

Peter Boldt^{1a)}, Walter Michaelis^{1a)}, Helmut Lackner^{1a)} und Bernt Krebs^{1b)}

cis- und *trans*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyl-diphenochinon-(4,4')²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen und Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

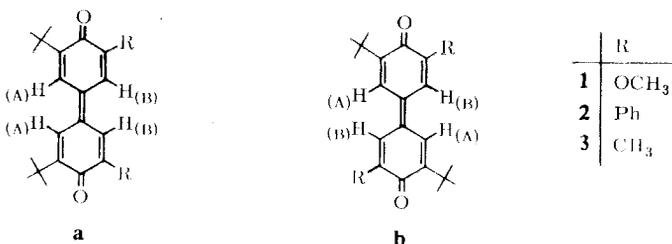
(Eingegangen am 9. September 1970)

Die beiden geometrischen Isomeren des 3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyl-diphenochinons-(4,4') (1) wurden isoliert. Die Konfigurationszuordnung gelang anhand der NMR-Spektren sowie von Einkristall-Röntgenaufnahmen. Die Freie Aktivierungsenthalpie der *cis/trans*-Isomerisierung wurde bestimmt. — *p*-Diphenochinone mit verschiedenen Substituenten in beiden Ringen, als Vergleichssubstanzen benötigt, konnten erstmals dargestellt werden.

cis- and *trans*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyldiphenochinone-(4,4')²⁾

The two geometric isomers of 3,3'-dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyldiphenochinone-(4,4') (1) were isolated. The configurational assignment was made on the basis of n.m.r. spectra and the X-ray diffraction pattern from single crystals. The free enthalpy of activation for the *cis/trans*-isomerisation was determined. — *p*-Diphenochinones with different substituents in both rings, which were needed as model compounds, could be prepared for the first time.

Bei Diphenochinonen mit zwei verschiedenen Substituenten in 3,5- und 3',5'-Stellung ist *cis/trans*-Isomerie möglich. Wie man NMR-spektroskopisch zeigen konnte^{4,5)}, liegen bei 1–3 in Lösung bei Raumtemperatur beide Isomeren vor, die sich bei tiefen Temperaturen dünnschichtchromatographisch auftrennen ließen^{5,6)}.



Um erstmals in der Diphenochinonreihe eine Konfigurationsbestimmung durchzuführen, wählten wir wegen der relativ guten Löslichkeit das 3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyl-diphenochinon-(4,4') (1). 1 ließ sich durch Chromatographie an neu-

¹⁾ a) Organisch-Chemisches Institut; ^{b)} Anorganisch-Chemisches Institut; Aufnahme und Deutung der Röntgendiagramme.

²⁾ 4. Mitteil. über Chinonsynthesen; 3. Mitteil. s. l. c.³⁾

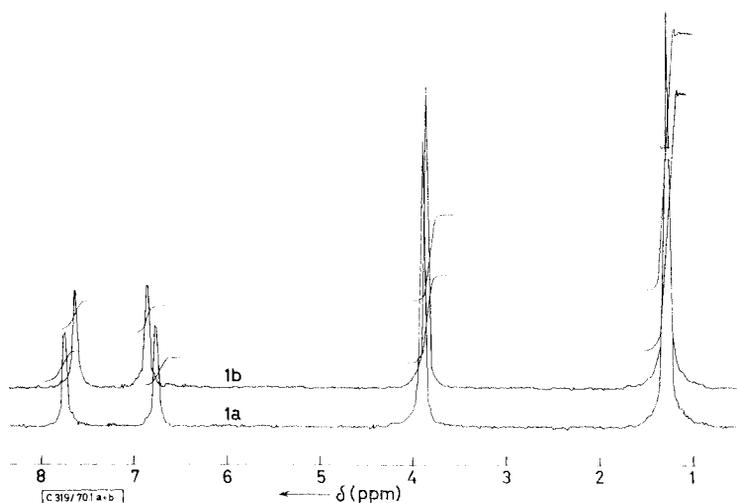
³⁾ P. Boldt, Chem. Ber. 100, 1270 (1967).

⁴⁾ F. R. Hewgill und B. S. Middleton, J. chem. Soc. [London] 1965, 2914.

⁵⁾ A. Rieker und H. Kessler, Chem. Ber. 102, 2147 (1969).

⁶⁾ W. Michaelis, Diplomarb., Univ. Göttingen 1968.

tralem Kieselgel aus Chloroform/Essigester (10 : 1) bei -15° in zwei rote kristallisierte Substanzen vom R_F -Wert 0.22 und 0.55 (Dünnschichtchromatogramm, -17° , System wie oben) auftrennen. Die schnell laufende weist im NMR-Spektrum⁷⁾ (bei -40° , Abbild. 1) zwei Singulets bei 1.38 (9) und 3.95 (3) ppm und zwei Dubletts^{7a)} bei 6.92 (1) und 7.69 (1) ppm auf, die langsam laufende zeigt Singulets bei 1.38 (9), 3.97 (3) und Dubletts^{7a)} bei 6.85 (1) und 7.81 (1) ppm (Abbild. 1). Nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur oder etwa 40 Min. bei -20° weisen beide Lösungen wieder das ursprüngliche NMR-Spektrum⁷⁾ von **1** auf [bei 35° : s 1.38 (9); s 3.91 und 3.93 (zusammen 3); d 6.83, 6.92 (zusammen 1); d 7.69, 7.80 (zusammen 1); J aller Dubletts 2.5 Hz]. Es handelt sich also um die beiden gesuchten isomeren Diphenochinone **1a** und **1b**. **1b** kristallisiert aus Lösungen des Isomeregemisches, aus Dioxan z. B. in über 95proz. Reinheit.



Abbild. 1. NMR-Spektren⁷⁾ des *cis*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenochinons-(4,4') (**1a**) und des *trans*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenochinons-(4,4') (**1b**), -40°

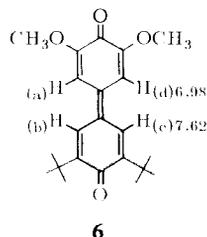
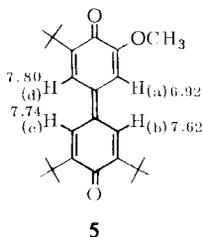
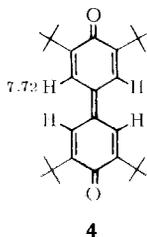
Konfigurationszuordnung

a) NMR-Spektren

Die Konfigurationszuordnung der Isomeren ließ sich NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Verbindungen **4**–**6**⁸⁾ durchführen. Die Zahlen an den Formeln der Verbindungen **4**–**6** geben die δ -Werte⁷⁾ der Chinon-Protonen an. Wie man sieht, verursacht der Ersatz einer tert.-Butylgruppe in **4** durch eine Methoxygruppe eine Veränderung der δ -Werte aller chinoiden Protonen um bestimmte, konstante Inkremente. Für das zur neu eingetretenen Methoxygruppe benachbarte chinoide Proton ($H_{(a)}$) beträgt das Inkrement im Mittel $\delta = -0.81$, für $H_{(b)}$ -0.11 , $H_{(c)}$ $+0.01$ und

⁷⁾ δ -Werte, TMS innerer Standard, in Deuteriochloroform, Varian HA 100; ^{7a)} Bei -40° war die Auflösung in der Regel für eine Aufspaltung der Dubletts zwischen 6 und 8 ppm zu gering.

⁸⁾ Zur Darstellung der Verbindungen **5** und **6** sowie zur Analyse des NMR-Spektrums von **5** s. S. 224 und 226.



$H_{(d)}$ + 0.07. Mit Hilfe dieser Inkremente errechnen sich die chemischen Verschiebungen der chinoiden Protonen von *cis*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyl-diphenochinon-(4,4') (**1a**) für $H_{(B)}$ zu 6.80 und für $H_{(A)}$ zu 7.80 ppm und von *trans*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-*tert*-butyl-diphenochinon-(4,4') (**1b**) für $H_{(B)}$ zu 6.92 und für $H_{(A)}$ zu 7.69 ppm. Demnach handelt es sich also bei der Verbindung mit dem größeren R_F -Wert (gef. 6.92, 7.69 ppm) um das *trans*-Isomere **1b** und bei dem langsamer wandernden (gef. 6.83 und 7.80 ppm) um das *cis*-Isomere **1a**.

Es wurde noch versucht, diese Zuordnung durch Messung des Nuclearen Overhauser-Effektes⁹⁾ zu sichern. Bei starkem Einstrahlen der *tert*-Butylgruppen-Frequenz nahm im Spektrum des *trans*-Isomeren **1b** die Intensität des $H_{(A)}$ -Dubletts bei 7.69 um 22%, in dem des *cis*-Isomeren **1a** die Intensität des $H_{(A)}$ -Dubletts bei 7.81 ppm dagegen nur um 11% zu. Die für die Spin-Relaxationen wesentlichen Nachbargruppen der chinoiden Protonen $H_{(A)}$ finden sich für **1a** in Verbindung **6** und für **1b** in Verbindung **4** wieder. Die den *tert*-Butylgruppen benachbarten chinoiden Protonen von **4** und **6** gaben aber bei starker Einstrahlung der Frequenzen der *tert*-Butylgruppen entgegen den Erwartungen fast gleich große Intensitätssteigerungen der NMR-Signale (**4** 14%, **6** 16%). Eine Deutung der genau reproduzierbaren Overhauser-Effekte von **1a** und **1b** im Hinblick auf die geometrische Isomerie der beiden Verbindungen war daher bisher nicht möglich.

Einstrahlung der Methoxygruppen-Frequenz in sauerstofffreie Lösungen eines Gemisches von **1a** und **1b** (35°) gab ferner eine Intensitätserhöhung der beiden Dubletts bei 6.83 und 6.92 ppm von *zusammen* 12%, während die Intensität der Protonensignale bei 7.69 und 7.80 ppm unverändert blieb.

Diese beiden Overhauser-Effekte bestätigen die oben getroffene Zuordnung der chinoiden Protonensignale. Außerdem kann man wechselseitig long range-Spin-Entkopplung zwischen den Methoxyprotonen und den bei 6.83 und 6.92 ppm absorbierenden Protonen beobachten (Bandenverschärfung), während bei Einstrahlung der *tert*-Butylgruppen-Frequenz die Signale bei 7.69 und 7.81 ppm verschärft werden. Bei Einstrahlung der $H_{(A)}$ -Frequenzen beobachtet man wie zu erwarten Spinentkopplung für die $H_{(B)}$ -Signale (*meta*-Kopplung).

b) Röntgenaufnahmen

Eine endgültige Konfigurationszuordnung war mit Hilfe von Einkristall-Weissenberg- und Precession-Röntgenaufnahmen möglich^{1b)}. Aus Dioxan erhaltene Einkristalle des Isomeren mit dem größeren R_F -Wert sind monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 10.08 \pm 0.01$, $b = 9.76 \pm 0.01$, $c = 12.40 \pm 0.01$ Å, $\beta = 124.7 \pm 0.2^\circ$, $V = 1003$ Å³ in der Raumgruppe $P2_1/c - C_{2h}^5$ (systematische Auslöschungen: $h0l$ mit

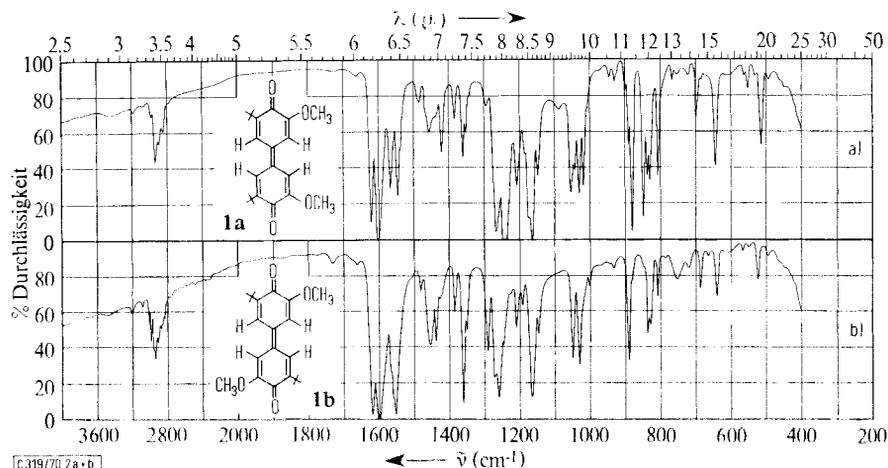
⁹⁾ F. A. Anet und A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5250 (1965).

$l = 2n + 1$, $0k0$ mit $k = 2n + 1$). Mit $Z = 2$ Molekülen/Elementarzelle ergibt sich eine röntgenographische Dichte von 1.180 g/cm^3 die gut mit der pyknometrisch gemessenen (1.185 g/cm^3 bei 20°) übereinstimmt.

Da eine statistische Fehlordnung in der Kristallstruktur wegen der Größenunterschiede der Substituenten auszuschließen ist, müssen die Moleküle wegen der Multiplizität 4 der Punktlagen ein Inversionszentrum und folglich *trans*-Konfiguration besitzen.

c) IR- und Elektronenspektren

1b sollte wegen des Symmetriezentrums weniger IR-aktive Valenzschwingungen aufweisen als **1a**. Im Einklang mit der Konfigurationszuordnung durch die NMR- und Röntgenspektren ist das IR-Spektrum des schnell laufenden Isomeren (Abbild. 2b) linienärmer als das des langsam laufenden (Abbild. 2a)¹⁰. Es fehlen vor allem starke Banden bei 1575 , 1425 , 1255 und 850 cm^{-1} . Die bei 1425 und 1255 cm^{-1} können den CH-Deformations- und Gerüstschwingungen der tert.-Butylgruppe zugeordnet werden. Im Bereich von 1255 cm^{-1} sollten außerdem die $\text{>C}-\text{O}$ -Valenzschwingungen der Äthergruppen liegen, während die Bande bei 850 cm^{-1} einer $-\text{CH}$ -wagging-Schwingung in **1a** zugehören kann.



Abbild. 2. IR-Spektrum a) des *cis*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenochinons-(4,4') (**1a**); b) des *trans*-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenochinons-(4,4') (**1b**) (Nujol/Hostafon, -10°)¹⁰

Diese Zuordnung wird durch Vergleich mit den IR-Spektren von 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl- (**4**) und 3,5,3',5'-Tetramethoxy-diphenochinon-(4,4') (**9**) gestützt, in denen diese Banden ebenfalls fehlen.

Direkte Dipolmoment-Messungen an **1a** und **1b** waren nicht möglich, da zur Vermeidung von Isomerisierung mindestens bei -10 bis -15° gemessen werden müßte. Bei diesen Tem-

¹⁰ Lösungen der beiden Isomeren geben bei -40° in Chloroform — abgesehen von geringen Unterschieden in der Aufspaltung einiger Banden und geringfügigen Bandenverschiebungen — die gleichen Spektren wie die kristallisierten Substanzen.

peraturen ist die Löslichkeit der beiden Chinone in unpolaren Lösungsmitteln zu gering. Es gelang außerdem nicht, die Chinone durch mehrtägiges Hochvak.-Trocknen bei -15° vollständig von Kristall-Lösungsmitteln zu befreien. Aus dem größeren R_F -Wert des einen Isomeren könnte man ähnlich wie bei Butatrien-Derivaten¹¹⁾ oder Azobenzol auf ein geringeres Dipolmoment schließen. Allerdings sind auch Fälle bekannt, bei denen das *cis*-Isomere den größeren R_F -Wert hat¹²⁾.

Die fast übereinstimmenden Elektronen-Spektren (s. dazu den Versuchsteil) von **1b** [λ_{\max} 439 nm (log ϵ 4.31), 293.5 (3.78) und 264.7 (3.97)] und **1a** [λ_{\max} 444.5 nm (log ϵ 4.30), 293.5 (3.82) und 264.7 (3.99)] in Methanol erlauben, wie zu erwarten, keine klare Konfigurationszuordnung. Die Unterschiede in Lage und vor allem Intensität der Absorptionsbanden einfacher Äthylene erklärt man im allgemeinen mit unterschiedlicher sterischer Hinderung in beiden Isomeren¹³⁾. Diese kann im vorliegenden Fall nur untergeordnete Bedeutung haben.

Energetik der Isomerisierung

Die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^{\ddagger}) der *cis/trans*-Isomerisierung (**1a** \rightleftharpoons **1b**) wurde NMR-spektroskopisch anhand der Methoxygruppen-Signale bestimmt. Die Koaleszenztemperatur dieser Signale beträgt $113 \pm 2^{\circ}$ (4proz. Lösung in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan; bei den Messungen zersetzte sich **1** nicht). Wie das NMR-Spektrum zeigt, liegen die beiden isomeren Diphenochinone im Gleichgewicht nicht in gleichen Mengen vor, sondern merkwürdigerweise überwiegt das *cis*-Isomere leicht. Durch sorgfältige Integration ergibt sich ein Wert von $K = [\mathbf{1b}]/[\mathbf{1a}] = 0.745 \pm 0.02$ (Tetrachloräthan, 35°)¹⁴⁾. Daraus ergibt sich für die Freie Enthalpie der Isomerisierung (**1a** \rightarrow **1b**) $\Delta G^{35^{\circ}} = 0.18 \pm 0.01$ kcal/Mol. Nach Shvo und Shanan-atidi¹⁵⁾ errechnen sich ferner die mittleren Lebensdauern der einzelnen Isomeren bei der Koaleszenztemperatur zu $\tau_{\text{cis}} = 0.3525$ sec und $\tau_{\text{trans}} = 0.2627$ sec und mit Hilfe der Eyring-schen Gleichung¹⁶⁾ ($\Delta\nu = 1.9$ Hz) die Freien Aktivierungsenthalpien der Isomerisierung bei der Koaleszenztemperatur zu $\Delta G^{\ddagger}_{\text{cis}} = 22.0 \pm 0.2$ kcal/Mol bzw. $\Delta G^{\ddagger}_{\text{trans}} = 21.8 \pm 0.2$ kcal/Mol¹⁷⁾.

Modellverbindungen

Für Vergleichszwecke wurden die Diphenochinone **5** und **6** benötigt. Bisher waren jedoch nur Diphenochinone mit paarweise gleichen Substituenten in beiden Ringen beschrieben. Lediglich Haynes, Turner und Waters¹⁸⁾ berichteten über einen Versuch zur Darstellung von 3.5-Dimethoxy-3'.5'-dimethyl-diphenochinon-(4.4') (**7**). Bei der

11) R. Kuhn und B. Schulz, Chem. Ber. **98**, 3218 (1965).

12) Z. B. beim Stilben: L. Zechmeister und W. H. McNeely, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1919 (1942).

13) E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 395, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1966.

14) K ist lösungsmittelabhängig. Für Chloroform beträgt der Wert z. B. $K = 0.72 \pm 0.02$ (35°).

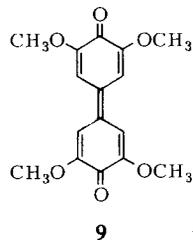
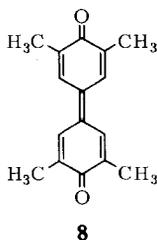
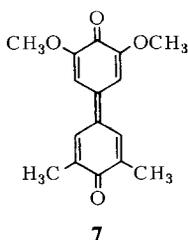
15) Y. Shvo und H. Shanan-atidi, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6689 (1969).

16) H. S. Gutowsky und H. L. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956).

17) Der Fehler wurde aus der Ungenauigkeit der Temperatur- und Frequenzmessung ($\pm 2^{\circ}$ und ± 0.3 Hz) abgeschätzt.

18) C. H. Haynes, A. K. Turner und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2823.

Oxydation eines Gemisches von 2,6-Dimethyl-phenol und 2,6-Dimethoxy-phenol mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat(III) erhielten sie jedoch nur die symmetrisch substituierten Diphenochinone **8** und **9**. Bei der Wiederholung dieses Versuches konnten wir auch chromatographisch kein **7** im Reaktionsgemisch nachweisen. Wie wir fanden, lassen sich dagēgen Diphenochinone mit verschiedenen Substituenten in beiden Ringen aus Gemischen verschiedener Phenole gewinnen, wenn man 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon¹⁹⁾ als Oxydationsmittel verwendet. **7** entstand so neben **8** und **9** mit 10% Ausbeute, wāhrend man **5** und **6** zu 21 bzw. 38% bei der Oxydation von Gemischen aus 6-Methoxy-2-tert.-butyl-phenol bzw. 2,6-Dimethoxy-phenol und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol erhielt.



Herrn Prof. *Lüttke* danken wir für die Überlassung einer Tieftemperatur-IR-Küvette und für die Diskussion der IR-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Trennung von cis- und trans-3,3'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenochinon-(4,4') (**1a** und **1b**): Man chromatographierte 250 mg rohes **14** bei -15° im Dunkeln aus Chloroform/Essigester (10:1) an einer Säule (\varnothing 6 cm, Länge 60 cm) mit neutralem Kieselgel. Beide Lösungsmittel wurden durch Filtrieren über basisches und neutrales Aluminiumoxid (Akt.-St. I) vollständig von Äthanol befreit. Die Eluate der beiden roten Zonen fing man bei -40° auf und dampfte sie bei -20° bei 2 Torr schnell zur Trockne (die Vorlage wurde dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt). Der Abdampfrückstand des Eluates der 1. Zone lieferte 80 mg rotes, kristallisiertes **1b**, der des Eluates der 2. Zone 60 mg dunkelrote Kristalle von **1a**. **1a** und **1b** schmelzen bei $245-246^{\circ}$ (unkorr., Berl-Block).

Messung des Overhauser-Effektes (NOE): Der NOE wurde mit etwa 6proz. Lösungen von **1a**, **1b**, **4**, **5** und **6** in Deuteriochloroform bei -40° mit Ameisensäure-methylester als innerem Standard gemessen. Das Methoxycarbonyl-Protonensignal wurde als Lock-Signal verwendet. Die Lösungen wurden durch 1stdg. Spülen mit Argon von Sauerstoff befreit. Mit Ausnahme von **4** und **6** wiesen sauerstoffhaltige Lösungen keinen NOE auf. Als Bezug für die Signalintensitäten bei der Messung des NOE dienten die Integrale, die bei Einstrahlung mit einer um 90 Hz höheren Frequenz (bei ca. 2.3 ppm) beobachtet wurden. Der maximale Fehler bei der Messung des NOE betrug $\pm 3\%$ (absolut).

Röntgenaufnahmen und Gewinnung der Einkristalle von 1b: Eine gesättigte, siedende Lösung von **1** in 250 ccm Dioxan engte man auf 200 ccm ein, kühlte zunächst auf 80° ab und dann langsam ($7^{\circ}/\text{Stde.}$) auf 45° . Nach 12 Stdn. bei 45° waren 100 mg **1b** auskristallisiert, das mit Chloroform (-60°) und anschließend mit Äther (-70°) gewaschen und getrocknet wurde. Das so gewonnene **1b** enthielt, wie aus dem NMR-Spektrum hervorging, weniger als 5% **1a**.

¹⁹⁾ H. D. Becker, J. org. Chemistry **30**, 982 (1965).

1b kristallisiert in roten Plättchen parallel (100). Die Kristalldaten wurden Äquator- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit Cu-K α -Strahlung und Precession-Aufnahmen parallel [010] und [100] mit Mo-K α -Strahlung entnommen. Größe des verwendeten Einkristalls: ca. 0.03 \times 0.08 \times 0.08 mm. Die Gitterkonstanten wurden durch Diffraktometermessungen verfeinert.

Elektronenspektren: Stark verdünnte Lösungen von **1a** und **1b** in Methanol, aber auch in aprotischen Lösungsmitteln, verblassen selbst bei tiefen Temperaturen ziemlich schnell. Die Extinktion einer im Dunkeln aufbewahrten $1.1 \cdot 10^{-5} m$ methanolischen Lösung von **1b** nahm z. B. innerhalb von 3 Stdn. bei -40° um 50% ab. Zur Aufnahme der Spektren wurde daher bei -40° gelöst und so schnell wie möglich bei -10° gemessen. Die auf S. 224 angegebenen Extinktionen könnten dennoch geringfügig vom wahren Wert abweichen. Im vorliegenden Falle kam es vor allem auf einen Vergleich der Spektren von **1a** und **1b** an. Beide Isomeren wurden daher unter genau gleichen Bedingungen präpariert und vermessen.

3-Methoxy-5.3'.5'-tri-tert.-butyl-diphenochinon-(4.4') (5): Eine Lösung von 361 mg (2 mMol) *6-Methoxy-2-tert.-butyl-phenol* und 412 mg (2 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* in 6 ccm absol. Methanol gab man zu einer Suspension von 908 mg (4 mMol) *2.3-Dichlor-5.6-dicyan-p-benzochinon* in 5 ccm absol. Methanol, schüttelte 15 Min., nahm den Abdampfrückstand des Reaktionsproduktes in Chloroform auf und chromatographierte das Filtrat an neutralem Kieselgel aus trockenem äthanolfreien Chloroform. Das Eluat der mittleren orangefarbenen Zone lieferte 159 mg (21%) **5**. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan rotviolette Kristalle vom Schmp. 192° . R_F -Wert: 0.30, Dünnschichtchromatogramm, neutrales Kieselgel (Merck)/trockenes Chloroform.

NMR 7): s 1.39 (27), s 3.93 (3), d 6.92 (1, $J = 2$ Hz), d 7.62 (1, $J = 3$ Hz), d 7.74 (1, $J = 3$ Hz), d 7.80 ppm (1, $J = 2$ Hz). Wie Doppelresonanzmessungen zeigten, koppeln jeweils die Protonen bei 6.92 und 7.80 miteinander. Die Umgebung von H $_{(c)}$ (s. Formel **5**) besitzt die größte Ähnlichkeit mit derjenigen der chinoiden Protonen in **4**, so daß H $_{(c)}$ die Bande bei 7.74 ppm zugeordnet werden kann.

λ_{\max} (Cyclohexan): 419.5 nm (log $\epsilon = 4.63$), 266.6 (3.96), 256.7 (3.89, Schulter) $^{20)}$.

C $_{25}$ H $_{34}$ O $_3$ (382.5) Ber. C 78.49 H 8.96 Gef. *) C 78.58 H 8.93

*) Nach Sublimation i. Hochvak. 130° .

3.5-Dimethoxy-3'.5'-di-tert.-butyl-diphenochinon-(4.4') (6): Zu einer Suspension von 908 mg (4 mMol) *2.3-Dichlor-5.6-dicyan-p-benzochinon* in absol. Äther gab man eine Lösung von 308 mg (2 mMol) *2.6-Dimethoxy-phenol* und 412 mg (2 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* in 5 ccm absol. Äther und schüttelte 15 Min. Aufarbeitung wie für **5** beschrieben lieferte 270 mg (38%) **6**. Nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff dunkelrote Kristalle vom Schmp. $240 - 242^\circ$. R_F -Wert: 0.36, Dünnschicht, neutrales Kieselgel (Merck)/Chloroform (äthanolfrei)/Essigester (20 : 1).

NMR 7): s 1.37 (9), s 3.94 (3), s 6.98 (1), s 7.62 (1) ppm. Die Verschärfung der Bande bei 6.98 ppm durch Einstrahlung bei 3.94 ppm erwies long range-Kopplung zwischen den zugehörigen Protonen und damit *o*-Stellung des chinoiden Protons bei 6.98 und der Methoxygruppe.

λ_{\max} (Methanol): 441 nm (log ϵ 4.80), 290.8 (4.05), 268.2 (4.11, Schulter) $^{20)}$.

C $_{22}$ H $_{28}$ O $_4$ (356.4) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. *) C 74.33 H 7.91

*) Bei 150° i. Hochvak. sublimiert.

$^{20)}$ Für die log ϵ -Werte gilt die gleiche Unsicherheit wie bei **1a** und **1b**.

3,5-Dimethoxy-3',5'-dimethyl-diphenochinon-(4,4') (7): Eine Lösung von 244 mg (2 mMol) 2,6-Dimethyl-phenol und 308 mg (2 mMol) 2,6-Dimethoxy-phenol in 7 ccm absol. Methanol wurde einer Suspension von 908 mg (4 mMol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon zugesetzt. Weiter wie für 5 beschrieben, jedoch Chromatographie des Reaktionsproduktes aus äthanol-freiem Chloroform/Essigester (10 : 3) an inaktivem Kieselgel (10% Wasser). Ausb. 51 mg (10%) 7. Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol rotviolette Nadeln vom Schmp. 190 bis 191°. *R_F*-Wert: 0,18, Dünnschicht, neutrales Kieselgel PF₂₅₄ (Merck), äthanol-freies Chloroform/Essigester (10 : 3).

NMR^D: s 2.17 (3), s 3.97 (3), s 6.97 (1), s 7.66 (1) ppm.

λ_{\max} (Methanol): 440 nm (log ϵ = 4.52), 264.7 (3.57, Schulter), 246.6 (3.63, Schulter)²⁰.

C₁₆H₁₆O₄ (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. *) C 70.75 H 5.93

*) Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol und 10 Stdn. i. Hochvak. bei 70°.

[319/70]