EMIL BUCHTA und HERMANN EGGER[1]

ÜBER 2.5-DISUBSTITUIERTE HYDROCHINONE, HYDROXYHYDROCHINONE UND BENZOCHINONE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 24. August 1957)

2.5-Dibenzyl-hydrochinone entstehen in guter Ausbeute aus 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-bishydrazonen durch Ätzkali-Schmelze bei 240°. Mit nitrosen Gasen erfolgt Dehydrierung zu den 2.5-Dibenzyl-chinonen. Weiterhin wird die Darstellung des 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinons sowie seine Entmethylierung und seine Dehydrierung zum Chinon beschrieben; letztere Verbindung wird nach THIELE in das 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon übergeführt. Aus 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd und Grignard-Verbindungen werden verschiedene weitere 2.5-disubstituierte Hydrochinone erhalten. Von acht im Tierversuch geprüften Substanzen zeigt keine eine östrogene Wirkung.

Vor einiger Zeit haben E. BUCHTA, H. GALSTER und S. DAUNER[2] über die Synthese des im Östrus-Test an der infantilen Ratte in einer Grenzdosis von 80–100 γ wirksamen 6-Hydroxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-naphthalins berichtet. Diese Verbindung zeigt in ihrem Aufbau genau wie das von E. C. DODDS und Mitarbb.[3] dargestellte hochwirksame *trans*-4.4'-Dihydroxy-α,β-diäthyl-stilben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Follikelhormonen. Andererseits kennt man heute bereits eine große Zahl hochwirksamer Stoffe, die mit der Konstitution der natürlichen Östrogene fast nichts gemeinsam haben, wie z. B. die von J.M.Robson und A.SCHÖNBERG[4] dargestellten Derivate des Tri-*p*-anisyl-äthylens oder das von E. BUCHTA und H. WEIDINGER[5] synthetisierte und mit 12 γ wirksame 1.1.6.6-Tetra-*m*-anisyl-hexadien-(1.5) und das mit 100 γ wirksame 1.1.6.6-Tetra-*m*-anisyl-3.4-dibrom-hexadien-(1.5) oder das 2.6-Bis-[4-äthoxy-α-äthyl-styryl]-pyridin von E. D. BERGMANN und S. PINCHAS[6]. Diese Beispiele zeigen, daß man über den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und östrogener Wirkung[7] noch wenig weiß und man auf der Suche nach neuen synthetischen Östrogenen verhältnismäßig willkürlich vorgehen muß.

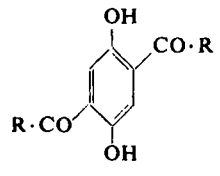
Unser Interesse galt deshalb Hydrochinonen, Hydroxyhydrochinonen und Benzochinonen, die in 2.5-Stellung durch den Benzyl-, Benzoyl-, Styryl- oder β-Phenäthyl-Rest substituiert sind.

Das 2.5-Dibenzyl-hydrochinon (IIIa) wurde vor wenigen Jahren von O. DISCHENDORFER und W. LIMONTSCHEW[8] erhalten, als sie das durch Aufspaltung von *lin.*-Parabenzo-tetraphenyl-difurfuran entstandene 2.5-Dibenzyl-chinon (IVa) mit SO_2

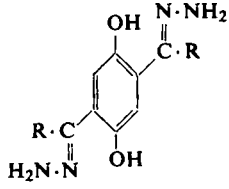
[1] Teil der Dissertat. H. EGGER, Univ. Erlangen 1957.
[2] Chem. Ber. **82**, 203 [1949]. [3] Nature [London] **141**, 247 [1938].
[4] Nature [London] **140**, 196 [1937]; A. LACASSAGNE, NG. PH. BUU-HOI, L. CORRE, J. LECOCQ und R. ROYER, Experientia [Basel] **2**, 70 [1946].
[5] Liebigs Ann. Chem. **580**, 83 [1953]. [6] J. org. Chemistry **15**, 1184 [1950].
[7] J. JACQUES, Bull. Soc. chim. France, Documentat. **1949**, 411.
[8] Mh. Chem. **80**, 58 [1949].

reduzierten. Wir kamen zu IIIa durch Ätzkali-Schmelze[9] von 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIa)[10]. IIIa ließ sich mit nitrosen Gasen zu IVa dehydrieren[11].

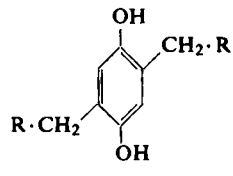
Von der Überlegung ausgehend, daß eine den beiden Grundkörpern 2.5-Dibenzyl-hydrochinon (IIIa) und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon (Ia) eventuell zukommende östrogene Wirkung durch weitere OH-Gruppen verstärkt werden könnte, stellten wir die folgenden Verbindungen dar: 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinon (Ic), 2.5-Bis-[*p*-hydroxy-benzoyl]-hydrochinon (Ib), 2.5-Di-*p*-anisoyl-chinon (Vc), 2.5-Di-*p*-anisoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIc), 2.5-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-hydrochinon (IIIc), 2.5-Bis-[*p*-hydroxy-benzyl]-hydrochinon (IIIb), 2.5-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-chinon (IVc) und 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIc).



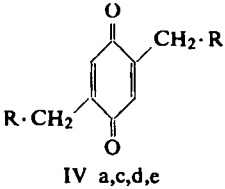
I a,b,c,d,e



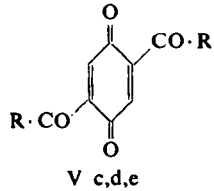
II a,c,d,e



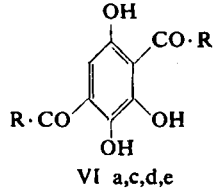
III a,b,c,d,e



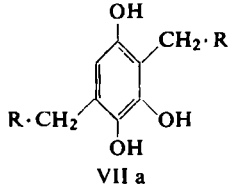
IV a,c,d,e



V c,d,e

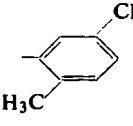


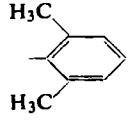
VI a,c,d,e



VII a

a) R = C_6H_5; b) R = $C_6H_4 \cdot OH(p)$; c) R = $C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$;

d) R = 

; e) R = 

Zur Darstellung von Ic wurde das Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids in viel Anisol suspendiert und dann 4 Mol $AlCl_3$ auf 1 Mol Säurechlorid unter kräftigem Rühren zugegeben.

[9] Vgl. G. Lock, Mh. Chem. **85**, 802 [1954].

[10] R. Pummerer, E. Buchta und E. Deimler, Chem. Ber. **84**, 583 [1951].

[11] Diese Art der Dehydrierung wurde von R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler und E. Singer bei der Darstellung von 2.5-Dibenzoyl-chinon aus dem 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon benützt; Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1976 [1942].

Bei der üblichen Aufarbeitung isolierten wir neben dem gelben Ic noch farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°, die wir auf Grund des Analysenergebnisses und einer Molekulargewichtsbestimmung nach RAST als α,α-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen identifizierten. Dieses Äthylen-Derivat entsteht nach L. GATTERMANN[12] bei der Umsetzung von Anisol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ und Spuren PCl_3; nach L. SZEKERES[13] bildet es sich auch bei Abwesenheit von PCl_3. Bei unserer Kondensation wirkte der während der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff entacetylierend auf das Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids. Es entstand dabei Acetylchlorid, das dann mit Anisol und $AlCl_3$ zum α,α-Bis-[*p*-methoxy-phenyl-äthylen weiter reagierte. Dieses erhielten wir auch auf einem neuen Wege aus *p*-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und *p*-Methoxy-acetophenon.

Zur Entmethylierung von Ic verwendeten wir wasserfreies $AlBr_3$, das gegenüber $AlCl_3$ den großen Vorteil hat, daß es sich in Benzol gut löst. Die Reduktion von Ic zum 2.5-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-hydrochinon (IIIc) führten wir in der für die Darstellung von IIIa beschriebenen Weise durch. Bei der Spaltung von IIc mit Ätzkali war zu erwarten, daß neben IIIc auch die Tetrahydroxy-Verbindung IIIb entsteht[14]. Wir konnten IIIb neben dem in 60-proz. Ausbeute anfallenden IIIc isolieren.

Das 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIc) erhielten wir nach J. THIELE[15] aus Vc über das Triacetat.

Durch Kondensation des Diacetats des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids mit *p*-Xylol stellten wir das 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Id) dar. Ferner dehydrierten wir Id und das 2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Ie) mit nitrosen Gasen zu den entsprechenden Chinonen. Die Bishydrazone von Id und Ie ließen sich durch Schmelzen mit Ätzkali in guter Ausbeute in 2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (IIId) bzw. 2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (IIIe) überführen, aus denen sich durch Dehydrierung die entsprechenden Benzochinone bildeten.

Den 2.5-Bis-[2.5-dimethoxy-benzoyl]-hydrochinon-dimethyläther (IXa) versuchten wir durch Umsetzung von Hydrochinon-dimethyläther mit dem Dimethyläther des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids nach Friedel-Crafts darzustellen. Es gelang uns jedoch nicht, die Kondensation herbeizuführen. Wir arbeiteten in CS_2, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, in einer Mischung von Nitrobenzol und Tetrachloräthan, Harnstoff-Aluminiumchlorid-Schmelze und Hydrochinon-dimethyläther-Schmelze. Auch bei Verwendung von $AlBr_3$, $ZnCl_2$ oder $FeCl_3$ erfolgte keine Reaktion. Jedesmal erhielten wir die Ausgangsstoffe quantitativ zurück.

Wir gingen daher einen anderen Weg, der zum Ziele führte. Durch Umsetzung von 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd[16] mit 2.5-Dimethoxy-phenylmagnesiumbromid[17] entstand das Diol VIII. Die Oxydation von VIII zu IXa erfolgte durch Erhitzen mit Natriumdichromat in Eisessig[18]. Die Spaltung von IXa zu IXb gelang durch Kochen

12) Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1132 [1889]. 13) Gazz. chim. ital. **77**, 465 [1947].

14) Vgl. A. LÜTTRINGHAUS und G. VON SÄÄF, Angew. Chem. **51**, 915 [1938].

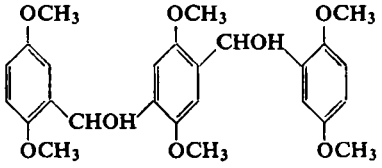
15) Liebigs Ann. Chem. **311**, 341 [1900]; vgl. H. BURTON und P. F. G. PRAILL, J. chem. Soc. [London] **1952**, 755.

16) J. H. WOOD, C. C. TUNG, M. A. PERRY und R. E. GIBSON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2993 [1950].

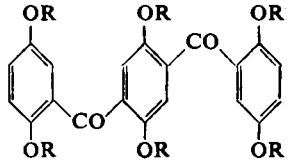
17) L. I. SMITH und M. BAYLISS, J. org. Chemistry 6, 437 [1941].

18) Vgl. R. P. KURKJY und E. V. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6260 [1952].

mit $AlBr_3$ in absol. Benzol. Mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entstand das Hexaacetat IXc.

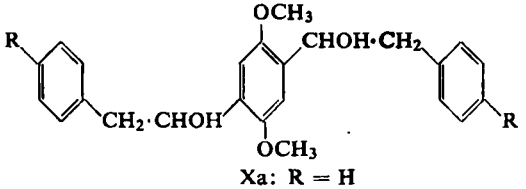


VIII

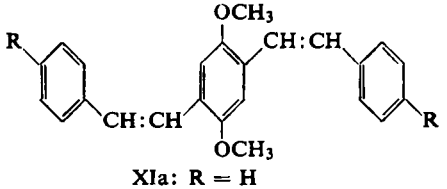


IX a: R = CH_3
b: R = H
c: R = $COCH_3$

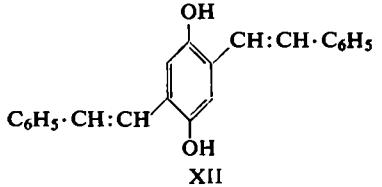
Schließlich befaßten wir uns mit dem Aufbau von Hydrochinon-dimethyläthern, die in 2.5-Stellung durch einen Styryl- bzw. β-Phenäthyl-Rest substituiert sind. Den 2.5-Bis-[α-hydroxy-β-phenyl-äthyl]-hydrochinon-dimethyläther (Xa) gewannen wir aus 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Die Wasserabspaltung zum 2.5-Distyryl-hydrochinon-dimethyläther (XIa) erfolgte in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des Diols Xa auf 230–240°. Die Schmelze wurde während der Dehydratisierung gelb und erstarrte zu grüngelben Kristallen. Beim Lösen in organischen Lösungsmitteln trat eine leuchtend blaugrüne Fluoreszenz auf.



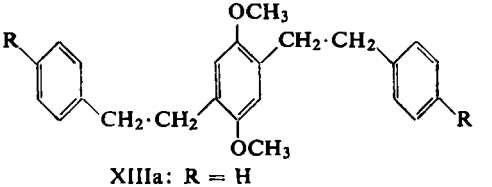
Xa: R = H
b: R = OCH_3



XIa: R = H
b: R = OCH_3



XII



XIIIa: R = H
b: R = OCH_3

Die Entmethylierung von XIa zu XII gelang nicht mit $AlBr_3$ in absol. Benzol; wir führten sie daher nach E. SPÄTH[19] unter besonderen Versuchsbedingungen (vgl. Versuchsteil) durch. Die Hydrierung von XIa zum 2.5-Di-β-phenäthyl-hydro-

[19] Mh. Chem. 35, 319 [1914].

chinon-dimethyläther (XIIIa) mit Wasserstoff und Raney-Nickel geschah leicht in einer Mischung von Essigester und Methanol[20]. Das Ende der Hydrierung sah man außer am Stillstand der Wasserstoffaufnahme auch sehr schön daran, daß die vorher intensiv grünblau fluoreszierende Lösung völlig farblos wurde.

Aus *p*-Methoxy-benzylmagnesiumchlorid[21] und 2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd erhielten wir analog Xb, aus dem XIb und XIIIb gewonnen wurden.

Herr Prof. Dr. F. MIETZSCH vom Werk Elberfeld der Farbenfabriken Bayer AG. hatte die große Freundlichkeit, die Substanzen IIIa, Ic, IIIc und b, IXb, XII, XIIIb und VIa im Tierversuch prüfen zu lassen. Verwendet wurden 32—42 g schwere infantile weibliche Ratten, welche die Substanzen in Dosen von 1, 10 bzw. 100 γ, in Olivenöl verteilt, auf drei Einzelinjektionen subcutan verabreicht bekamen. Eine östrogene Wirkung konnte bei keinem der Präparate, auch nicht bei der höchsten Dosis, festgestellt werden[22].

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir für großzügige Unterstützung bestens.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE[23]

2.5-Dibenzyl-hydrochinon (IIIa): In einem Nickeltiegel werden 2 g *2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIa)* mit 20 g gepulv. KOH gut vermischt und auf dem Babotrichter unter Umrühren mit einem Glasstab auf 240° erhitzt. Es bildet sich eine rotviolette Schmelze, die unter N_2-Entwicklung aufschäumt. Die Spaltung des Bishydrazons ist nach Aufhören der Gasentwicklung beendet. Die Schmelze wird während der Reaktion ockergelb. Man läßt abkühlen, löst in Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an; dabei fällt *IIIa* in grauen Flocken aus, die abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen werden. Umkristallisiert wird aus 50-proz. Äthanol; Ausb. 1.5 g (90.5% d. Th.). Zur Analyse wird noch einmal aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert, dann in Benzol gelöst und mit Gasolin ausgefällt. Farblose Blättchen vom Schmp. 159°[24].

$C_{20}H_{18}O_2$ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.88 H 6.20

Diacetat von IIIa: Man löst 300 mg *IIIa* unter Erwärmen in 5 ccm *Acetanhydrid* und gibt zu der heißen Lösung 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung aus. Ausb. 220 mg (57.6% d. Th.). Für die Analyse wird aus Acetanhydrid umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 152°.

$C_{24}H_{22}O_4$ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.85 H 5.76

2.5-Dibenzyl-chinon (IVa): 500 mg *IIIa* werden in 60 ccm Benzol in der Hitze gelöst und in die Lösung ohne weitere Wärmezufuhr nitrose Gase eingeleitet. Nach dem Erkalten wird der Gasstrom abgestellt. Man läßt dann das Benzol abdunsten und kristallisiert den Rückstand aus 98-proz. Äthanol um. Gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 136°, Ausb. 370 mg (74.5% d. Th.).

$C_{20}H_{16}O_2$ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.52 H 5.77

---

[20] Vgl. G. DREFAHL und J. ULBRICHT, Liebigs Ann. Chem. **598**, 174 [1956].

[21] Dargestellt nach M. G. VAN CAMPEN, D. F. MEISNER und ST. M. PARMERTER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2296 [1948].

[22] Briefliche Mitteilung vom 12. Februar 1957. Auch an dieser Stelle sprechen wir Herrn Prof. MIETZSCH für seine Mühe unseren Dank aus.

[23] Alle Schmpp. sind nicht korrigiert.

[24] Nach O. DISCHENDORFER und W. LIMONTSCHEW[8] schmilzt *IIIa* bei 159.5° (korr.), Diacetat von *IIIa* bei 151° (korr.) und *IVa* bei 135.5° (korr.).

2.5-Di-p-anisoyl-hydrochinon (Ic): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr und Rührer suspendiert man 16 g *Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids*[25] in 180 ccm absol. *Anisol*, trägt unter kräftigem Rühren 27 g feingepulv. wasserfreies $AlCl_3$ auf einmal ein und erhitzt im Wasserbad auf 80–90°. Der Kolbeninhalt färbt sich nach kurzer Zeit unter HCl-Entwicklung tiefrot; nach 45 Min. läßt die HCl-Entwicklung nach. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stdn. bei 80–90°, läßt abkühlen und zersetzt mit Eis und konz. HCl. Die Hauptmenge des gebildeten *2.5-Di-p-anisoyl-hydrochinons* scheidet sich als fester gelber Stoff ab, der abgenutscht und mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 8 g. Die Anisolschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Lösungsmittel mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Hauptmenge des Lösungsmittelgemisches wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und aus dem Rückstand das restliche *Ic* mit Gasolin ausgefällt. Ausb. 2 g, Gesamtausb. 10 g (52.5% d. Th.). Die Substanz löst sich in Benzol und Aceton; in 2 *n* Lauge sowie in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Zur Analyse wird 3 mal aus Eisessig umkristallisiert; glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 211°.

$C_{22}H_{18}O_6$ (378.4) Ber. C 69.83 H 4.80 Gef. C 69.72 H 4.75

Beim Abdampfen der Anisol-Benzol-Schicht kristallisieren neben Ic noch farblose, stark glänzende Blättchen aus. Sie sind in Äthanol leicht löslich und lassen sich von Ic durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol abtrennen. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 142–143°, die als *α,α-Bis-[p-methoxy-phenyl]-äthylen* identifiziert werden.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.66 H 6.88 Mol.-Gew. (nach RAST) 227

Synthese des α,α-Bis-[p-methoxy-phenyl]-äthylens: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter läßt man zu 0.65 g mit Jod aktivierter Mg-Späne und 20 ccm absol. Äther eine Mischung von 5 g *p-Brom-anisol* in 25 ccm absol. Äther unter Rühren und Rückfluß zutropfen und kocht dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbad gelinde. Nach dem Abkühlen gibt man eine Lösung von 4 g *p-Methoxy-acetophenon* in 50 ccm absol. Äther tropfenweise zu, rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und $^1/_2$ Stde. unter Rückfluß. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.5 g farblose glänzende Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 142–143° (Lit.[12]: 142°) schmelzen und keine Schmp.-Depression mit dem oben erwähnten *α,α-Bis-[p-methoxy-phenyl]-äthylen* geben.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.82 H 6.78

Dimethyläther von Ic: Man gibt zu einer Lösung von 500 mg *Ic* in 20 ccm 20-proz. NaOH 10 ccm *Dimethylsulfat* und schüttelt 10 Min. kräftig. Es tritt dabei Erwärmung und Entfärbung der vorher rot gefärbten Lösung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion und Zerstörung des überschüss. Dimethylsulfats erwärmt man 1 Stde. im siedenden Wasserbad. Der Dimethyläther fällt in schwach gelbgrünen Kristallen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 520 mg (97.5% d. Th.). Aus Eisessig schwach gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 221–222°.

$C_{24}H_{22}O_6$ (406.4) Ber. C 70.92 H 5.46 Gef. C 70.89 H 5.46

Das *Diacetat von Ic* wird analog dem Diacetat von IIIa dargestellt. Aus 300 mg Ic werden 350 mg (95.5% d. Th.) erhalten; aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 212–213°.

$C_{26}H_{22}O_8$ (462.4) Ber. C 67.52 H 4.80 Gef. C 67.38 H 4.93

2.5-Bis-[p-hydroxy-benzoyl]-hydrochinon (Ib): Zu einer siedenden Lösung von 4 g fein gepulvertem wasserfreiem $AlBr_3$ in 20 ccm absol. Benzol gibt man die Lösung von 1 g *Ic* in 20 ccm absol. Benzol und erwärmt 1 Stde. unter Rückfluß und zeitweiligem Umschwenken.

[25] R. PUMMERER und E. BUCHTA, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1018 [1936].

Beim Zusammengeben der beiden Benzol-Lösungen fällt ein tiefroter Niederschlag aus, der während der Reaktionsdauer orangerot wird. Man läßt abkühlen, saugt ab und zersetzt den festen Rückstand durch Eintragen in Eis und konz. Salzsäure. Es scheidet sich ein gelb gefärbtes Produkt ab. Ausb. 760 mg (82% d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus Eisessig umkristallisiert; chromgelbe Blättchen vom Schmp. 290–293°.

$C_{20}H_{14}O_6$ (350.3) Ber. C 68.57 H 4.03 Gef. C 68.39 H 4.24

2.5-Di-p-anisoyl-chinon (Vc): In eine heiße Lösung von 500 mg *Ic* in 40 ccm Benzol leitet man ohne weitere Wärmezufuhr nitrose Gase ein, stellt nach dem Erkalten (etwa 20–30 Min.) den Gasstrom ab und vervollständigt die beginnende Ausscheidung durch Zugabe von 50 ccm Äther. Das Rohprodukt wird mit Äther gewaschen. Ausb. 400 mg *Vc* (80.5% d. Th.). Aus Xylol orangegelbe Blättchen, die im auf 215° vorgeheizten Schmelzpunktsapparat bei 227–229° unter vorherigem Sintern schmelzen. Die Substanz ist in 2 *n* Lauge unlöslich; in Pyridin löst sie sich mit brauner und in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe.

$C_{22}H_{16}O_6$ (376.3) Ber. C 70.21 H 4.29 Gef. C 70.61 H 4.31

2.5-Di-p-anisoyl-hydrochinon-bishydrazon (IIc): 5 g *Ic* werden mit 50 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion färbt sich die Suspension hellgelb. Nach dem Erkalten wird das Bishydrazon abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Ausb. nach dem Trocknen 5.6 g (93% d. Th.). Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich; sie wird in Pyridin gelöst und durch Zugabe von etwas Wasser ausgefällt. Hellorange Kristalle vom Schmp. 345° (unter vorherigem Sintern).

$C_{22}H_{22}O_4N_4$ (406.4) Ber. C 65.01 H 5.46 N 13.79 Gef. C 65.14 H 5.38 N 13.59

2.5-Bis-[p-methoxy-benzyl]-hydrochinon (IIIc) wird analog IIIa dargestellt. Temp. der Schmelze 270–300°; Farbänderung der Schmelze von Rotviolett nach dunkel Ocker. Aus 5 g *IIc* und 50 g Ätzkali entstehen 3.2 g (74% d. Th.). Zur Analyse wird aus 98-proz. Äthanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 203°.

$C_{22}H_{22}O_4$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 Gef. C 75.29 H 5.86

2.5-Bis-[p-hydroxy-benzyl]-hydrochinon (IIIb): Bei der Spaltung von *IIc* mit Ätzkali fällt neben IIIc auch *IIIb* an. Es läßt sich von dem in Äthanol schwerer löslichen IIIc durch fraktionierte Kristallisation abtrennen. Ausb. 520 mg (13% d. Th.). Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 137°.

$C_{20}H_{18}O_4$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.90 H 5.52

Das Diacetat von IIIc wird analog dem Diacetat von IIIa dargestellt. Aus 300 mg IIIc werden 310 mg (84% d. Th.) erhalten; farblose Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 137–138°.

$C_{26}H_{26}O_6$ (434.5) Ber. C 71.87 H 6.03 Gef. C 71.50 H 5.82

2.5-Bis-[p-methoxy-benzyl]-chinon (IVc): 1 g *Hydrochinon IIIc* wird analog IIIa dehydriert. Ausb. 680 mg (68.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 138°.

$C_{22}H_{20}O_4$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.75 Gef. C 75.70 H 5.80

2.5-Di-p-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: Man gibt zu einer Suspension von 2 g *Vc* in 25 ccm *Acetanhydrid* 2 ccm konz. H_2SO_4, um Verharzung zu vermeiden so vorsichtig, daß die Temperatur nicht über 40° steigt, und läßt 48 Stdn. unter zeitweiligem Umschwenken stehen. Die entstandene hellbraune, klare Lösung wird in die 5–6fache Menge Wasser gegossen, wobei das Triacetat in Flocken ausfällt. Es wird abgesaugt und aus 98-proz. Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 140–141°. Ausb. 2.2 g (79% d. Th.).

$C_{28}H_{24}O_{10}$ (520.5) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.25 H 4.52

2.5-Di-p-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIc): Man erhitzt in einem 100-ccm-Schliffkolben mit Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr 700 mg des Triacetats in 30 ccm 98-proz. Äthanol und 10 ccm konz. Salzsäure — unter schwachem Einleiten von Stickstoff — 1 Stde. unter Rückfluß. Hernach gießt man in Wasser, wobei tiefrote Kristalle ausfallen, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Ausb. 500 mg (94% d. Th.); die Substanz schmilzt im auf 232° vorgeheizten Apparat bei 235–236° (Zers.).

$C_{22}H_{18}O_7$ (394.4) Ber. C 67.00 H 4.60 Gef. C 66.68 H 4.46

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Id): Aus 16 g *Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids*, 180 ccm absol. *p-Xylol* und 30 g feingepulvertem wasserfreiem $AlCl_3$ analog der Darstellung von Ic. Nach 1 Stde. hellt sich der tiefrote Kolbeninhalt nach Orange auf. Gesamtausb. 13 g (68.5% d. Th.). Die Substanz ist in 2 *n* Lauge mit rotvioletter und in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe löslich. Zur Analyse wird 3mal aus Eisessig umkristallisiert; goldgelbe Tafeln vom Schmp. 192–193° nach vorherigem Sintern.

$C_{24}H_{22}O_4$ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.66 H 6.10

Der *Dimethyläther von Id* wird aus 5 g *Id* analog dem Dimethyläther von Ic dargestellt. Ausb. 4.7 g (87.5% d. Th.); aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 198–199°.

$C_{26}H_{26}O_4$ (402.5) Ber. C 77.59 H 6.51 Gef. C 77.42 H 6.40

Das *Diacetat von Id* wird aus 300 mg Id analog der Darstellung des Diacetats von Ic erhalten. 300 mg (81.6% d. Th.); farblose Blättchen (aus Acetanhydrid), die bei 178–179° schmelzen.

$C_{28}H_{26}O_6$ (458.5) Ber. C 73.35 H 5.72 Gef. C 73.02 H 5.94

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-chinon (Vd): Durch Dehydrierung von 3 g *Id* mit nitrosen Gasen wie bei Ic erhält man 2 g (67.3% d. Th.) blaßgelbe Nadeln (aus Xylol), die in 20-proz. Lauge unlöslich, in Pyridin dagegen mit brauner Farbe löslich sind; Schmp. im auf 215° vorgeheizten Apparat bei 224–225°.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.80 H 5.53

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon-bishydrazon (IId): 5 g *Id* liefern 5.1 g (95% d. Th.) orangerote Kristalle (aus *o*-Dichlorbenzol), die ab 345° sintern und bei 396–398° (Zers.) schmelzen.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402.5) Ber. C 71.62 H 6.51 N 13.92 Gef. C 71.36 H 6.56 N 13.68

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (IIId): Übliche Darstellung. 2 g des Bishydrazons ergeben 1 g (57.5% d. Th.). Aus 50-proz. Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 213°.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.4) Ber. C 83.20 H 7.56 Gef. C 82.68 H 7.70

Diacetat von IIId: 300 mg IIId, wie üblich acetyliert, liefern 280 mg (75.5% d. Th.). Aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 152–153°.

$C_{28}H_{30}O_4$ (430.5) Ber. C 78.11 H 7.02 Gef. C 77.95 H 6.97

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzyl]-chinon (IVd): Die Behandlung von 500 mg *IIId* mit nitrosen Gasen ergibt 260 mg (52.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 173–174°.

$C_{24}H_{24}O_2$ (344.4) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.28 H 7.06

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: Die Thielesche Reaktion wird in der auf Seite 2754 angegebenen Weise ausgeführt. 2 g *Vd* liefern 2.5 g (90.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 137°.

$C_{30}H_{28}O_8$ (516.5) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.79 H 5.52

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon (VId): Das Triacetat wird wie Seite 2755 angegeben, gespalten. Aus 1 g Triacetat erhält man 700 mg (92.5% d. Th.), die aus 75-proz. Methanol umkristallisiert werden; orangerote Kristalle vom Schmp. 166°.

$C_{24}H_{22}O_5$ (390.2) Ber. C 73.83 H 5.68 Gef. C 74.01, 73.44 H 5.13, 5.25

Der *Dimethyläther von Ie* wird wie der Dimethyläther von Ic dargestellt. 2.5 g *2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon (Ie)*[26] liefern 2.4 g (89.5% d. Th.). Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 192°.

$C_{26}H_{26}O_4$ (402.5) Ber. C 77.59 H 6.51 Gef. C 77.54 H 6.39

Diacetat von Ie: 300 mg Ie ergeben 280 mg (76% d. Th.) Diacetat, das aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 181° bildet.

$C_{28}H_{26}O_6$ (458.5) Ber. C 73.35 H 5.72 Gef. C 73.34 H 5.70

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-chinon (Ve): 3 g des entspr. *Hydrochinons* ergeben mit nitrosen Gasen 2.1 g (70.3% d. Th.). Aus Xylol blaßgelbe Nadeln, die in Pyridin mit brauner Farbe löslich sind. Schmp. im auf 215° vorgeheizten Apparat bei 226°.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.43 H 5.39

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon-bishydrazon (IIe): Die übliche Darstellung ergibt aus 5 g *2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-hydrochinon* 4.8 g (90% d. Th.). Zur Analyse wird aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert; schwach gelborange Kristalle vom Schmp. 274° (Zers.) (Kupferblock).

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402.5) Ber. C 71.62 H 6.51 N 13.92 Gef. C 71.71 H 6.53 N 13.22

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzyl]-hydrochinon (IIIe): 2 g *IIe* liefern bei der Spaltung mit Ätzkali 1.55 g (89% d. Th.). Aus 50-proz. Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 159°.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.4) Ber. C 83.20 H 7.56 Gef. C 83.17 H 7.64

Diacetat von IIIe: Die übliche Acetylierung von 300 mg IIIe ergibt 270 mg (72.5% d. Th.). Aus Acetanhydrid farblose Blättchen vom Schmp. 182–183°.

$C_{28}H_{30}O_4$ (430.5) Ber. C 78.11 H 7.02 Gef. C 77.57 H 7.01

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzyl]-chinon (IVe): Die Dehydrierung von 500 mg *IIIe* mit nitrosen Gasen liefert 300 mg (60.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol schwach gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 159–160°, die in Pyridin mit hellbrauner, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe löslich sind.

$C_{24}H_{24}O_2$ (344.4) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.46 H 6.72

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: Die Thielesche Reaktion wird in der auf Seite 2754 angegebenen Weise ausgeführt. 2 g *Ve* liefern 2.5 g (90.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 148°.

$C_{30}H_{28}O_8$ (516.5) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.77 H 5.43

2.5-Bis-[2.6-dimethyl-benzoyl]-3-hydroxy-hydrochinon (VIe): 1 g des Triacetats gibt bei der Spaltung 690 mg (90% d. Th.). Die Substanz kommt aus Benzol/Gasolin (1:1) in orangeroten Kristallen vom Schmp. 164°.

$C_{24}H_{22}O_5$ (390.4) Ber. C 73.83 H 5.68 Gef. C 73.61 H 5.55

2.5-Dibenzoyl-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: 2 g *2.5-Dibenzoyl-chinon* liefern 2.2 g (75.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 137°.

$C_{26}H_{20}O_8$ (460.4) Ber. C 67.82 H 4.38 Gef. C 67.80 H 4.65

[26] Darst. siehe R. PUMMERER, E. BUCHTA, E. DEIMLER und E. SINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1981 [1942].

2.5-Dibenzoyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIa): 750 mg obiges Triacetat werden wie üblich gespalten; Ausb. 500 mg (92% d.Th.). Aus Benzol gelbe Kristalle, die im auf 170° vorgeheizten Apparat bei 178–179° (Zers.) schmelzen.

$C_{20}H_{14}O_5$ (334.3) Ber. C 71.85 H 4.22 Gef. C 71.94 H 4.30

2.5-Dibenzyl-3-hydroxy-hydrochinon-triacetat: 1.7 g *IVa* liefern nach Thiele 2.2 g (86.5% d. Th.). Aus 98-proz. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 147°.

$C_{26}H_{24}O_6$ (432.4) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.42 H 5.59

2.5-Dibenzyl-3-hydroxy-hydrochinon (VIIa): Die Spaltung des oben beschriebenen Triacetats erfolgt analog der Darstellung des 2.5-Di-*p*-anisoyl-3-hydroxy-hydrochinons. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt die Substanz nicht aus; deshalb wird 4mal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Na_2SO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird in Eisessig gelöst und mit der 6fachen Menge Wasser ausgefällt. Man erhält farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 129–130°, die sich an der Luft nach einiger Zeit braun färben. Aus 1.8 g Triacetat erhält man 830 mg (63% d. Th.).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306.3) Ber. C 78.41 H 5.92 Gef. C 78.27 H 6.03

2.5-Bis-[2.5-dimethoxy-α-hydroxy-benzyl]-hydrochinon-dimethyläther (VIII): In einen 1-*l*-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer gibt man 2.64 g mit Jod aktivierte Mg-Späne und 10 ccm absol. Äther. Dazu läßt man 10 ccm einer Lösung von 21 g *2.5-Dimethoxy-brombenzol* in 20 ccm absol. Äther fließen und bringt die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen in Gang. Dann läßt man das mit 80 ccm absol. Äther weiter verdünnte 2.5-Dimethoxy-brombenzol unter kräftigem Rühren langsam zutropfen und erhitzt noch 2 Stdn. unter kräftigem Rühren. Zu der gebildeten Grignard-Verbindung läßt man unter lebhaftem Rühren möglichst rasch eine siedend heiße Lösung von 5 g *2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd* in 250 ccm absol. Benzol zufließen, wobei ein weißes, flockiges Produkt ausfällt. Man erhitzt 5–6 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad und zersetzt am anderen Tage mit verd. H_2SO_4. Aus der Benzol-Lösung, die rasch von der wäßrigen Phase abgetrennt wird, fällt nach kurzer Zeit ein weißer, kristalliner Niederschlag. Ausb. 6.5 g. Beim Einengen der Benzol-Lösung wird noch 1 g Substanz erhalten. Gesamtausb. 7.5 g (62% d. Th.). Aus *o*-Dichlorbenzol kristallisiert das Diol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 203 bis 205°, die sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe lösen.

$C_{26}H_{30}O_8$ (470.5) Ber. C 66.37 H 6.43 Gef. C 65.91 H 6.23

2.5-Bis-[2.5-dimethoxy-benzoyl]-hydrochinon-dimethyläther (IXa): 1 g *Diol VIII* in 20 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 1.6 g Natriumdichromat in 4 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch anschließend in die 6fache Menge Wasser gegossen. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abgesaugt. Blaßgelbe glänzende Blättchen (aus Eisessig) vom Schmp. 192–193°, die sich in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe lösen. Ausb. quantitativ.

$C_{26}H_{26}O_8$ (466.5) Ber. C 66.94 H 5.62 Gef. C 67.42, 66.32 H 5.62, 5.64

2.5-Bis-[2.5-dihydroxy-benzoyl]-hydrochinon (IXb): Die Ätherspaltung von IXa erfolgt analog der Darstellung des Hydrochinons Ib. Nach dem Zersetzen mit Eis und konz. Salzsäure erhält man eine braune Substanz, die abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen wird. Sie ist in Methanol, Äthanol und Eisessig leicht, in Benzol, Xylol und *o*-Dichlorbenzol schwer löslich. Beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln verharzt die Substanz. Sie wird daher in Eisessig durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht und dann mit der 7fachen Menge Benzol versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Harz ab, das abfiltriert wird. Aus der klaren hellbraunen Lösung fallen nach 1–2 Stdn. braune Kristalle

aus. Schmp. 270–272° (Zers.). Die Substanz löst sich in 2 *n* Lauge und in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe. Aus 1.3 g *IXa* werden 650 mg (61% d. Th.) erhalten.

$C_{20}H_{14}O_8$ (382.3) Ber. C 62.83 H 3.69 Gef. C 62.57 H 4.03

Das Hexaacetat IXc wird analog dem Diacetat von IIIa dargestellt. Ausb. 500 mg (50% d. Th.) aus 600 mg *IXb*. Farblose Kristalle (aus Eisessig) vom Schmp. 220–221°.

$C_{32}H_{26}O_{14}$ (634.5) Ber. C 60.57 H 4.13 Gef. C 60.75 H 3.91

2.5-Bis-[α-hydroxy-β-phenyl-äthyl]-hydrochinon-dimethyläther (Xa): In einen 1-*l*-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter gibt man zu 4 g mit Jod aktivierten Mg-Spänen 25 ccm absol. Äther, läßt eine kleine Menge einer Lösung von 20 g *Benzylchlorid* in 80 ccm absol. Äther zutropfen und bringt die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen in Gang. Nachdem der Rest der Benzylchlorid-Lösung zugegeben ist, wird noch 1 Stde. gekocht. Zu der Grignard-Lösung läßt man dann möglichst rasch unter kräftigem Rühren eine siedend heiße Lösung von 6 g *2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd* in 350 ccm absol. Benzol fließen. Es entsteht ein kaffeebrauner Brei, der bald dünnflüssiger und heller wird. Man erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß, läßt über Nacht stehen, zersetzt mit verd. H_2SO_4 und trennt vom Wasser ab. Aus der benzolischen Phase fällt ein weißer Niederschlag aus. Beim Einengen der Benzol-Lösung und Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm Methanol wird die Hauptmenge der Substanz gewonnen. Ausb. 4 g (34% d. Th.); aus Xylol farblose Blättchen vom Schmp. 200–201°.

$C_{24}H_{26}O_4$ (378.4) Ber. C 76.16 H 6.93 Gef. C 76.12 H 6.99

2.5-Distyryl-hydrochinon-dimethyläther (XIa): In einem großen Reagenzglas werden 2 g *Xa* im Ölbad auf 240° erhitzt. Unter Gelbfärbung der Schmelze tritt heftige Wasserabspaltung ein, die nach 15–20 Min. beendet ist. Nach dem Abkühlen löst man das gelbe glasige Produkt in siedendem Benzol, aus dem beim Erkalten gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 185–186° ausfallen. Ausb. 1.5 g (82% d. Th.).

$C_{24}H_{22}O_2$ (342.4) Ber. C 84.17 H 6.47 Gef. C 84.14 H 6.38

2.5-Distyryl-hydrochinon (XII) (Entmethylierung nach E. SPÄTH)[19]: Zu einer aus 6 g Methyljodid und 0.6 g Mg-Spänen in 50 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung gibt man die Lösung von 700 mg *XIa* in 25 ccm absol. Benzol. Dann werden Äther und Benzol abdestilliert und im Ölbad innerhalb von 30 Min. auf 180° erwärmt. Es findet unter Aufschäumen eine heftige Äthanabspaltung statt, und nach dem Erkalten trägt man das glasige Reaktionsprodukt langsam unter Rühren in 250 ccm Eiswasser ein, säuert mit verd. Salzsäure an und saugt das ausgefallene Produkt ab. Ausb. 350 mg (57% d. Th.). Umkristallisiert wird aus *o*-Dichlorbenzol, in dem sich die Substanz in der Hitze mit stark blauvioletter Farbe löst. Olivgrüne Blättchen mit metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 244–246° (Zers.).

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 83.52 H 5.56

2.5-Di-β-phenäthyl-hydrochinon-dimethyläther (XIIIa): In einer Schüttelente löst man 1 g *XIa* in 100 ccm Essigester, gibt etwas Raney-Nickel dazu und spült mit 20 ccm Methanol nach. Die Aufnahme der berechneten Menge *Wasserstoff* (146 ccm) ist nach 15 Min. beendet; außerdem erkennt man das Ende der Hydrierung am Verschwinden der intensiv blaugrünen Fluoreszenz. Die vom Katalysator abfiltrierte farblose Lösung wird i. Vak. auf dem Wasserbad eingeengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 93°. Ausb. quantitativ.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.4) Ber. C 83.20 H 7.56 Gef. C 83.01 H 7.53

2.5-Bis-[α-hydroxy-β-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-hydrochinon-dimethyläther (Xb): Aus 3.5 g Mg-Spänen, 3.5 g Mg-Pulver und 10 g *p-Methoxy-benzylchlorid* in 100 ccm absol. Äther wird (gemäß Fußnote [21]) eine Grignard-Lösung hergestellt und vom nicht umgesetzten Magnesium in einen 1-*l*-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler und Rührer) durch Glaswolle abfiltriert. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren eine siedend heiße Lösung von 5 g *2.5-Dimethoxy-terephthalaldehyd* in 250 ccm absol. Benzol fließen und erwärmt unter Rühren 6 Stdn. unter Rückfluß. Tags darauf wird mit verd. H_2SO_4 zersetzt, die organische Phase von der wäßrigen abgetrennt und die Hauptmenge des Lösungsmittelgemisches abdestilliert. Aus dem Rückstand fallen nach Zugabe von 30 – 40 ccm Methanol farblose Kristalle, die aus *4.4'-Dimethoxy-dibenzyl* und *Xb* bestehen. Das erstere wird durch Lösen in kaltem Benzol abgetrennt und *Xb* aus Xylol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 189°. Ausb. 1.5 g (13.3% d. Th.).

$C_{26}H_{30}O_6$ (438.5) Ber. C 71.21 H 6.90 Gef. C 71.07 H 6.57

2.5-Bis-[p-methoxy-styryl]-hydrochinon-dimethyläther (XIb): Die Dehydratisierung geschieht analog der Darstellung von XIa. Die gelbe Schmelze erstarrt sofort beim Herausnehmen des Reagenzglases aus dem Ölbad. Die Substanz wird aus Benzol, in dem sie sich mit intensiv grünblauer Fluoreszenz löst, umkristallisiert; leuchtend gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 213°. Ausb. 300 mg (65% d. Th.) aus 500 mg Xb.

$C_{26}H_{26}O_4$ (402.5) Ber. C 77.57 H 6.51 Gef. C 77.66 H 6.44

2.5-Bis-[p-methoxy-β-phenäthyl]-hydrochinon-dimethyläther (XIIIb): Die Hydrierung der Verbindung *XIb* erfolgt analog der von XIa. Ansatz: 500 mg; Ausb. quantitativ. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 114°.

$C_{26}H_{30}O_4$ (406.5) Ber. C 76.82 H 7.44 Gef. C 76.75 H 7.45