

Wolfram Schäfer, Richard Leute und Hansjörg Schlude

Über die Chemie substituierter Benzochinone, X<sup>1)</sup>

## Synthese substituierter Benzochinone-(1.4)

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 11. Mai 1971)

■  
Aus geschützten 1.2.4.5-Tetrahydroxy-<sup>2)</sup> und 1-Chlor-2.4.5-trihydroxy-benzolen sind über Aryllithiumverbindungen als Zwischenstufen und deren Reaktion mit Carbonylverbindungen substituierte Benzole und Hydrochinone (CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>OH, CH(OR)<sub>2</sub>, CH=CHCOCH<sub>3</sub>) zugänglich, die zu Chinonen oxidiert werden.

### The Chemistry of Substituted Benzoquinones, X<sup>1)</sup>

#### Synthesis of Substituted 1.4-Benzoquinones

Metalation of protected 1.2.4.5-tetrahydroxy-<sup>2)</sup> and 1-chloro-2.4.5-trihydroxybenzenes followed by treatment of the intermediate aryllithium compounds with carbonyl derivatives results in the formation of substituted benzenes and hydroquinones (CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>OH, CH(OR)<sub>2</sub>, CH=CHCOCH<sub>3</sub>), which are oxidized to quinones.

■  
In einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> beschrieben wir die Darstellung von 2.5-Dimethoxy-3-acetylbenzochinon-(1.4) (**5a**<sub>24</sub>). Dabei wurde 2.5-Dimethoxy-hydrochinon-bis-tetrahydropyranyl-äther (**2a**<sub>2</sub>) durch Metallierung, Carboxylierung und Hydrolyse in die 2.5-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-benzoesäure (**4a**<sub>21</sub>) übergeführt. Aus der Carboxylgruppe konnte nach Benzylierung der phenolischen Hydroxylgruppen über das Säurechlorid→Diazoketon→Phosphazin→Hydrazin<sup>4)</sup> die Acetylgruppe aufgebaut werden.

Dieses Verfahren zur Darstellung substituierter Benzochinone kann vereinfacht und verallgemeinert werden. Wir berichten hier über präparative Erfahrungen bei der Einführung von Substituenten in tetrasubstituierte Benzole und der Gewinnung substituierter Chinone, die wir in den letzten Jahren als Zwischenprodukte für die Synthese von Aminochinonen und Phenoxazonen dargestellt haben.

Substituierte Hydrochinone **1** werden zu **2** veräthert. Aus den geschützten Tetrahydroxy- oder Monochlortrihydroxybenzolen entstehen durch Metallierung Mono- oder Dilithiumverbindungen, mit deren Hilfe neue Substituenten zu Benzolderivaten **3** eingeführt werden können. Die Hydrolyse nach der Substituenteneinführung kann

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: W. Schäfer und A. Aguado, *Angew. Chem.*, im Druck (1971).

<sup>2)</sup> Als übergeordneter Begriff für Hydroxy-, Methoxy-, Phenoxy- und Tetrahydropyranyloxy-wird im folgenden „Oxy“ verwendet.

<sup>3)</sup> W. Schäfer und R. Leute, *Chem. Ber.* **99**, 1632 (1966).

<sup>4)</sup> H. J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, *Chem. Ber.* **92**, 1345 (1959).



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>3e<sub>2</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>3e<sub>3</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>3e<sub>4</sub></b>	CHO	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>3f<sub>1</sub></b>	CHO	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	THP
<b>3f<sub>2</sub></b>	CH=CHCOCH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	THP
<b>3g<sub>1</sub></b>	CHO	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	THP
<b>4a<sub>21</sub></b>	CO <sub>2</sub> H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>22</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>23</sub></b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>24</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>25</sub></b>	CHO	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>26</sub></b>	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>27</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>28</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4a<sub>29</sub></b>	CHO	CHO	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>4b<sub>21</sub></b>	CO <sub>2</sub> H	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	
<b>4b<sub>22</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	
<b>4b<sub>23</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	
<b>4b<sub>24</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	OCH <sub>3</sub>	
<b>4f<sub>11</sub></b>	CO <sub>2</sub> H	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>4f<sub>12</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>4f<sub>13</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>4f<sub>14</sub></b>	CH=CHCOCH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>4f<sub>15</sub></b>	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>4f<sub>16</sub></b>	CH <sub>2</sub> OH	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>5a<sub>22</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>5a<sub>23</sub></b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>5a<sub>24</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>5a<sub>27</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>5a<sub>28</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>5b<sub>22</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	
<b>5b<sub>23</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	
<b>5f<sub>12</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>5f<sub>13</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>5f<sub>14</sub></b>	CH=CHCOCH <sub>3</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>5f<sub>15</sub></b>	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>5f<sub>16</sub></b>	CH <sub>2</sub> OH	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>5g</b>	CHO	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

### Verätherung (1→2)

Die Darstellung der Methyläther vom Typ **2** ist bekannt<sup>6)</sup>, diejenige der Tetrahydropranyläther folgt der früher gegebenen Vorschrift<sup>3)</sup>; die substituierten Hydrochinone reagieren mit Dihydropyran unter der Katalyse von wasserhaltiger *p*-Toluolsulfonsäure glatt zu den entsprechenden Bis-tetrahydropranyl-(2)-äthern.

<sup>6)</sup> A. Oliviero und G. Castelfranchi, Gazz. chim. ital. **80**, 276 (1950).

Die Katalyse mit Salzsäure hat sich nicht bewährt<sup>7)</sup>; dabei polymerisiert Dihydropyran zum Teil, und Isolierung sowie Reinigung der Reaktionsprodukte gelingen dann nur unter erheblicher Minderung der Ausbeute. Di-tert.-butyläther des 2.5-Dimethoxy-hydrochinons konnten nicht dargestellt werden: Mit Isobutylen unter heterogener Katalyse mit H-Ionen-austauschern<sup>8)</sup>, mit Orthophosphorsäure/Bortrifluoridätherat<sup>9)</sup> und bei dem Versuch, das Isobutylen in situ unter Eisen(III)-chlorid-Katalyse in Reaktion zu bringen<sup>10)</sup>, gelang keine Umsetzung. Die nucleophile Substitution des Broms im 2.5-Dibrom-hydrochinondimethyläther mit Kalium-tert.-butylat<sup>11)</sup> führte ebenfalls nicht zum 2.5-Di-tert.-butyl-hydrochinondimethyläther.

### Metallierung der Tetraoxy- und Chlortrioxybenzole (2) und Einführung von Substituenten (2 → 3, 2 → 4)

Die einfache und doppelte Metallierung der Tetraoxy-<sup>2)</sup> bzw. Chlortrioxybenzole<sup>2)</sup> (**2a**<sub>1</sub>–**2b**<sub>2</sub>) gelingt mit Butyllithium<sup>12)</sup> in absolut. Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bzw. bei –70°. Auf den verminderten Metallierungsgrad beim Arbeiten in Äther und die Möglichkeit der Entstehung von Produktgemischen bei der Monometallierung von Chlortrioxybenzolen wurde bereits früher hingewiesen<sup>3)</sup>. Die Dibrom-tetraoxybenzole (**2c**<sub>1</sub>–**2d**<sub>1</sub>) liefern nach stöchiometrischem Halogen-Metallaustausch mit Phenyllithium in Äther und nachfolgender Hydrolyse substituierte Monobromverbindungen (**2e**–**2g**), die einem nochmaligen Halogen-Metallaustausch zugänglich sind. Mit Phenyllithium in Äther erfolgt keine Dimetallierung der Monobromverbindungen<sup>12,13)</sup>.

Die Mono- bzw. Dilithiumverbindungen von **2** reagieren mit Carbonylverbindungen in bekannter Weise unter Einführung von Substituenten zu Benzolderivaten **3** und nach Hydrolyse der Tetrahydropyranylester unmittelbar zu den Hydrochinonen **4**: Mit Kohlendioxid entstehen Carbonsäuren<sup>14,15)</sup>, mit Chlorameisensäureester Carbonsäureester, die jedoch in höherer Ausbeute aus den Carbonsäuren durch Veresterung gewonnen werden. Die bei der Umsetzung mit Dimethylformamid<sup>16)</sup> gebildeten Aldehyde **3f**<sub>1</sub> und **3g**<sub>1</sub> lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid in hoher Ausbeute zu substituierten Benzylalkoholen reduzieren oder durch Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphin-acetylmethylen<sup>17)</sup> in [γ-Oxo-butenyl]-benzole überführen.

Bei der Reaktion mit Acetanhydrid entspricht die Ausbeute an substituiertem Acetophenon nicht dem Metallierungsgrad: Man beobachtet eine Konkurrenzreaktion zwischen dem nucleophilen Angriff der Aryllithiumverbindung an der Carbonylgruppe des Acetanhydrids, die zur Substitution des Aromaten führt, und der Wasser-

<sup>7)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/3, S. 203 ff., Verlag Thieme, Stuttgart 1965.

<sup>8)</sup> *Farbenfabriken Bayer AG.* (Erf. *W. Hahn* und *R. Stroh*), Belg. Pat. 612388, C. A. **57**, P 16403<sup>b</sup> (1962).

<sup>9)</sup> *H. C. Beyermann* und *G. J. Heiszwolf*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 203 (1965).

<sup>10)</sup> *A. Gurewitsch*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **32**, 2424 (1899).

<sup>11)</sup> *D. J. Cram*, *Chem. Engng.* **41**, 92 (1963).

<sup>12)</sup> *H. Gilman* und *B. Gay*, *J. org. Chemistry* **22**, 474 (1957).

<sup>13)</sup> *E. Parham* und *E. L. Anderson*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 4187 (1948).

<sup>14)</sup> *H. Gilman* und *R. V. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1415 (1934); **57**, 1121 (1935).

<sup>15)</sup> *H. Gilman*, *Org. Reactions*, Vol. VIII, p. 258 ff.

<sup>16)</sup> *G. Wittig*, *Angew. Chem.* **53**, 243 (1940).

<sup>17)</sup> *F. Ramirez* und *S. Dershowitz*, *J. org. Chemistry* **22**, 41 (1957).

stoffabstraktion von der Acetylgruppe, die unter Reprotonierung Ausgangsmaterial liefert. Setzt man **2a<sub>2</sub>** nach der Monometallierung in absol. Tetrahydrofuran mit Hexadeuteroacetanhydrid um, so besteht das zurückisolierte Ausgangsmaterial nach der massenspektroskopischen Analyse zu 94% aus Monodeuterodimethoxyhydrochinon-bis-tetrahydropyranyläther. Die bei der Einführung der Acetylgruppe entstehenden Produktgemische können durch Kristallisation oder nach chemischer Modifizierung (s. Ätherspaltung) getrennt werden.

### Ätherspaltung (**3** → **4**)

Die Tetrahydropyranyläther gehen unter der Einwirkung von verdünnter Salzsäure in die Hydrochinone **4** über; diese sind stabile, gut kristallisierbare, auch chromatographierbare Verbindungen.

Bei 2.3.5.6-Tetramethoxy-benzoesäureestern (z. B. **3a<sub>12</sub>**) und beim 2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3a<sub>13</sub>**) und -benzophenon (**3a<sub>15</sub>**) ist selektiv eine zur Carbonylgruppe *ortho*-ständige Methoxylgruppe mit Bortrifluorid-Ätherat in Eisessig spaltbar<sup>18,19</sup>. Diese Reaktion kann z. B. zur Trennung von Tetramethoxybenzol und Tetramethoxyacetophenon herangezogen werden: man unterwirft das bei der Metallierung und Acetylgruppeneinführung entstehende Gemisch der beiden Substanzen der Ätherspaltung, trennt die *o*-Hydroxyacetophenonverbindung mit Alkali vom neutralen Tetramethoxybenzol ab und methyliert gegebenenfalls anschließend wieder.

Die Ätherspaltung der Dimethoxy-diphenoxybenzole (**3e**) gelingt nur unter den Bedingungen der elektrophilen Substitution. Die Spaltung führt deshalb im allgemeinen zu schwer trennbaren Produktgemischen. Über die Schwierigkeiten bei der Spaltung von 2-Chlor-2.5.6-trimethoxy-acetophenon (**3b<sub>12</sub>**) wurde bereits berichtet<sup>3</sup>.

### Oxydation

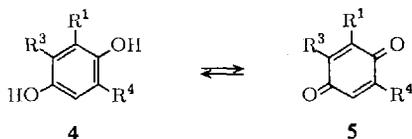
Die Redoxpotentiale der substituierten Hydrochinone **4** liegen niedriger als die des unsubstituierten Hydrochinons: in Tab. 1 sind die polarographisch bestimmten Redoxpotentiale einiger Hydrochinone zusammengefaßt. Durch die Einführung einer Acetylgruppe in das unsubstituierte Hydrochinon wird das Redoxpotential von 750 mV auf 1600 mV erhöht. Die Einführung von zwei Methoxylgruppen zum 2.5-Dimethoxy-3-acetyl-hydrochinon (**4a<sub>24</sub>**) senkt das Potential (bezogen auf Acetylhydrochinon) um 2350 mV. Analog verhalten sich die Mono- bzw. Dimethoxy-dihydroxybenzoesäureester. Bemerkenswert ist der deutliche Anstieg des Potentials beim Übergang von der Acetyl- (**4a<sub>24</sub>**) zur  $\gamma$ -Oxobutenyl-Verbindung (**4f<sub>14</sub>**).

Entsprechend dem niedrigen Redoxpotential gelingt die Oxydation der substituierten Hydrochinone glatt mit Silbercarbonat/Magnesiumsulfat in absol. Benzol. Aldehydhydrochinone können nach diesem Verfahren nicht oxydiert werden, da dann schwerlösliche, silberhaltige Produkte ausfallen, aus denen kein Aldehydchinon isoliert werden kann. Das 2.5-Diphenoxy-3-formyl-benzochinon-(1.4) (**5g**) konnte jedoch in 80proz. Ausbeute aus seinem Acetal durch Umacetalisierung mit Chloral gewonnen werden. In Methanol wird das Acetal schnell zurückgebildet.

<sup>18</sup>) W. Schäfer und B. Franck, Chem. Ber. **99**, 160 (1966).

<sup>19</sup>) F. M. Dean, J. Goodschild, L. E. Houghton, J. A. Martin, R. B. Morton, B. Parton, A. W. Price und N. Somvichien, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4153.

Tab. 1. Redoxpotentiale substituierter Hydrochinone (bezogen auf Hydrochinon, Konz.  $1 \cdot 10^{-3} m$ , Phosphatpuffer pH 7/Methanol 1:1, 25°)



	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	mV
	H	H	H	750
	COCH <sub>3</sub>	H	H	1600
	COCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	440
<b>4a<sub>24</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-750
	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	1640
<b>4a<sub>22</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-720
<b>4a<sub>25</sub></b>	CHO	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-480
<b>4f<sub>14</sub></b>	CH=CHCOCH <sub>3</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-50

Die Chinone sind in festem Zustand mäßig stabile Verbindungen; sie sind außerordentlich reaktionsfähig gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern. Über ihre Umsetzung mit Aminen zu Aminochinonen und mit *o*-Aminophenolen zu Phenoxazonen berichten die folgenden Mitteilungen.

Herrn Prof. Dr. A. Butenandt und Herrn Prof. Dr. H. Dannenberg danken wir herzlich für die Förderung der Arbeit, Fräulein I. Geyer für geschickte experimentelle Mitarbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Mikroanalysen wurden ausgeführt in den Mikroanalytischen Laboratorien I. Beetz, Kronach, und A. Bernhardt, Elbach.

**1.4-Dibrom-2.5-dihydroxy-3.6-diphenoxy-benzol (1c):** 700 g 2.5-Dibrom-3.6-diphenoxy-benzochinon-(1.4) werden mit 120 g Aluminiumisopropylat in 3 l absol. Isopropylalkohol nach Meerwein-Ponndorf bei einem Kolonnenrücklaufverhältnis von 5:1 reduziert, bis kein Aceton mehr abdestilliert. Zum Nachweis des Acetons versetzte man 1 ccm des Destillats mit wenig 2.5-Dimethoxy-benzochinon und einigen Tropfen *n* NaOH: nur bei Anwesenheit von Aceton beobachtet man eine Blaufärbung<sup>20)</sup>. Nach Abschluß der Reaktion destilliert man i. Vak. 1 l Isopropylalkohol ab, fügt zum Ansatz 3 l Wasser zu, säuert mit ca. 50 ccm konz. Salzsäure an, saugt den Niederschlag ab, wäscht neutral und trocknet: 620 g Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Hexan mit Tierkohle erhält man blaß-rosa Nadeln vom Schmp. 233--235°.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (452.1) Ber. C 47.81 H 2.68 Br 35.36 Gef. C 47.91 H 2.75 Br 35.66

**1.4-Dibrom-2.5-dihydroxy-3.6-dimethoxy-benzol (1d):** Nach dem gleichen Verfahren, 81% Ausb., Zers.-P. 212° (aus Xylol)<sup>21)</sup>.

Eine Übersicht über die dargestellten Vertreter 2--4 bietet die Tab. 2.

<sup>20)</sup> W. Schäfer und H. Schlude, unveröffentlicht.

<sup>21)</sup> O. Diels und R. Kassebart, Liebigs Ann. Chem. 530, 61 (1937).

Tab. 2. Substituierte Hydrochinonäther (2), (3) und Hydrochinone (4)

Verbindung	Nr.	Schmp.	% Ausb.	Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	Hal
<i>-benzol</i>								
1-Chlor-4-methoxy-2,5-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-	2b <sub>2</sub>	78°	72	analog l. c. <sup>1)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>5</sub> (342,8)	Ber. 59.56 Gef. 59.27	6.76 6.73	10.34 9.51
1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-diphenoxy-	2c <sub>1</sub>	218--222°	69	analog l. c. <sup>3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (480,2)	Ber. 50.03 Gef. 50.04	3.36 3.38	33.29 33.50
1,4-Dibrom-2,5-diphenoxy-3,6-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-	2c <sub>2</sub>	157°	74	analog l. c. <sup>1)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (620,3)	Ber. 54.21 Gef. 54.50	4.55 4.67	25.76 24.19
1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-	2d <sub>1</sub>	152°	39	analog l. c. <sup>1)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (496,2)	Ber. 43.57 Gef. 43.39	4.87 4.53	32.31 30.90
1-Brom-2,5-dimethoxy-3,6-diphenoxy-	2e	103°	69	A	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BrO <sub>4</sub> (401,3)	Ber. 59.86 Gef. 59.91	4.27 4.23	19.92 20.14
1-Brom-2,5-diphenoxy-3,6-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-	2f	93--95°	45	A	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> BrO <sub>6</sub> (541,5)	Ber. 62.11 Gef. 62.27	5.40 5.26	14.76 14.79
1-Brom-2,5-dimethoxy-3,6-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-	2g	88°	43	A	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> BrO <sub>5</sub> (417,3)	Ber. 51.80 Gef. 51.65	6.04 6.20	19.15 19.56
<i>-hydrochinonäthyläther</i>								
2,5-Dimethoxy-3-carboxy-	3a <sub>11</sub>	144°	78	analog l. c. <sup>3)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (242,2)	Ber. 54.54 Gef. 54.53	5.83 5.72	
2,5-Dimethoxy-3-acetyl-	3a <sub>13</sub>	68°	64	B/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (240,2)	Ber. 59.99 Gef. 60.11	6.71 6.68	
2,5-Dimethoxy-3-formyl-	3a <sub>14</sub>		62	B/DMF	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (226,2)	Ber. 58.40 Gef. 58.46	6.34 6.21	
2,5-Dimethoxy-3-benzoyl-	3a <sub>15</sub>	94°	88	B/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - COCl	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (302,3)	Ber. 67.54 Gef. 67.65	6.00 6.06	
2-Hydroxy-5,6-dimethoxy-3-acetyl-	3a <sub>16</sub>	Ö(a)	85 b)	B/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (256,3)	Ber. 56.24 Gef. 55.96	6.29 6.21	
2-Chlor-5-methoxy-3-carboxy-	3b <sub>11</sub>	152°	85	analog l. c. <sup>2)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>5</sub> (246,7)	Ber. 48.70 Gef. 48.74	4.49 4.50	14.38 14.18
2-Chlor-5-methoxy-3-acetyl	3b <sub>12</sub>	73°	68	B/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub> (244,7)	Ber. 54.00 Gef. 54.19	5.36 5.39	14.29 14.24
2,5-Diphenoxy-3-carboxy-	3e <sub>1</sub>	182°	80	analog l. c. <sup>13)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> (366,4)	Ber. 68.84 Gef. 68.65	4.95 5.26	
2,5-Diphenoxy-3-methoxy-carbonyl-	3e <sub>2</sub>	93°	50	B/ClCO- OCH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> (380,4)	Ber. 69.46 Gef. 69.70	5.25 5.13	
2,5-Diphenoxy-3-acetyl-	3e <sub>3</sub>	124°	50	B/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> (364,4)	Ber. 72.51 Gef. 72.68	5.53 5.44	
2,5-Diphenoxy-3-formyl-	3e <sub>4</sub>	139°	60	B/DMF	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (350,4)	Ber. 71.99 Gef. 72.08	5.18 5.19	
<i>-hydrochinon-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-äther]</i>								
2,5-Diphenoxy-3-formyl-	3f <sub>1</sub>	91°	65		C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub> (490,6)	Ber. 71.00 Gef. 70.97	6.16 6.19	
2,5-Diphenoxy-3-[γ-oxo-butenyl]-	3f <sub>2</sub>	131°	78		C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub> (530,4)	Ber. 72.47 Gef. 72.48	6.46 6.54	
2,5-Dimethoxy-3-formyl-	3g <sub>1</sub>	63°	74		C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub> (366,4)	Ber. 62.28 Gef. 62.26	7.15 7.35	
<i>-hydrochinon</i>								
2,5-Dimethoxy-3-carboxy-	4a <sub>21</sub>	184--186° (Zers.)	86	analog l. c. <sup>13)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (214,2)	Ber. 50.47 Gef. 50.64	4.71 4.67	
2,5-Dimethoxy-3-methoxy-carbonyl-	4a <sub>22</sub>	89°	87	4a <sub>21</sub> + CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (228,3)	Ber. 52.63 Gef. 52.72	5.30 5.43	
2,5-Dimethoxy-3-äthoxy-carbonyl-	4a <sub>23</sub>	93°	94	4a <sub>21</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (242,2)	Ber. 54.54 Gef. 54.79	5.83 5.88	
2,5-Dimethoxy-3-acetyl-	4a <sub>24</sub>	94°	82	C	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> (212,2)	Ber. 56.60 Gef. 56.70	5.70 5.45	
2,5-Dimethoxy-3-formyl-	4a <sub>25</sub>	108°	49	C	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (198,2)	Ber. 54.54 Gef. 54.62	5.05 4.93	
2,5-Dimethoxy-3,6-dicarboxy-	4a <sub>26</sub>	223--225° (Zers.)	c)	c)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (258,2)	Ber. 46.34 Gef. 46.46	3.89 4.08	
2,5-Dimethoxy-3,6-bis-methoxy-carbonyl-	4a <sub>27</sub>	174°	c)	c)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> (286,2)	Ber. 50.35 Gef. 50.54	4.93 4.92	
2,5-Dimethoxy-3,6-diformyl-	4a <sub>29</sub>	205°	c)	c)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (226,2)	Ber. 53.10 Gef. 53.29	4.46 4.52	
2-Chlor-5-methoxy-3-carboxy-	4b <sub>21</sub>	176--178° (Zers.)	71	analog 4a <sub>21</sub> <sup>d)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>5</sub> (218,6)	Ber. 43.96 Gef. 44.37	3.23 3.49	16.22 16.06

## Fortsetzung Tabelle 2

Verbindung	Nr.	Schmp.	% Ausb.	Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	Hal
2-Chlor-5-methoxy-3-methoxycarbonyl-	4b <sub>22</sub>	99°	72	4b <sub>21</sub> + CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>5</sub> (232.6)	Ber. 46.47 Gef. 46.82	3.90 3.89	15.24 15.00
2-Chlor-5-methoxy-3-acetyl-	4b <sub>23</sub>	100°	56	analog 4a <sub>24</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>4</sub> (216.6)	Ber. 49.90 Gef. 50.01	4.19 4.27	16.37 16.30
2-Chlor-5-methoxy-3.6-bis-methoxycarbonyl-	4b <sub>24</sub>	106°	0	0	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>7</sub> (290.7)	Ber. 45.45 Gef. 45.77	3.81 3.95	
2.5-Diphenoxy-3-carboxy-	4f <sub>11</sub>	161° (Zers.)	79	analog Lit. <sup>13)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (338.3)	Ber. 67.45 Gef. 67.42	4.17 4.15	
2.5-Diphenoxy-3-methoxy-carbonyl-	4f <sub>12</sub>	110°	83	4f <sub>11</sub> + CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (352.3)	Ber. 68.18 Gef. 68.22	4.58 4.68	
2.5-Diphenoxy-3-[γ-oxo-butenyl]-	4f <sub>14</sub>	144°	84		C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (362.4)	Ber. 72.92 Gef. 72.74	5.01 4.84	

a)  $n_D = 1.5448$ .

b) Unter Einrechnung des zurückisolierten Ausgangsmaterials.

c) Nebenprodukte bei Herst. von 4a<sub>21</sub>–4a<sub>25</sub>.

d) Metallierung bei –70°.

Methode A: Halogen-Metallaustausch (2c<sub>1</sub> → 2e, 2c<sub>2</sub> → 2f, 2d<sub>1</sub> → 2g)

Die Suspension von 0.3 Mol der *Dibrombenzole* in 3 l absol. Äther wird mit 300 ccm einer 1.1 n Lösung von *Phenyllithium* in Äther (0.31 Mol) versetzt, 30 Min. gerührt und weitere 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Man hydrolysiert durch Zutropfen von 40 ccm Wasser, rührt dann 1 Stde. mit 100 g Natriumsulfat, saugt durch eine Fritte und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Nach Trocknen i. Hochvak. filtriert man mit Benzol über 500 g Aluminiumoxid (basisch, Akt.-St. I) und kristallisiert nach Entfernen des Lösungsmittels mit Tierkohle aus Hexan um.

## Methode B: Metallierung und Einführung von Substituenten zu substituierten

Hydrochinondimethyläthern 3a<sub>11</sub>–3e<sub>4</sub>

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Gaszuführung werden 10 mMol *Tetraoxybenzol*<sup>2)</sup> bzw. *Monochlor-trioxybenzol*<sup>2)</sup> in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff bei Raumtemp. mit 10.1 mMol *Butyllithium* in Äther metalliert und 10 Min. nachgerührt. Man tropft die Lösung der Lithiumverbindung bei Raumtemp. unter Rühren in die Lösung von jeweils 20–100 mMol der *Carbonylverbindung* (*Acetanhydrid*, *Dimethylformamid*, *Chlorameisensäure-methylester*, *Benzoylchlorid*) ein und rührt 30 Min. nach. Nach alkalischer und saurer Hydrolyse und Abdestillieren des Tetrahydrofurans am Rotationsverdampfer wird in Benzol aufgenommen, getrocknet und einrotiert. Die Rohprodukte werden entweder mit Benzol über Kieselgel (Merck unter 0.008 mm, deaktiviert mit 14% Wasser) chromatographiert oder nach der Ätherspaltung (s. unten) durch Alkaliaktionierung getrennt.

Die Metallierung der Chlortrioxybenzole erfolgt bei –70°. Bei den Tetraoxybrombenzolen wird der Halogenmetallaustausch mit Phenyllithium in Äther (analog Methode A) durchgeführt und dann wie oben mit den Carbonylverbindungen umgesetzt und aufgearbeitet.

*2.5-Dimethoxy-3.6-bis-[tetrahydropyranyl-(2-oxo)-benzaldehyd* (3g<sub>1</sub>): Nach der obigen Vorschrift werden 34.0 g *2.5-Dimethoxy-hydrochinon-bis-[tetrahydropyranyl-(2)-äther]* (2a<sub>2</sub>) in 600 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 1.1 Moläquiv. *Butyllithium* in Äther metalliert und die Reaktionslösung bei Raumtemp. unter Rühren in die Mischung von 50 ccm dest. *Dimethylformamid* und 50 ccm absol. Tetrahydrofuran eingetropft und dann 10 Min. nachgerührt. Zur Neutralisation gibt man 300 ccm *m/10* Phosphatpuffer pH 7 zu, rührt 10 Min., verdünnt

dann mit 200 ccm Benzol und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit 4 mal 250 ccm Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. bei 30° getrocknet und anschließend in 700 ccm absol. Petroläther (80–100°) in der Wärme gelöst; nach Animpfen erhält man bei –18° über Nacht 27.3 g (74%) **3g<sub>1</sub>** als farblose Kristalle vom Schmp. 63°.

**2.5-Diphenoxy-3.6-bis-[tetrahydropyrynyl-(2)-oxy]-benzaldehyd (3f<sub>1</sub>):** Nach dem obigen Verfahren aus **2f**, jedoch Halogen-Metallaustausch mit *Phenyllithium* in Äther.

**1.4-Diphenoxy-2.5-bis-[tetrahydropyrynyl-(2)-oxy]-3-[γ-oxo-butenyl]-benzol (3f<sub>2</sub>):** 3.8 g (7.7 mMol) **3f<sub>1</sub>** und 3.2 g (10 mMol) *Triphenylphosphin-acetylmethylen*<sup>15)</sup> werden in 200 ccm Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man konzentriert, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit 100 ccm kaltem Methanol nach. Man erhält 3.2 g (78%) rohes **3f<sub>2</sub>**, das aus Hexan blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 131–132° liefert.

**1.4-Dihydroxy-2.5-diphenoxy-3-[γ-oxo-butenyl]-benzol (4f<sub>14</sub>):** Zu 2.3 g (4.3 mMol) **3f<sub>2</sub>** in 140 ccm absol. Benzol gibt man bei Raumtemp. 4.6 ccm *Trifluoressigsäure*. Nach 15 Min. wird i. Vak. am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und der Rückstand i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Man löst in 25 ccm warmem Tetrachlorkohlenstoff, saugt die gelben Nadeln nach 1 Stde. ab, wäscht mit wenig Tetrachlorkohlenstoff und dann mit 50 ccm Pentan nach: 1.3 g (84%) gelbe Nadeln vom Schmp. 144°.

**2-Hydroxy-3.4.5.6-tetramethoxy-acetophenon (2-Hydroxy-5.6-dimethoxy-3-acetyl-hydrochinondimethyläther) (3a<sub>16</sub>):** Wie bei Methode B beschrieben, werden 10.0 g *Pentamethoxybenzol*<sup>22)</sup> mit *Butyllithium* in Äther metalliert und mit *Acetanhydrid* umgesetzt. Man erhält 10.8 g eines Gemisches aus Pentamethoxybenzol und Pentamethoxyacetophenon. Dieses wird 3 Stdn. in einer Mischung von 120 ccm Eisessig und 25 ccm *Bortrifluorid-Ätherat* bei 80° gerührt. Nach der Hydrolyse mit Eiswasser wird mit Benzol extrahiert und **3a<sub>16</sub>** aus der organischen Phase mit Natronlauge extrahiert. Die Benzolphase liefert 6.5 g Pentamethoxybenzol zurück, aus der alkalischen Phase erhält man nach Ansäuern, Extrahieren mit Benzol und Destillation des Rückstands bei 1.5 Torr (Ölbad 160–170°) 4.2 g **3a<sub>16</sub>** als gelbes Öl.

#### Methode C: Metallierung und Substituenteneinführung zu substituierten Hydrochinonen 4

**2.5-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-acetophenon (4a<sub>24</sub>):** In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Gaszuführung werden 30.0 g *2.5-Dimethoxy-hydrochinon-bis-[tetrahydropyrynyl-(2)-äther]* (**2a<sub>2</sub>**) in 700 ccm absol. Tetrahydrofuran in 45 Min. mit 1.1 Moläquiv. *Butyllithium* in Äther bei Raumtemp. unter Stickstoff metalliert. Man rührt 15 Min. nach und tropft dann die Reaktionslösung in 90 Min. unter starkem Rühren in die Mischung von 120 ccm frisch dest. *Acetanhydrid* und 200 ccm Tetrahydrofuran. Nach 20 Min. hydrolysiert man den Acetanhydrid-Überschuß, indem man unter Eiskühlung 200 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung zugibt, 15 Min. rührt und dann die wäbr. Phase abtrennt. Man wiederholt den Vorgang, bis die wäbr. Phase pH 7 zeigt (ca. 1.2 l Natriumhydrogencarbonatlösung). Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das zurückbleibende gelbbraune Öl in 150 ccm warmem n-Hexan gelöst. In 1–2 Tagen kristallisieren 3.4 g Ausgangsmaterial **2a<sub>2</sub>** aus, die abgesaugt werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Öl mit 120 ccm 1 n methanol. HCl übergossen und 10 Min. bei Raumtemp. gerührt. Man konzentriert auf 1/4 Volumen, setzt 150 ccm Wasser zu und kühlt über Nacht. Dabei kristallisiert **4a<sub>24</sub>** in goldgelben Nadeln aus. Die Mutterlauge wird mit 3 mal 50 ccm Chloro-

<sup>22)</sup> F. Dallacker, Liebigs Ann. Chem. **665**, 78 (1963).

form extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit Benzol/Methanol (10:1) über 150 g Kieselgel (Merck, unter 0.008 mm, deaktiviert mit 14% Methanol) chromatographiert. Dabei erhält man aus der gelben Hauptbande weiteres Rohprodukt **4a<sub>24</sub>**. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man 13.8 g (82%, nach Abzug des reisolierten Materials) goldgelbe Kristalle vom Schmp. 94°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem früher beschriebenen Produkt<sup>3)</sup>.

Bei der Chromatographie der Mutterlauge eluiert man in einer roten Vorbande in 3–5% Ausb. das *1,4-Dihydroxy-2,5-dimethoxy-3,6-diacetyl-benzol* (**4a<sub>28</sub>**), das aus Methanol rote Nadeln vom Schmp. 159° liefert.

*2,5-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-benzaldehyd* (**4a<sub>25</sub>**) und *2,5-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-terephthalaldehyd* (**4a<sub>29</sub>**): Analog obiger Vorschrift werden 4.17 g *2-Brom-3,6-dimethoxy-1,4-bis-[tetrahydropyranyl-(2-oxyl)-benzol* (**2g**), gelöst in 100 ccm absol. Äther, mit 1.15 Moläquiv. Phenyllithium in Äther in die Aryllithiumverbindung übergeführt und die Suspension in 10 Min. zur Mischung von 5 ccm *Dimethylformamid* und 25 ccm absol. Äther getropft. Nach Hydrolyse der Tetrahydropyranylreste mit verd. methanol. Salzsäure wird die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert, der Rückstand verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Chloroform/Methanol (40:1) über 200 g Kieselgel (Merck, unter 0.008 mm, deaktiviert mit 14% Methanol) chromatographiert. Aus der ersten Bande isoliert man 127 mg (6.4%) **4a<sub>29</sub>** in roten Nadeln (aus Petroläther 110°) vom Schmp. 205°. Die Hauptbande liefert 970 mg (49%) **4a<sub>25</sub>** als orangefarbene Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff) vom Schmp. 108°.

#### Methode D: Oxydation der Hydrochinone (Tab. 3)

Ca. 5 mMol der *Hydrochinone* **4** werden in jeweils 150 ccm absol. Benzol mit 5 g *Silbercarbonat* und 5 g Magnesiumsulfat gerührt (ca. 2 Stdn.), bis das Ausgangsmaterial nach dünnstichtchromatographischer Kontrolle (Kieselgel, Chloroform/Methanol und Chloroform/Acetonsysteme) verschwunden ist. Man trennt das Oxydationsgemisch ab, entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. und kristallisiert gegebenenfalls aus absol. Benzol/Petroläther um.

*2,5-Diphenoxy-3-dimethoxymethyl-benzochinon-(1,4)* (**5f<sub>15</sub>**): Man läßt die Lösung, bestehend aus 2.17 g **3f<sub>1</sub>**, 20 ccm *Methanol*, 10 ccm *Orthoameisensäure-methylester* und 200 mg *p-Toluolsulfonsäure*, über Nacht stehen. Nach Zutropfen von 10proz. *Natriummethylatlösung* bis zum Farbumschlag nach Violett versetzt man mit 250 ccm Wasser, extrahiert mit 4mal 250 ccm Essigester/Äther (1:1) und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand i. Hochvak. getrocknet, dann in 250 ccm absol. Benzol mit 5 g *Silbercarbonat* und 5 g Magnesiumsulfat 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennen des Oxydationsgemischs und Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand in 40 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 100 ccm Hexan versetzt und angeimpft. Während der Kristallisation setzt man nochmals 100 ccm Hexan zu. Man erhält 1.2 g (74%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 135–136°.

*2,5-Diphenoxy-3-formyl-benzochinon-(1,4)* (**5g**): In einem Reagenzglas werden 366 mg **5f<sub>15</sub>** in 5 ccm absol. Benzol gelöst und 0.1 ccm Eisessig und 0.4 ccm *Chloral* zugegeben. Nach 24 Stdn. setzt man 10 ccm absol. Hexan zu und läßt unter häufigem Kratzen solange stehen (1–2 Wochen), bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nach Absaugen, Waschen mit Hexan und Trocknen erhält man 260 mg (80%) ziegelrotes Pulver, das aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wird, Schmp. 145°.

Tab. 3. Substituierte Benzochinone-(1.4)

Verbindung	Nr.	Schmp.	% Ausb.	Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	Hal
<i>-benzochinon-(1.4)</i>								
2.5-Dimethoxy-3-methoxy-carbonyl-	5a <sub>22</sub>	141°	100	D	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (226.2)	Ber. 53.10 Gef. 53.09	4.46 4.47	
2.5-Dimethoxy-3-äthoxy-carbonyl-	5a <sub>23</sub>	130°	95	D	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (240.2)	Ber. 55.00 Gef. 55.25	5.05 5.08	
2.5-Dimethoxy-3-acetyl-	5a <sub>24</sub>	131°	92	D	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (210.2)	Ber. 57.14 Gef. 56.93	4.80 4.99	
2.5-Dimethoxy-3.6-bis-methoxycarbonyl-	5a <sub>27</sub>	141°		D	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (284.2)	Ber. 50.71 Gef. 50.56	4.26 4.23	
2.5-Dimethoxy-3.6-diacetyl-	5a <sub>28</sub>	153°		D	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (252.2)	Ber. 57.14 Gef. 57.28	4.79 4.88	
2-Chlor-5-methoxy-3-methoxycarbonyl-	5b <sub>22</sub>	106°	86	D	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>5</sub> (230.6)	Ber. 46.87 Gef. 47.10	3.06 3.48	15.38 14.82
2-Chlor-5-methoxy-3-acetyl-	5b <sub>23</sub>	132°	91	D	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>4</sub> (214.6)	Ber. 50.37 Gef. 50.69	3.29 3.14	16.52 16.90
2.5-Diphenoxy-3-methoxy-carbonyl-	5f <sub>12</sub>	132°	82	D	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (350.3)	Ber. 68.57 Gef. 68.43	4.03 3.98	
2.5-Diphenoxy-3-acetyl-	5f <sub>13</sub> <sup>a)</sup>	123°	86	D	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (334.3)	Ber. 71.85 Gef. 72.13	4.22 4.46	
2.5-Diphenoxy-3-[γ-oxo-butenyl]-	5f <sub>14</sub>	145°	83	D	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (360.4)	Ber. 73.32 Gef. 73.50	4.47 4.59	
2.5-Diphenoxy-3-dimethoxy-methyl-	5f <sub>15</sub> <sup>a)</sup>	135°	74	D	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> (366.4)	Ber. 68.84 Gef. 68.98	4.95 4.97	
2.5-Diphenoxy-3-hydroxy-methyl-	5f <sub>16</sub>	174°	61	D	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (322.3)	Ber. 70.80 Gef. 70.58	4.38 4.48	
2.5-Diphenoxy-3-formyl-	5g <sup>a)</sup>	145°	80	D	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> (320.1)	Ber. 71.24 Gef. 70.91	3.78 3.87	

<sup>a)</sup> Die entsprechenden Hydrochinone wurden ohne Isolierung oxydiert.

2.5-Diphenoxy-3-hydroxymethyl-benzochinon-(1.4) (5f<sub>16</sub>): 4.7 g 3f<sub>1</sub> werden in 50 ccm Benzol gelöst, danach unter Rühren mit 100 ccm *Methanol* und 500 mg *Natriumborhydrid* versetzt. Nach 10 Min. wird mit 5 ccm konz. Salzsäure angesäuert und 30 Min. gerührt. Man verdünnt mit 300 ccm Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wäßr. Phase mit 3mal 50 ccm Benzol/Essigester (1 : 1). Nach Waschen und Trocknen der vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Hochvak. weitergetrocknet. Die Lösung des Rückstandes in 100 ccm absol. Benzol wird mit 10 g *Silbercarbonat* und 10 g *Magnesiumsulfat* 2 Stdn. gerührt, vom Oxydationsgemisch abgetrennt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand liefert aus Tetrachlorkohlenstoff 1.9 g (61 %) orange-farbenes Pulver vom Schmp. 174°.

[180/71]