

*Messungen:* Die Aminolyse wurde in mit Vakuummantelhälsen versehenen 250-ccm-Dreihalskolben durchgeführt. Sie befanden sich in Ölbädern, deren Temperatur mittels Thermostat über mehrere Wochen auf  $\pm 0.15^\circ$  konstant gehalten werden konnte und waren mit Rührer, Thermometer und einer Vorrichtung zum Einbringen der Reaktanten bzw. zur Entnahme von Proben versehen. Für jeden Versuch wurden durchschnittlich 217 g Cyclohexylamin und etwa 2.5 g Chlordecan eingesetzt. Die mittels 10-ccm-Pipetten entnommenen Proben wurden in eine Mischung aus je 10 ccm Methanol, Wasser und Essigsäure eingebracht und der Chloridgehalt potentiometrisch mittels 0.01 *n* AgNO<sub>3</sub> bestimmt. Als Meßkette diente das System Ag/Meßlösung // K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gesätt.), // KCl (gesätt.), AgCl (gesätt.) / Ag. Die Ermittlung des Äquivalenzvolumens geschah nach F. L. HAHN und G. WEILER<sup>28)</sup>.

Zur Bestimmung der Anfangskonzentration wurde je eine 25-ccm-Probe entnommen, 3 Tage auf 270° im Bombenrohr erhitzt und davon zwei 10-ccm-Proben unter gleichen Bedingungen wie oben potentiometrisch titriert.

<sup>28)</sup> Z. analyt. Chem. 69, 417 [1926].

## HANS MUSSO und SIGMUND VON GRUNELIUS

### Über Wasserstoffbrücken, II<sup>1)</sup>

### Intra- und inter-annulare Wasserstoffbrücken bei *o*-Hydroxy-biphenylen und Hydroxy-biphenylchinonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 3. Juli 1959)

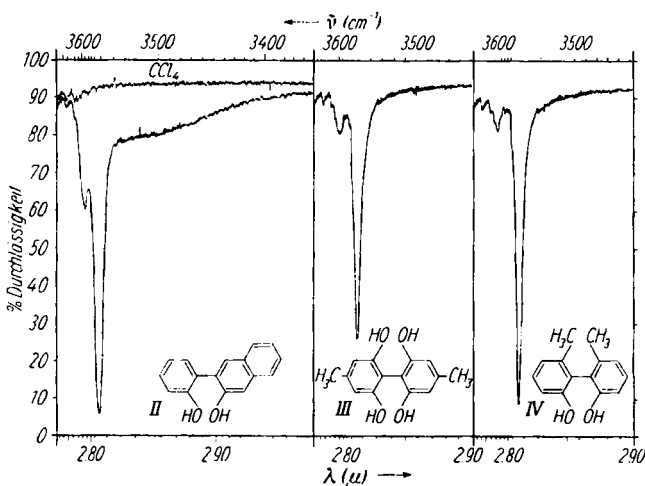
IR-Spektren zeigen an, daß bei 2.2'-Dihydroxy-biphenyl-Derivaten bevorzugt H-Brücken von den OH-Gruppen zu den  $\pi$ -Elektronen des anderen Ringes ausgebildet werden, wobei die Torsionsschwingung beider Ringe gegeneinander nicht stört. H-Brücken zwischen beiden OH-Gruppen treten in geringem Umfange nur dann auf, wenn in 6.6'-Stellung keine Substituenten stehen. Bei 2-Hydroxy-biphenyl-mono- und -dichinonen erfolgt die Brückenbindung bevorzugt innerhalb eines Ringes, und nur wenn das nicht möglich ist, zur C=O-Gruppe am zweiten Ring. Auch solche H-Brücken werden durch Substituenten in 6.6'-Stellung weitgehend verhindert. Bei allen O—H...O-Brücken, deren Brückenköpfe an verschiedenen Ringen stehen, wird die OH-Bande im IR-Spektrum durch die Torsionsschwingung stark verbreitert.

Bei Hydroxy-biphenylderivaten und Hydroxy-biphenylchinonen werden die Eigenschaften, wie z.B. die Acidität, die Löslichkeit und das Reaktionsvermögen, wesentlich durch die Stellung der zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Gruppen zueinander bedingt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, welche Aussagen über die Konstellation und über die Art der Wasserstoffbrücken bei diesen Verbindungen an Hand der Schwingungsspektren möglich sind.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Musso, Chem. Ber. 88, 1915 [1955].

Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen und an Kohlenstoff gebundenen  $\pi$ -Elektronen sind bereits mehrfach an einer langwelligen Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum beobachtet worden: z. B. im 2-Hydroxy- und 2,2'-Dihydroxy-biphenyl (I)<sup>2-5)</sup>, im 1- und 2-Phenyl-äthanol<sup>5,6)</sup> mit den  $\pi$ -Elektronen der Phenylreste sowie im 2-Allyl-<sup>5)</sup> und 2-Äthynyl-phenol<sup>7)</sup> mit C—C-Doppel- und Dreifachbindungen. Sogar im Cyclopropylmethanol wurde neben der Bande für freie OH-Gruppen eine geringfügig verschobene zweite OH-Bande festgestellt<sup>8)</sup>.

2,2'-Dihydroxy-biphenyl (I), 3-[2-Hydroxy-phenyl]-naphthol-(2) (II)<sup>9)</sup>, 2,6,2',6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(4,4') (III)<sup>10)</sup>, 6,6'-Dihydroxy-bitolyl-(2,2') (IV) und 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1,1') (V) zeigen alle in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung unter Bedingungen, bei denen eine intermolekulare Wechselwirkung ausgeschlossen ist, im IR-Spektrum eine intensive und schmale OH-Valenzschwingungsbande um 3550/cm (Abbild. 1 und 2).



Abbild. 1. IR-Spektren von II, IV ( $c = 4 \cdot 10^{-3} m$ ) und III ( $c \sim 1 \cdot 10^{-3} m$ , gesätt. Lösung) in Tetrachlorkohlenstoff, Lithiumfluoridprisma, Schichtdicke 10 mm

Bei diesen Verbindungen sind also die Hydroxygruppen gegenüber den freien in den 3,3'- bzw. 4,4'-Hydroxylverbindungen (Tab. 1) schwach assoziiert. Aus der Übereinstimmung in der Bandenlage muß man schließen, daß die H-Brückenbindung

2) O. R. WULF, U. LIDDEL und S. B. HENDRICKS, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2287 [1936].

3) E. R. RICHARDS und H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1260.

4) W. LÜTTKE und R. MECKE, Z. physik. Chem. **196**, 56 [1950]; V. v. KEUSSLER und G. ROSSMY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 136 [1956].

5) A. W. BAKER und A. T. SHULGIN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5358 [1958].

6) D. S. TRIFAN, J. L. WEINMANN und L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6566 [1957].

7) V. PREY und H. BERBALK, Mh. Chem. **82**, 990 [1951].

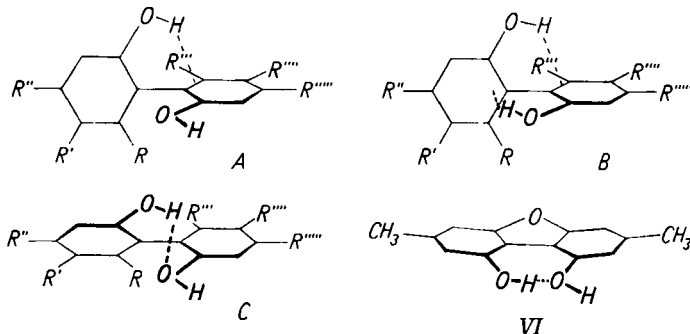
8) P. v. R. SCHLEYER, D. S. TRIFAN und R. BACSKAI, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6691 [1958].

9) II wurde aus Brasan durch Alkalischmelze dargestellt.

10) H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. **92**, 1416 [1959].

in allen Fällen gleichartig erfolgt, und zwar zu den  $\pi$ -Elektronen des anderen Ringes, wie es in Formel B angedeutet ist.

Ferner erkennt man in den Spektren dieser Verbindungen um 3600/cm eine schwache Bande (Abbild. 1), die anzeigt, daß bei allen Verbindungen die in 6.6'-Stellung Substituenten tragen, 3–5% der Hydroxygruppen nicht assoziiert vorliegen, also eine dem zweiten Benzolring abgewandte Konstellation einnehmen (Formel A). Bei I und II ist diese kurzwellige Nebenbande intensiver, und man erkennt noch eine breite langwellige Nebenbande, deren Schwerpunkt um 3490/cm liegt und die einer  $\text{OH}\cdots\text{OH}$ -Brücke zugeordnet werden muß. Bei allen Verbindungen, bei denen eine Annäherung der beiden Hydroxygruppen auf einen für H-Brücken günstigen Abstand durch Substituenten in 6.6'-Stellung nicht verhindert wird, nehmen etwa 15% der Molekeln eine in Formel C gezeichnete *cis*-Konstellation ein. Im 2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(4.4') (III) behindern also die Hydroxygruppen in 6.6'-Stellung die Ausbildung einer H-Brücke zwischen den Hydroxygruppen in 2.2'-Stellung und umgekehrt. Läge bei einem größeren Prozentsatz der Molekeln eine H-Brücke zwischen den Hydroxygruppen vor, so sollte man im IR-Spektrum zwei OH-Banden mit vergleichbarer Intensität erkennen, wie es im Spektrum des ebenen 4.5-Dihydroxy-2.7-dimethyl-dibenzofurans (VI) der Fall ist (Abbild. 2), wo sich diese Lage erzwungen findet.

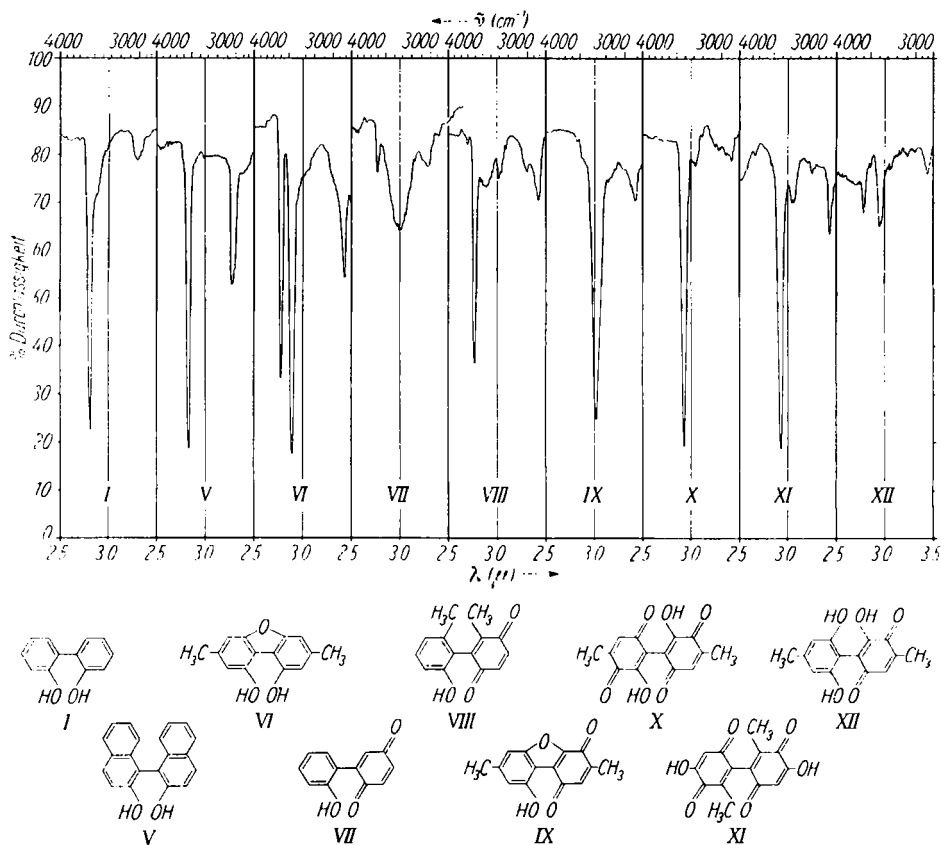


- I: alle R = H  
 II: R–R''' = H; R''', R'''' = benzo  
 III: R, R''' = OH; R', R'' = H; R'', R'''' = CH<sub>3</sub>  
 IV: R, R''' = CH<sub>3</sub>; R', R'', R''', R'''' = H  
 V: R, R' und R''', R'''' = benzo; R'', R'''' = H

Die intensiven Hauptbanden in den Spektren von I bis V besitzen eine geringe Halbwertsbreite ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ ), da die H-Brücken zu den  $\pi$ -Elektronen des anderen Ringes durch die Torsionsschwingung beider Ringsysteme gegeneinander nicht merklich beeinflußt werden. Die Substituenten in *o*-Stellung zur Biphenylverknüpfung erschweren das Durchschwingen der beiden aromatischen Reste um die gemeinsame Ebene so stark, daß es bei Raumtemperatur nur noch sehr selten<sup>11)</sup> oder überhaupt nicht mehr passiert und die beiden Ringe bevorzugt einen Winkel zueinander einnehmen, der von 0 bzw. 180° weit entfernt ist. Der Abstand der Brückenköpfe ändert

<sup>11)</sup> In Bezug auf die Torsionsfrequenz. In dieser Arbeit ist stets die Torsion der Ringe gegeneinander gemeint und nicht die der Hydroxygruppen um die C–O-Bindung.

sich bei nicht zu großen Amplituden kaum. Somit ist bei I und II die Brückenbildung zu den  $\pi$ -Elektronen des anderen Ringes nicht mit einer wesentlichen Entropieverminderung verbunden und deshalb gegenüber einer Brücke zwischen den beiden Hydroxygruppen, die eine Torsionsbewegung hemmt, begünstigt. Die langwellige



Abbild. 2. IR-Spektren von I, V–XI ( $c = 0.9 \cdot 10^{-3} m$ ) und XII ( $c < 0.5 \cdot 10^{-3} m$  gesätt. Lösung) in Tetrachlorkohlenstoff, Natriumchloridprisma, Schichtdicke 50 mm

OH-Bande der  $OH \cdots OH$ -Brücke in I und II ist breit und verwaschen, da sich der Sauerstoffabstand durch die Torsionsschwingung dauernd ändert. Die langwellige Verschiebung der OH-Hauptbande liegt bei allen Verbindungen mit  $\Delta\tilde{\nu}_{OH} = 40$  bis  $60/cm$  in der erwarteten Größenordnung.

Beim [2-Hydroxy-phenyl]-benzochinon<sup>12)</sup> (VII) sind die freien Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff des anderen Ringes attraktiver für die Hydroxygruppe als die  $\pi$ -Elektronen der  $C=C$ -Doppelbindung. Im IR-Spektrum (Abbild. 2) erkennt man an der größeren Verschiebung der OH-Bande ( $\Delta\tilde{\nu}_{OH} = 290/cm$ ), daß sich eine festere H-Brücke ausbildet, obwohl hier nach dem Kalottenmodell ein nichtebener

<sup>12)</sup> H.-J. TEUBER und W. RAU, Chem. Ber. 86, 1036 [1953].

7-Ring formuliert werden muß (Formel E). Außerdem ist die Bande stark verbreitert ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 263/\text{cm}$ ), da sich der O—O-Abstand während der Torsionsschwingung dauernd ändert. Im Spektrum erkennt man ferner eine weniger intensive spitze Bande bei 3603/cm, die anzeigt, daß etwa 8% der Molekeln von VII die Konstellation D einnehmen, in der die Hydroxygruppe wie im [3-Hydroxy-phenyl]-benzochinon (3610/cm) frei vorliegen muß. Im 3-[6-Hydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon (VIII) wird die

OH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum in  $\text{cm}^{-1}$ 

	in Kaliumbromid			in Tetrachlorkohlenstoff						
	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$
2.5-Dihydroxy-toluol	3311	287	294	3605	33	—	—	—	—	—
2-Hydroxy-biphenyl	3534	152	66	3600 <sub>s</sub>	—	3546	37	—	—	54
2.2'-Dihydroxy-biphenyl	3155	333	542	3597 <sub>s</sub>	—	3546	37	3480 <sub>s</sub>	—	51 117
(I)	—	—	—	3603	—	3560	10	3500 <sub>s</sub>	~100	43 103
3.3'-Dihydroxy-biphenyl	3289	300	314	3603	33	—	—	—	—	—
3-[2-Hydroxy-phenyl]- naphthol-(2) (II)	3236	266	258	3597 <sub>s</sub>	—	3546	38	3472 <sub>s</sub>	—	51 125
—	—	—	—	3594	—	3554	8	3490 <sub>s</sub>	~90	40 104
2.6.2'.6'-Tetrahydroxy- bitolyl-(4.4') (III)	3378	283	219	3597 <sub>s</sub>	—	3534	32	—	—	63
—	—	—	—	3601	—	3551	7	—	—	50
6.6'-Dihydroxy-bitolyl- (2.2') (IV)	3472	123	129	—	—	3534	33	—	—	67
—	3413	—	188	3601	—	3549	4	—	—	52
2.2'-Dihydroxy-binaphthyl- (1.1') (V)	3481	190	119	—	—	3534	32	—	—	69
—	3401	—	202	3603	—	3548	5	—	—	55
4.4'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1')	3344	243	253	3597*)	33	—	—	—	—	—
4.5-Dihydroxy-2.7-dimethyl- dibenzofuran (VI)	3185	281	412	3597	33	—	—	3448	53	149
2.7-Dihydroxy-4.5-dimethyl- dibenzofuran	3311	297	293	3603*)	35	—	—	—	—	—
[2-Hydroxy-phenyl]-benzo- chinon (VII)	3236	186	367	3603	55	—	—	3311	263	292
—	—	—	—	3604	15	—	—	3328	> 200	276
[3-Hydroxy-phenyl]-benzochinon	3205	194	405	3610*)	40	—	—	—	—	—
3-[6-Hydroxy-tolyl-(2)]- toluchinon (VIII)	3413	150	190	3610	39	—	—	3460	—	150
5-Hydroxy-2.7-dimethyl- dibenzofuranchinon (IX)	3205	101	398	—	—	—	—	3300	83	303
Phoenicin (X)	3236	255	367	—	—	—	—	3401	54	202
HENRICH's Dichinon (XI)	3279	345	324	—	—	—	—	3401	53	202
5-[2.6-Dihydroxy-tolyl-(4)]- 6-hydroxy-toluchinon (XII)	3300	290	297	3597*)	33	—	—	3384	79	213
HENRICH's Monochinon (XIII)	3367	403	230	3597*)	30	—	—	3390	110	207
3.6-Dihydroxy-toluchinon	3300	64	303	(3603)	—	—	—	3333	50	270
Molekülverbindung aus I und XIV	3436	116	161	3597 <sub>s</sub>	—	3546	40	3480 <sub>s</sub>	—	51 117

Die kursiv gedruckten Zahlen wurden mit einem Lithiumfluoridprisma gemessen  $\pm 3/\text{cm}$ , Auflösungsvermögen 3–5/cm, alle anderen Werte mit einem Natriumchloridprisma  $\pm 13/\text{cm}$ , Auflösungsvermögen 32/cm.

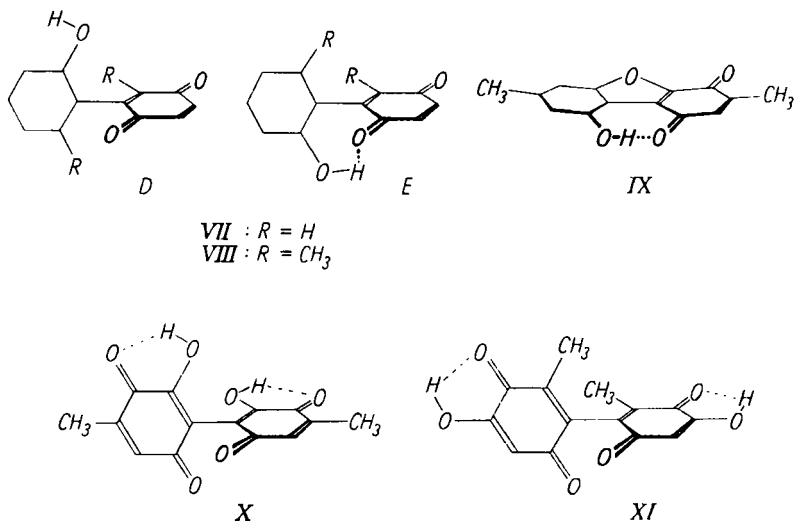
<sup>\*</sup> gesättigte Lösungen  $c < 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ , alle anderen 0.5 bis  $4.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . s = Schulter.

Ausbildung der H-Brücke zur Carbonylgruppe durch die Raumerfüllung der beiden Methylgruppen weitgehend verhindert, denn man findet im IR-Spektrum neben der intensiven und spitzen OH-Bande bei 3610/cm nur eine schwache, unscharfe zweite Bande, die weniger langwellig verschoben ist ( $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 150/\text{cm}$ ) als die Hauptbande im Spektrum von VII. Im Spektrum des ebenen 5-Hydroxy-2.7-dimethyl-dibenzofuranchinons (IX)<sup>10)</sup>, bei dem ein für H-Brücken sehr günstiger O—O-Abstand festliegt, findet man beim Vergleich mit den Spektren von VII und VIII nur eine relativ stark verschobene und scharfe Bande ( $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 303/\text{cm}$ ;  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 83/\text{cm}$ ).

Im Phoenicin (X)<sup>13)</sup> haben die Hydroxygruppen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Brückenbindung mit gleichstarken Partnern: einmal *interannular* zum Carbonyl-

<sup>13)</sup> TH. POSTERNAK, Helv. chim. Acta 21, 1326 [1938].

sauerstoff des anderen Chinonringes, und zweitens *intraannular* am Chinonsystem, an dem sie gebunden sind. Da die OH-Bande des Phoenicins in der Lage und Halbwertsbreite mit der des isomeren HENRICHschen Dichinons (XI)<sup>14</sup>, in dem nur die zweite Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brücken besteht, nahezu übereinstimmt, werden in Formel X zwei *intraannulare* H-Brücken formuliert. Nach den vorhin geschilderten thermodynamischen Überlegungen ist eine ebene Fünfringbrücke wahrscheinlicher als ein unebener Siebenring, der noch einen Schwingungsfreiheitsgrad einschränken würde.



Die schwachen Banden in den Spektren der Hydroxy-chinone um 3280/cm werden als Oberschwingung der Carbonylvalenzschwingung gedeutet, da sie auch bei hydroxylfreien Chinonen auftreten.

*Interannulare* H-Brücken sind in geringem Maße auch bei den Monochinonen XII<sup>10</sup> und XIII<sup>14</sup> zu erwarten, doch konnten die hierfür typischen OH-Banden neben den intensiven Banden der freien Hydroxygruppen und der intraannular assoziierten wegen zu geringer Löslichkeit nicht erkannt werden (Abbild. 2).

Von verschiedenen Autoren<sup>15-17</sup> sind Beziehungen zwischen dem Abstand der Sauerstoffatome und der OH-Bandenverschiebung bei OH...O-Brücken aufgefunden worden, doch gelten diese eigentlich nur für lineare H-Brücken<sup>18-21</sup>. Dennoch gelingt es auch bei gewinkelten *intramolekularen* Brücken, vernünftige Aussagen aus  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  über die Art und Häufigkeit von bestimmten Konstellationen zu erhalten, wenn man ähnliche Verbindungen

<sup>14</sup>) H. MUSSO, Chem. Ber. **91**, 349 [1958].

<sup>15</sup>) R. E. RUNDLE und M. PARASOL, J. chem. Physics **20**, 1487 [1952]; K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES und R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6480 [1955].

<sup>16</sup>) R. C. LORD und R. E. MERRIFIELD, J. chem. Physics **21**, 166 [1953].

<sup>17</sup>) O. GLEMSE und E. HARTERT, Naturwissenschaften **40**, 199 [1953]; **42**, 534 [1955]; Z. anorg. allg. Chem. **283**, 111 [1956].

<sup>18</sup>) L. HOFACKER und O. GLEMSE, Naturwissenschaften **42**, 369 [1955].

<sup>19</sup>) E. R. LIPPINCOTT und R. SCHROEDER, J. chem. Physics **23**, 1099 [1955].

<sup>20</sup>) C. M. HUGGINS und G. C. PIMENTEL, J. physic. Chem. **60**, 1615 [1956].

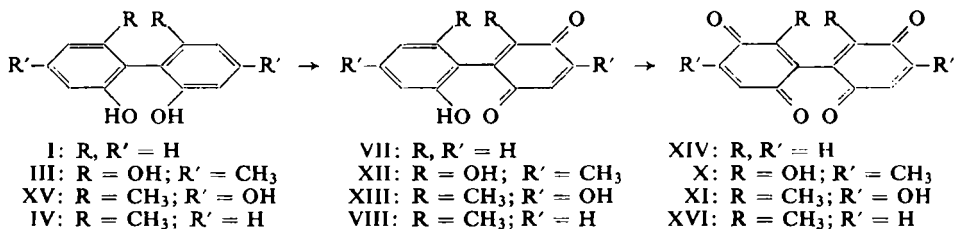
<sup>21</sup>) T. BÜRER, E. MAEDER und H. H. GÜNTARD, Helv. chim. Acta **40**, 1823 [1957].

mit denselben funktionellen Gruppen zum Vergleich heranzieht<sup>21, 22</sup>. Es wäre aber nicht sinnvoll, über die qualitativen Angaben von der H-Brückenfestigkeit in dieser Arbeit hinaus noch O—O-Abstände aus  $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$  zu berechnen, denn es handelt sich hier um verschieden stark gewinkelte Brücken, deren Glieder z. B. bei VII nicht in einer Ebene liegen, und außerdem ist die genaue Position des Wasserstoffs in den H-Brücken nicht bekannt.

Die hier formulierten H-Brücken gelten für verdünnte Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln und lassen sich nicht ohne weiteres auf Lösungen in polaren Stoffen, die sich selber an H-Brücken beteiligen können, wie Eisessig, Methanol und Wasser, oder auf die Verhältnisse im Kristall übertragen. So lösen sich diejenigen Verbindungen, bei denen alle Hydroxygruppen irgendwie — und sei es nur zu den  $\pi$ -Elektronen des anderen Ringes — assoziieren können, wesentlich besser in Cyclohexan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als ihre Isomeren, die nur im Kristall *intermolekulare* H-Brücken bilden können. Im Kristall liegen aber auch die leichter löslichen Verbindungen größtenteils *intermolekular* assoziiert vor, denn die OH-Banden der Festkörperspektren in Kaliumbromid sind allgemein gegenüber denen in Lösung stark verbreitert und häufig stärker langwellig verschoben als in Lösung.

#### ZUR DARSTELLUNG DER HYDROXY-BIPHENYL-CHINONE

Für die Synthese der Hydroxy-biphenyl-mono- und -dichinone hat sich die Teuber-Oxydation<sup>12)</sup> der entsprechenden Phenole mit Kalium-nitrosodisulfonat vorzüglich bewährt. Dieses Verfahren dürfte das einzige sein, mit dem sich die hier angegebenen Monochinone VII, VIII, XII und XIII bequem darstellen lassen.



Bei der Oxydation von 2,2'-Dihydroxy-biphenyl (I) erhielten H. J. TEUBER und W. RAU<sup>12)</sup> neben sehr wenig Biphenyl-dichinon (XIV) eine rotbraune Verbindung, für deren Konstitution sie zwischen [2-Hydroxy-phenyl]-benzochinon (VII) und einer Molekülverbindung aus gleichen Teilen Ausgangsmaterial I und Dichinon XIV nicht entschieden haben. Diese Substanz verhält sich chromatographisch wie eine einheitliche Verbindung, sublimiert unzersetzt und läßt sich mit Pyridin/Acetanhydrid zu einem gelben Chinonacetat (IR in KBr 1757/cm und 1667/cm) acetylieren, was beim Vorliegen einer Molekülverbindung nicht möglich wäre und für dieses Produkt die Formel VII beweist<sup>23)</sup>. Die dunkelrote Molekülverbindung wurde zum Vergleich aus den Komponenten I und XIV durch Kristallisation in wenig polaren Lösungsmitteln dargestellt. Unter verschiedenen Bedingungen erhält man sie in zwei Modifikationen, die sich ineinander umwandeln und in polaren Solvenzien, z. B. in Eisessig, wieder in die Komponenten zerlegen lassen, wogegen VII aus Eisessig einheitlich und unzersetzt kristallisiert. In Lösung zerfällt die Molekülverbindung, denn sie zeigt in Tetra-

<sup>22)</sup> L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2492 [1952]; 76, 4323 [1954]; 80, 5950 [1958].

<sup>23)</sup> Ann. b. d. Korr.: Dieser Beweis ist kürzlich auch von E. ADLER und R. MAGNUSSON auf ganz anderem Wege erbracht worden: Acta chem. scand. 13, 505 [1959].

chlorkohlenstoff die schmale OH-Bande bei 3546/cm wie die Phenolkomponente I, während VII bei 3311/cm absorbiert. Aus den IR-Spektren in Kaliumbromid erkennt man, daß die Hydroxygruppen des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls (I) im Kristall der reinen Verbindung stärker (3155/cm) assoziiert sind als in der Molekülverbindung (3436/cm) und somit die Festigkeit der Wasserstoffbrücken nicht für deren Bildung entscheidend sein kann.

Aus 2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(4.4') (III) und 4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2.2') (XV) erhält man mit Kalium-nitrosodisulfonat die entsprechenden Dichinone X<sup>10)</sup> und XI<sup>14)</sup> in guten Ausbeuten. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke in VII und IX kann nicht die Ursache dafür sein, daß sich diese Verbindungen auch mit einem großen Überschuß an Oxydationsmittel praktisch nicht zum Dichinon weiteroxydieren lassen, denn die Oxydation von 3.3'-Dihydroxy-biphenyl bleibt ebenfalls hauptsächlich auf der Stufe des [3-Hydroxy-phenyl]-benzochinons stehen.

6.6'-Dihydroxy-bitolyl-(2.2') (IV) liefert mit 4 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat unter den üblichen Bedingungen 12% d. Th. Bitolyl-(2.2')-dichinon (XVI) und 38% d. Th. Monochinon VIII. Eine Molekülverbindung konnte aus IV und XVI nicht dargestellt werden, wofür die Methylgruppen in *o*-Stellung zur Biphenylverknüpfung verantwortlich sein müssen.

Vom [3-Hydroxy-phenyl]-benzochinon und 3-[6-Hydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon (VIII) wurden als Derivate die Acetylverbindungen dargestellt.

Frau A. VOGT, Frl. Dipl.-Chem. I. SEEGER und Frl. G. BIRKE danken wir für die IR-Messungen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Unter Mitarbeit von G. SANDROCK und D. MAASSEN

Die IR-Spektren wurden im Perkin-Elmer, Modell 21, mit einem Natriumchloridprisma aufgenommen, die Kristallspektren in Kaliumbromid<sup>24)</sup> (0.5–0.7 mg/200 mg KBr), die Lösungsspektren in frisch über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliertem Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Konzentrationen bis hinab zu  $0.5 \cdot 10^{-3}m$  in 1-mm-, 10-mm- und 50-mm-Küvetten mit Natriumchloridfenstern. Das Auflösungsvermögen betrug unter diesen Bedingungen um 3333/cm 32/cm, die Reproduzierbarkeit der Maxima 13/cm. Die Spektren der Phenole und einiger Hydroxy-chinone wurden außerdem im Leitz-IR-Spektrographen mit einem Lithiumfluoridprisma untersucht, das eine maximale Auflösung von 3/cm besitzt (Abbild. 1). Die Eichung erfolgte mit einem Wasserdampfspektrum. Die Spektren wurden mit der kleinsten Registriergeschwindigkeit gemessen. 4.4'-Dihydroxy-biphenyl, 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl und 4.6.4'.6'-Tetrahydroxy-bitolyl-(2.2') (XV) lösten sich in Tetrachlorkohlenstoff so schwer, daß in der 50-mm-Küvette keine OH-Banden zu erkennen waren.

Die Substanzen wurden größtenteils chromatographisch gereinigt und alle kurz vor der Messung i. Hochvak. getrocknet bzw. sublimiert. Die Schmp. wurden unter dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert.

3-[2-Hydroxy-phenyl]-naphthol-(2) (II): Eine fein gepulverte Mischung aus 5 g *Brasan* und je 10 g Natrium- und Kaliumhydroxyd wurde in einem 60-ccm-Autoklaven 8 Stdn. auf

<sup>24)</sup> U. SCHIEDT und H. REINWEIN, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; B. FRANCK, ebenda 9b, 276 [1954].



350° erhitzt und die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt. Die von 3 g Rückstand filtrierte Lösung schied beim Ansäuern ein Öl ab, das mit Wasser gewaschen und aus wäbr. Äthanol umgefällt wurde. Das Reaktionsprodukt erstarrte auf Ton und lieferte beim Umkristallisieren aus Toluol 0.75 g (13.9% d. Th.) weiße Prismen vom Schmp. 138°. Zur Analyse wurde bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet.

$C_{16}H_{12}O_2$  (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.50 H 5.13

*Molekülverbindung aus 2,2'-Dihydroxy-biphenyl (I) und Biphenyldichinon (XIV):* Eine Mischung aus 93.4 mg I und 107.1 mg XIV wurde in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst, schnell auf etwa 3 ccm eingengt und langsam gekühlt, wobei sich rote Plättchen abschieden, die sich nach Umkristallisieren aus Chloroform (142.5 mg, 71% d. Th.) zwischen 156 und 164° zersetzten. Gelegentlich erhielt man auch kleine dunkelbraune Plättchen, häufig bei einem Überschuß an I, die sich bei 160° in dicke rote Stäbchen verwandelten und bei 166° (Zers.) schmolzen. Nach der Analyse handelt es sich um eine Modifikation der Molekülverbindung, die beide Partner im gleichen Mol.-Verhältnis 1:1 enthält. Beim Kristallisieren aus Benzol kann man ebenfalls beide Formen in besserer Ausbeute darstellen, aus Eisessig aber nur die rote Form in viereckigen Stäbchen vom Schmp. 166° (Zers.) und nur, wenn die Lösung 2–3 Moll. I enthält. Beim Umkristallisieren aus reinem Eisessig zerfallen beide Modifikationen, und man kann in 68% d. Th. das reine Dichinon XIV isolieren. Die braune Modifikation ist die instabilere, denn nach einigen Wochen wandelt sie sich größtenteils in die rote um; beim Befeuchten mit Eisessig geschieht das Gleiche in Minuten. Beim Übergießen mit Methanol zerfällt sie sofort, wobei die gelben Kristalle des Dichinons zurückbleiben; bei der roten Modifikation dauert es etwas länger, bis alles I herausgelöst ist. Zur Analyse wurde über KOH i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet.

$C_{12}H_{10}O_2 \cdot C_{12}H_6O_4$ (400.4)	Ber. C 71.99 H 4.03
braune Mod. aus $CHCl_3$	Gef. C 71.97 H 4.12
rote Mod. aus $CHCl_3$	Gef. C 71.90 H 4.05
rote Mod. aus Eisessig	Gef. C 72.03 H 4.08

[2-Hydroxy-phenyl]-benzochinon-(1.4) (VII), nach H.-J. TEUBER und W. RAU<sup>12)</sup> dargestellt, schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 186–188°. Bei der Chromatographie an neutralem Kieselgel mit Benzol wanderte es als einheitliche rotbraune Zone, bei der Sublimation i. Hochvak. ließ sich um 100° eine geringe gelbe Verunreinigung abtrennen. Die Hauptmenge sublimierte bei 130° und schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 198–202° (Zers.).

$C_{12}H_8O_3$  (200.2) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 71.79 H 3.94

[2-Acetoxy-phenyl]-benzochinon: Eine Lösung von 107 mg VII in 5 ccm trockenem Pyridin versetzte man mit 5 ccm *Acetanhydrid* und verdampfte nach 15 Min. i. Vak. zur Trockne. Den Rückstand chromatographierte man aus Benzol an neutralem Kieselgel und verdampfte das Eluat der gelben Hauptzone i. Vak. Bei der Destillation des öligen Rückstandes bei 130° i. Hochvak. erhielt man 110 mg (85% d. Th.) eines gelben Öles, das beim Anreiben durchkristallisierte. Aus Benzol/Cyclohexan kristallisiert es in hellgelben Blättchen vom Schmp. 58°. Zur Analyse wurde bei 20° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{14}H_{10}O_4$  (242.2) Ber. C 69.42 H 4.16  $COCH_3$  17.8 Gef. C 69.45 H 4.21  $COCH_3$  17.7

[3-Hydroxy-phenyl]-benzochinon: Eine Lösung von 645 mg 3,3'-Dihydroxy-biphenyl in 70 ccm Methanol versetzte man mit einer Lösung von 4.0 g (4 Moll.) Kalium-nitrosodisulfonat und 1 g Natrium-dihydrogenphosphat in 210 ccm Wasser und schüttelte das Reaktionsprodukt nach 20 Min. mit Äther aus. Den z.T. krist. Rückstand (565 mg) aus der über Natriumsulfat getrockneten und i. Vak. verdampften Ätherlösung chromatographierte

man an neutralem Kieselgel. Mit Benzol eluierte man zuerst eine hellgelbe Zone, deren Verdampfungsrückstand (22 mg) sich wie Biphenyl-dichinon verhielt und nicht weiter untersucht wurde. Es folgte die orangefarbene Hauptzone, deren Eluat, i. Vak. verdampft, 235 mg rotbraune Kristalle lieferte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man 153.4 mg (22% d. Th.) orangebraune spitze Plättchen, die sich von 207–215° zersetzten. Zur Analyse wurde bei 75° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{12}H_8O_3$  (200.2) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 71.74 H 3.95

[3-Acetoxy-phenyl]-benzochinon: Aus 71 mg [3-Hydroxy-phenyl]-benzochinon erhielt man bei der Acetylierung wie bei VII nach Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan 58.4 g (68% d. Th.) Drusen aus spitzen orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 103°. Zur Analyse wurde bei 75° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{14}H_{10}O_4$  (242.2) Ber. C 69.42 H 4.16  $COCH_3$  17.8 Gef. C 69.60 H 4.16  $COCH_3$  18.2

3-[6-Hydroxy-tolyl-(2)]-toluchinon (VIII) und Bitolyl-(2,2')-dichinon (XVI): Eine Lösung von 217 mg IV in 10 ccm Aceton und 20 ccm Wasser versetzte man mit einer Lösung von 1.20 g (4 Moll.) Kalium-nitrosodisulfonat und 0.50 g Natrium-dihydrogenphosphat in möglichst wenig kaltem Wasser und schüttelte nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure dreimal mit Chloroform aus. Den Rückstand aus der über Natriumsulfat getrockneten, i. Vak. verdampften Chloroformlösung (227 mg) chromatographierte man mit Benzol/Chloroform (4:1) an neutralem Kieselgel. Die schnell wandernde gelbe Zone lieferte nach dem Abdampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Äthanol 27.5 mg (11.9% d. Th.) tiefgelbe Plättchen des Bitolyl-(2,2')-dichinons (XVI) vom Schmp. 169° (Lit.<sup>25)</sup>: 169–170°. Aus der orangefarbenen Hauptzone erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 94.5 mg VIII (38.6% d. Th.), orangefarbene Prismen oder Plättchen vom Schmp. 150°. Zur Analyse wurde bei 70° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.47 H 5.21

3-[6-Acetoxy-tolyl-(2)]-toluchinon-(1.4): 76 mg VIII wurden wie VII acetyliert und lieferten nach der Chromatographie und zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan 60.6 mg (67.4% d. Th.) gelbe spitze Kristalle vom Schmp. 101°. Zur Analyse wurde bei 50° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22  $COCH_3$  15.9 Gef. C 71.39 H 5.14  $COCH_3$  16.1

<sup>25)</sup> R. ADAMS und B. R. BAKER, J. Amer. chem. Soc. 63, 535 [1941].