g) teilweise kristallisierte. Daraus ließen sich bei 80° und 0.5 Torr noch 0.30 g 11 abtrennen. Der feste Rückstand ergab aus Cyclohexan und nach Sublimation i. Hochvak. 0.26 g (15%) farblose Kristalle, die im Schmp. 119–120° und IR-Spektrum mit dem nach a) erhaltenen 12 übereinstimmten.



IR (10<sup>-3</sup> *m*, CCl<sub>4</sub>): OH 3551/cm; (KBr): OH 3385/cm.

<sup>14</sup>) H. Booth und B. C. Saunders, J. chem. Soc. [London] 1956, 947.

<sup>15</sup>) F. Fichter und W. Dietrich, Helv. chim. Acta 7, 137 (1924).

Von anderen eingesetzten Oxydationsmitteln ergaben Salpetersäure, Kaliumeisens(III)-cyanid bei pH 7–14, Silberoxid und Sauerstoff mit Bestrahlung kein **12**, Mangandioxid 2.5%, Quecksilberoxid 6.9%, Eisen(III)-chlorid 9.6%, Chromtrioxid in Eisessig 14.9% **12**.

**6-Methoxy-2-n-propyl-phenol (11)**: *Guajacol* wurde nach l. c.<sup>16)</sup> mit *Allylchlorid* veräthert (73%) und der Äther nach *Claisen* zu *2-Methoxy-6-allyl-phenol* (74%) umgelagert, das sich zu 94% **11** hydrieren ließ: Sdp.<sub>17</sub> 124–127° (Lit.<sup>17)</sup>: Sdp.<sub>25</sub> 144–146°.

**4.5.4'.5'-Tetrahydroxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (13)**: 0.99 g **12** wurden mit 5.0 g *Pyridiniumchlorid* unter N<sub>2</sub> 5.5 Stdn. auf 200° erhitzt. Die erstarrte Schmelze nahm man in 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf, erwärmte und saugte das in farblosen Flocken anfallende Produkt ab (0.78 g, 86%); nach Sublimation 0.56 g (62%), Schmp. 185–186°.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.59 H 7.30

**5.5'-Dihydroxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4') (2)**: Eine Lösung von 200 mg **13** in 15 ccm Chloroform und 2 ccm Dioxan (schwach erwärmen) versetzte man unter Rühren mit 165 mg *Tetrachlor-o-benzochinon* in 2 ccm Chloroform. Aus der schwarzroten Lösung fielen nach einigen Sek. dunkle Kristalle aus. Nach zweimaligem Fällen mit Pentan aus Chloroform erhielt man 104 mg (52%) dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln, die nach Sintern bei 155° bei 162–165° (Zers.) schmolzen. Zur Analyse wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (300.3) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.05 H 6.78

IR (KBr): 3390, 2951, 2925, 2864, 1582, 1570, 1558, 1430, 1365, 1292, 1209, 1088, 980, 860, 787, 688/cm; (10<sup>-3</sup> m CCl<sub>4</sub>): 3400, 2965, 2934, 2875/cm.

**5.5'-Dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4') (5)**

a) 167 mg **12** und 250 mg *Tetrachlor-o-chinon* wurden in je 5 ccm Äther vereinigt. Dabei fielen 53 mg (32%) ziegelrote Kristalle aus, Schmp. 165–170° (Zers.). Zur Analyse trocknete man bei 50° i. Hochvak.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (330.4) Ber. C 72.20 H 7.93 Gef. C 73.15 H 7.36

b) 170.8 mg **12** versetzte man in 5 ccm Eisessig tropfenweise mit einer lauwarmen Lösung von 253.7 mg *Bleitetraacetat* in 3 ccm Eisessig. Die rote Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser 116.8 mg (69%) ziegelrote Kristalle aus.

c) 157 mg **12** wurden in 5 ccm Benzol mit 1.0 g geglühtem Natriumsulfat und 1.0 g *Silberoxid* 15 Min. gerührt. Nach Abdampfen des Filtrates i. Vak. hinterblieben rote, schmierige Kristalle, die mit wenig Äther gewaschen wurden: 100 mg (64%) ziegelrote Kristalle vom Schmp. 165–170° (Zers.).

**3.3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4.4') (4)**

a) 150 mg „*Biguajacol*“ **8** wurden in 30 ccm Chloroform/Benzol (3:1) und 10 ccm Äther mit 300 mg *Tetrachlor-o-chinon* in 4 ccm Äther tropfenweise versetzt. Der mit Äther und Benzol gewaschene braunrote Niederschlag wog 130 mg (87%), Schmp. 183° (Zers.), Erweichen ab 175°.

b) 198 mg **8** filterte man in Chloroform durch eine Säule, die oben und unten geglühtes Natriumsulfat und in der Mitte eine Schicht eines Gemisches aus Natriumsulfat und frisch gefälltem und getrocknetem *Silberoxid* enthielt. Es wurde bis zum farblosen Ablauf nachgewaschen. Beim Einengen der Chloroformlösung erhielt man 146 mg (74%) dunkelbraunrote Kristalle mit Schmp. 183° (Zers.), nach Erweichen ab 172°.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 2 OCH<sub>3</sub> 25.42 Gef. C 67.90 H 4.95 OCH<sub>3</sub> 24.85

<sup>16)</sup> C. D. Hurd und M. A. McNamee, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1648 (1932).

<sup>17)</sup> J. Kurosawa, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1603 (1915).

**4-Jod-1.2-dibenzyl-oxy-benzol (15):** In eine kräftig gerührte und unter Rückfluß siedende Lösung von 42.0 g *Brenzcatechin-dibenzyläther*<sup>18)</sup> in 200 ccm Äthanol trug man portionsweise 30.0 g *Jod* und 16 g Quecksilberoxid ein und kochte 10 Stdn. Die bestehende Jodfarbe verschwand nach Zugabe von 10 g aktivem Mangandioxid. Es wurde heiß abgesaugt und der Oxidrückstand erschöpfend mit Äthanol ausgewaschen. Aus der Lösung erhielt man durch Abdampfen rötliche Kristalle, deren Benzollösung mit wäßr. Thiosulfatlösung entfärbt wurde. Man erhielt 33.0 g (55%) farblose Kristalle (Methanol) mit Schmp. 65–67°.

$C_{20}H_{17}JO_2$  (416.3) Ber. C 57.70 H 4.12 J 30.49 Gef. C 57.70 H 4.05 J 30.58

**3.4-Dimethoxy-3'.4'-dibenzyl-oxy-biphenyl (18):** 8.00 g *4-Jod-veratrol (14)*, 4.20 g **15** und 15 g aktiviertes *Kupferpulver* wurden gut vermischt 10 Min. in ein auf 250–260° heißes Bad getaucht. Den braunschwarzen Benzolextrakt des Ansatzes chromatographierte man an  $SiO_2$  (Korngröße <0.08 mm) und eluierte mit Benzol Spuren Veratrol. Beim Nachwaschen mit Chloroform erhielt man zunächst 47 mg (2%) **17**, farblose Kristalle (Benzol) vom Schmp. 157–158°. Dann folgte eine Fraktion (bräunliche Kristalle), die nach erneuter Chromatographie mit Benzol an  $Al_2O_3$  1.47 g gelbliche Kristalle lieferte. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergab 413 mg (10%) **18** in farblosen Nadeln vom Schmp. 114.5–115.5°.

$C_{28}H_{16}O_4$  (426.5) Ber. C 78.85 H 6.14 Gef. C 78.85 H 6.19

Die letzte mit Chloroform eluierte Fraktion enthielt 620 mg (8%) *Biveratrol (16)*.

**3.4.3'.4'-Tetrabenzyl-oxy-biphenyl (17):** 1.00 g *3.4.3'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl* wurden mit 2.80 g *Benzylchlorid*, 1.50 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 0.20 g Kaliumjodid in 50 ccm wäßr. Methanol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Reaktionsprodukt lieferte aus Benzol/Methanol (2:1) 2.20 g (83%) farblose Kristalle mit Schmp. 157–158°, die mit der bei **18** als Nebenprodukt isolierten Verbindung im IR-Spektrum übereinstimmten.

$C_{40}H_{34}O_4$  (578.7) Ber. C 83.02 H 5.92 Gef. C 82.94 H 5.99

**3.4-Dihydroxy-3'.4'-dimethoxy-biphenyl (23)**

a) 233.5 mg **18** wurden mit 100 mg Palladiumschwarz in 20 ccm Methanol/Benzol (2:1) 2–3 Stdn. hydriert. Den Abdampfdruckstand der filtrierten Lösung sublimierte man i. Hochvak.: 127 mg (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 183–184°.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.61 H 5.75

b) 1.63 g *3.4-Dimethoxy-3'.4'-methylenedioxy-biphenyl (21)* und 4.30 g Phloroglucin wurden in 40 ccm 85-proz. *Phosphorsäure* unter Rühren 2 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Oberhalb 110° werden auch die Methoxygruppen merklich angegriffen. Nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren des Formaldehyd-Phloroglucin-Addukts wurden sowohl das Filtrat als auch der in Aceton gelöste und nach Trocknen der Lösung abgedampfte Niederschlag erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt isolierte man durch wiederholte Chromatographie an  $SiO_2$  mit Benzol/Essigester (5:1), Umkristallisieren aus Methanol/Cyclohexan und Sublimation 501 mg (32%) **23**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

**6-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-piperonal (22):** 6.50 g *6-Brom-piperonal (20)*<sup>19)</sup>, 16.00 g *4-Jod-veratrol (14)* und 25 g aktiviertes *Kupferpulver* wurden gut vermischt 2 Stdn. unter  $CO_2$  auf 230–250° erhitzt. Nach Extraktion mit Benzol und Chloroform chromatographierte man den Abdampfdruckstand des Extraktes an  $SiO_2$ . Zuerst eluierte man mit Benzol 0.67 g (8%) *Biveratrol (16)*, dann mit Chloroform eine grün fluoreszierende Zone, die 945 mg (12%) farblose Kristalle (Methanol) mit Schmp. 157–158° ergab.

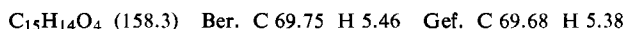
$C_{16}H_{14}O_5$  (286.3) Ber. C 67.12 H 4.93 Gef. C 67.18 H 5.14

<sup>18)</sup> D. I. Page und R. O. Clinton, J. org. Chemistry **27**, 218 (1962).

<sup>19)</sup> A. Oelker, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2593 (1891).

### 3.4-Dimethoxy-3'.4'-methylenedioxy-biphenyl (21)

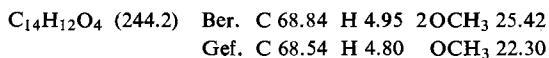
a) 29.50 g **14**, 25.50 g 4-Jod-1.2-methylenedioxy-benzol (**19**) und 32 g aktiviertes Kupferpulver erhitzte man 5 Stdn. auf 200–230°, zuletzt kurz auf 300°. Man extrahierte das Produkt mit siedendem Benzol und Aceton. Nach Abdampfen der Extrakte chromatographierte man den schwarzen, schmierigen Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol und erhielt aus dem Eluat einen Kristallbrei, der nach dem Dünnschichtchromatogramm aus 3 Hauptkomponenten bestand. Umkristallisieren aus Methanol ergab 1.23 g (8%) *Biveratrol* (**16**), Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (0.08 mm) mit Benzol lieferte zunächst 0.94 g (8%) 3.4;3'.4'-Bis-methylenedioxy-biphenyl vom Schmp. 145–146° (Lit.<sup>20)</sup>: 145–146°) und danach 1.85 g (7%) farblose Kristalle, die nach Sublimation i. Hochvak. bei 120.5–121.5° schmolzen.



b) 500 mg **22** erhitzte man mit 80 mg Palladium auf Kohle (10-proz.) eine Stde. auf 250°, dann 5 Min. auf 260–270°, wobei CO entwich und das Produkt z. T. in den Kühler sublimierte. Das Produkt lieferte nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol und Sublimation 340 mg (70%) farblose Nadeln vom Schmp. 120.5–122°, identisch mit obigem Produkt.

### 4-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-benzochinon-(1.2) (7)

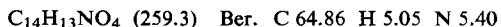
a) 121 mg **23** gab man in Aceton, wie bei der Darstellung von **4** nach b), auf eine Säule, die Natriumsulfat und 2.0 g Silberoxid enthält. Aus dem eingeeengten Eluat fielen bei Zusatz von n-Pentan braune fiederförmige Kriställchen, die nochmals umgefällt und i. Hochvak. bei 60° getrocknet wurden; 89 mg (74%), Schmp. 120–122° (Zers.).



Mol.-Gew. 246 (Massenspektrum M + 2)<sup>21)</sup>

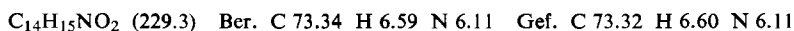
Die katalyt. Hydrierung lieferte **23** in guter Ausb. zurück.

4-Nitro-3'.4'-dimethoxy-biphenyl (**24**): Zu einer Suspension von 23.70 g trockenem 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat<sup>22)</sup> in 100 ccm Veratrol tropfte man unter kräftigem Rühren 7.90 g trockenes Pyridin, wobei sich der Ansatz erwärmte und gekühlt wurde. Nach Abklingen der anfangs heftigen N<sub>2</sub>-Entwicklung erwärmte man eine Stde. auf dem Wasserbad. Anschließend wurden 73.5 g Veratrol mit Wasserdampf abgetrieben. Als Rückstand blieb ein schwarzer Sirup zurück, der in Benzol aufgenommen wurde. Chromatographie des Extraktes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lieferte 7.38 g (29%) gelbe Nadeln vom Schmp. 132.5–133.5° (Benzol).

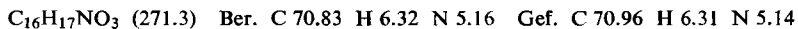


Gef. C 64.96 H 5.11 N 5.51 Mol.-Gew. 254 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

4-Amino-3'.4'-dimethoxy-biphenyl (**25**): 9.00 g **24** ergaben bei der Hydrierung in 100 ccm Äthanol und 50 ccm Äther über 100 mg PtO<sub>2</sub> nach Aufnahme von 2.5 l H<sub>2</sub> 8.00 g hellgelbliche Kristalle (Benzol/Äthanol) vom Schmp. 156–159°.



4-Acetamino-3'.4'-dimethoxy-biphenyl: Aus **25** mit Pyridin/Acetanhydrid erhielt man 82% farblose Kristalle mit Schmp. 189–190°.



<sup>20)</sup> F. Dallacker und G. Adolphsen, Liebigs Ann. Chem. **694**, 110 (1966).

<sup>21)</sup> Bei Chinonen findet man manchmal nicht das M<sup>+</sup>-Ion, sondern das des Hydrochinons; vgl. R. T. Aplin und W. T. Pike, Chem. and Ind. **1966**, 2009.

<sup>22)</sup> G. Balz und G. Schiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1189 (1927).

*4-Hydroxy-3'.4'-dimethoxy-biphenyl* (**26**): 5.70 g Sulfat von **25** diazotierte man in 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1.0 g Natriumnitrit bei 0–5°, zerstörte den Nitritüberschuß mit Sulfaminsäure und erwärmte die Lösung langsam, bei Nachlassen der N<sub>2</sub>-Entwicklung bis zum Sieden. Es fielen 3.7 g gelbliche Flocken aus, die nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Chloroform/Aceton (1:1) 3.03 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 168–169° lieferten.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> (230.3) Ber. C 73.02 H 6.13 Gef. C 73.29 H 6.16

*3.4-Dimethoxy-4'-acetoxy-biphenyl*: Aus **26** erhielt man in Acetanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure 55% farblose Kristalle vom Schmp. 115.5–116.5°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.54 H 5.92

#### *4-Phenyl-veratrol* (**27**)

a) 1.00 g Sulfat von **25** wurde wie oben diazotiert und die filtrierte Lösung mit 40 ccm unterphosphoriger Säure versetzt und 3 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle schmolzen nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Benzol und Sublimation bei 70–71° (Lit.<sup>23</sup>): 70.5°; 0.28 g (42%).

b) 10.00 g *4-Amino-veratrol* diazotierte man in 15 ccm konz. Salzsäure bei 0–5° mit 4.55 g Natriumnitrit, gab 150 ccm Benzol zu und tropfte unter heftigem Rühren 5 n NaOH bis zur alkalischen Reaktion in die Emulsion. Nach Abklingen der Stickstoffentwicklung erwärmte man noch 30 Min. auf 70° und erhielt aus der schwarzroten Benzolphase nach Waschen, Trocknen, Einengen und Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.58 g (18%) farblose Kristalle (Cyclohexan) vom Schmp. 70.5–71.5°, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

*3.4.4'-Trihydroxy-biphenyl* (**28**): 1.00 g **26** wurden mit 3.8 g Pyridiniumchlorid unter N<sub>2</sub> 5 Stdn. auf 220° erhitzt und die erkaltete Schmelze in 100 ccm 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen. Ausäthern lieferte 518 mg (59%) bräunliche Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Wasser und Sublimation farblos mit Schmp. 240–241° (Zers.) anfielen.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (202.2) Ber. C 71.28 H 4.99

Gef. C 71.33 H 4.90 Mol.-Gew. 202 (massenspektrometr.)

*4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzochinon-(1.2)* (**3**): 153 mg **28** in 5 ccm Dioxan wurden mit 271 mg Tetrachlor-*o*-chinon in 2 ccm Dioxan versetzt und die braunrote Lösung nach 30 Min. mit Pentan versetzt, wobei dunkle verfilzte Nadeln ausfielen. Nach zweimaligem Auskochen mit Benzol erhielt man 145 mg (92%) vom Schmp. 176–180° (Zers.).

*3.4;3'.4'-Bis-diphenylmethylenedioxy-biphenyl* (**31**): 2.50 g *3.4.3'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl* (**29**) und 2.40 g Diphenylchlormethan erhitzte man unter Stickstoff 15 Min. auf 200°, wobei Chlorwasserstoff entwich. Der braune, feste Rückstand hinterließ beim Auskochen mit Benzol 1.20 g **29**. Die Benzollösung chromatographierte man an SiO<sub>2</sub> mit Benzol. Der Abdampfrückstand der ersten Fraktion wurde aus Chloroform mit Benzol gefällt und i. Hochvak. bei 190 bis 200° sublimiert: 0.90 g (28%, bez. auf umgesetztes **29**) farblose Kristalle mit Schmp. 205 bis 205.5°, die im IR-Spektrum keine OH-Bande zeigten.

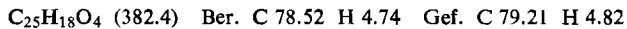
C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (546.6) Ber. C 83.50 H 4.79 Gef. C 83.38 H 4.77

Die mit Chloroform eluierte zweite Fraktion hinterließ einen schwarzvioletten Rückstand (0.32 g), der nach dem Dünnschichtchromatogramm **30** enthielt.

*3.4-Dihydroxy-3'.4'-diphenylmethylenedioxy-biphenyl* (**30**): Zu einer unter Stickstoff und unter Rückfluß siedenden Lösung von 2.20 g **29** in 10 ccm Veratrol tropfte man 2.10 g Diphenylchlormethan in 5 ccm Veratrol und kochte noch 6 Stdn. Die Chromatographie der

<sup>23</sup>) G. Allen und J. M. Bruce, J. chem. Soc. [London] 1963, 1757.

Lösung an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol ergab als 1. Frakt. 0.40 g (11 %) **31**; 2. Frakt. Veratrol; mit Chloroform eluierte man die 3. Frakt.: 2.8 g braunrote Schmierer, und mit Aceton die 4. Frakt.: 750 mg **29**. Die 3. Frakt. trennte man durch Schichtchromatographie (1.5-mm- $\text{SiO}_2$ -Platten) mit Benzol/Eisessig (9:1). Die mit diazotierter Sulfanilsäure anfärbbare Hauptzone wurde herausgekratzt und mit Essigester extrahiert. Abdampfen des Extraktes ergab schmierige Kristalle, die beim Erhitzen i. Hochvak. in Benzophenon und **29** zerfielen. Erneute Chromatographie an einer kurzen  $\text{SiO}_2$ -Säule mit Benzol und Fällern mit Cyclohexan aus dem eingeeengten Eluat und mehrstündiges Trocknen i. Hochvak. bei 40–60° ergaben wenig farblose Kristalle vom Schmp. 137–139°. IR-Spektrum siehe Tab. 1.



4-Phenyl-benzochinon-(1.2) (**6**) wurde nach l. c.<sup>24)</sup> und 3,3'-Dihydroxy-diphenochinon-(4,4') (**1**) nach l. c.<sup>25)</sup> erhalten.

<sup>24)</sup> J. M. Bruce und F. K. Sutcliffe, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4435.

<sup>25)</sup> L. Horner und K. H. Weber, Chem. Ber. **96**, 1568 (1963).