## 81. Sur les quinones dérivées du diphényle formées par oxydation d'éthers de benzohydroquinones substituées

par **Th. Posternak, W. Alcalay, R. Luzzati** et **A. Tardent.**

(7 II 48)

On sait que l'oxydation de certains éthers d'hydroquinones substituées au noyau donne lieu à une soudure de deux molécules avec formation de substances fortement colorées.

A partir de composés naphtaléniques, on obtient de cette manière des quinones «indigoïdes» dérivant des dinaphtyles. L'oxydation de l'éther monométhylique de l'α-naphtohydroquinone fournit une substance bleue dont la structure indigoïde (I) paraît bien établie[1]). Certains dérivés substitués des naphtols α et β se transforment également par oxydation en quinones indigoïdes[2]).

Les éthers de certains produits de substitution de la benzo-hydroquinone donnent naissance, eux aussi, par oxydation, à des substances monoquinoniques résultant d'une soudure de deux molécules. La plus anciennement connue que nous désignerons sous le nom de quinone de *Nietzki* a été obtenue par oxydation chromique de la diméthyltoluhydroquinone[3]). Cette substance, violette à l'état solide, rouge en solution, répond à la formule $C_{16}H_{16}O_4$ et contient deux groupes méthoxyles. *Nietzki* lui avait d'abord attribué une structure indigoïde puis une structure p-quinonique sans apporter à vrai dire d'arguments décisifs en faveur de l'une ou de l'autre des deux constitutions. Plus tard *Noelting* et *Werner*[4]) obtinrent, par oxydation de l'éther diéthylique de la toluhydroquinone, une substance analogue.

En 1933, *Erdtman*[5]) montra que la quinone de *Nietzki* et celle de *Noelting* et *Werner* dérivent du p,p'-ditolyle. Il attribua d'autre part aux deux quinones des constitutions indigoïdes (II et III). Sa démonstration fut la suivante. Ayant préparé les dihydro-dérivés des deux substances, il éthyla celui de la quinone de *Nietzki* et méthyla celui de la quinone de *Noelting* et *Werner*. Si les deux quinones étaient de structure p-quinonique, les deux diméthoxy-diéthoxy-p,p'-ditolyles obtenus ainsi à leurs dépens, devraient être identiques. *Erdtman* indique avoir obtenu des produits différents fondant resp. à 116—118° et à 94—96°, auxquels il attribua les formules IV et V; les deux quinones devraient par conséquent avoir les structures indigoïdes II et III.

---

[1]) *Russig*, J. pr. [2] **62**, 53 (1900); *Goldschmidt*, B. **61**, 373 (1928).

[2]) *Rieche* et *Rudolph*, B. **73**, 335 (1940); *Alberti*, A. **450**, 304 (1926).

[3]) *Nietzki* et coll., B. **11**, 1279 (1878); **31**, 1337 (1898); A. **215**, 163 (1882).

[4]) B. **23**, 3247 (1890).

[5]) Proc. R. Soc. [A] **143**, 191 (1933).

Au cours d'une synthèse de pigment fungien, l'un de nous[1]) eut entre les mains la quinone de *Nietzki* ce qui nous incita à l'étudier de plus près et à préparer des substances analogues.

Par oxydation chromique d'éthers diméthyliques VI de la benzo-hydroquinone portant un substituant nucléaire du premier ordre, nous avons obtenu une série de substances dont voici la liste:

| *Ethers diméthyliques de benzo-hydro-quinones substituées.* | *Formules des produits d'oxy-dation correspondants.* | |
|---|---|---|
| Chloro-diméthylhydroquinone | $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$ | (IX) |
| Bromo-diméthylhydroquinone | $C_{14}H_{10}O_4Br_2$ | (XI) |
| Iodo-diméthylhydroquinone | $C_{14}H_{10}O_4I_2$ | (XII) |
| Phényl-diméthylhydroquinone | $C_{26}H_{20}O_4$ | (XIII) |
| p-Diphényl-diméthylhydroquinone | $C_{38}H_{28}O_4$ | (XIV) |
| Acétamino-diméthylhydroquinone | $C_{18}H_{18}O_6N_2$ | (XV) |
| Acide diméthoxy-2,5-hydrocinnamique | $C_{20}H_{20}O_8$ | (XVI) |

Ces substances contiennent deux groupes méthoxyles; leur couleur rouge sang en solution ressemble à s'y méprendre à celle de la quinone de *Nietzki*. Par analogie à la formule II d'*Erdtman*, on devait, semblait-il, leur attribuer des formules indigoïdes.

Lorsque le substituant de la diméthylhydroquinone est du 2e ordre (nitro-diméthylhydroquinone; acide diméthyl-gentisique) l'oxydation chromique ne donne pas lieu, comme nous l'avons constaté, à une réaction analogue.

Nous avons alors observé deux réactions qui nous firent douter des formules indigoïdes d'*Erdtman*:

Si l'on traite par le chlorure d'aluminium un mélange de diméthyltoluhydroquinone et de toluquinone, on obtient par réaction de *Pummerer*[2]) un produit d'addition qui normalement doit représenter le dihydroxy-2,5-diméthoxy-2′,5′-diméthyl-4,4′-diphényle (XVII); or ce produit s'est montré identique à la dihydroquinone de *Nietzki*.

De même l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chloroquinone et de diméthyl-chlorhydroquinone fournit une substance identique au dérivé dihydrogéné de la quinone chlorée $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$ (IX). Ces réactions sont incompatibles avec des formules indigoïdes à moins d'admettre des migrations de groupe méthyle sous l'action du chlorure d'aluminium.

Au cours de ces réactions, il se forme en outre du tétraméthoxy-2,5,2′,5′-diméthyl-diphényle-4,4′ (XIX) et du tétraméthoxy-2,5,2′,5′-dichlorodiphényle-4,4′ (XXI) résultant de la soudure par déshydrogénation de deux mol. resp. de diméthyltoluhydroquinone et de diméthylchlorhydroquinone. Le composé XXI, qui était nouveau, a été préparé, d'autre part, au moyen de la réaction d'*Ullmann* à partir du chloro-2-iodo-5-diméthoxy-1,4-benzène (XXV) obtenu lui-même à partir du chloro-2-amino-5-diméthoxy-1,4-benzène (XXIV). La substance XXI se prépare aussi par méthylation des dérivés hydrogénés des quinones IX et XXVIII.

[1]) *Th. Posternak*, Helv. **21**, 1328 (1938).

[2]) B. **55**, 3105 (1922); **60**, 1442 (1927).

Nous avons alors cherché à synthétiser des substances p-quinoniques répondant indubitablement aux formules VII et IX pour les comparer à la quinone de *Nietzki* et à la quinone chlorée IX. Dans le cas du produit chloré, nous y sommes parvenus de la manière suivante: le dérivé diazoïque du diméthoxy-1,4-amino-5-chloro-2-benzène (XXIV) fournit en présence de benzoquinone[1]) la diméthoxy-3,6-chloro-4-diphéno-3′,6′-quinone (XXVI); cette dernière traitée par le chlore donne une substance évidemment p-quinonique qui est identique à la quinone chlorée IX formée par oxydation de la diméthylchlorhydroquinone.

En présence de ce résultat, nous avons jugé nécessaire de contrôler les indications d'*Erdtman*. Contrairement à cet auteur, nous avons constaté que le diméthoxy-diéthoxy-p,p′-ditolyle obtenu par éthylation de la dihydroquinone de *Nietzki* fond à 94—95° et est identique, d'après le F. de mélange, avec le produit de méthylation de la dihydroquinone de *Noelting* et *Werner*.

Nous avons effectué la même suite de réactions dans la série chlorée. Par oxydation de l'éther diéthylique de la chlorhydroquinone, on obtient un produit quinonique X dont le dihydro-dérivé fournit par méthylation un diméthoxy-diéthoxy-p,p′-dichlorodiphényle identique à celui qui se forme par éthylation du dihydro-dérivé de la quinone IX.

Il résulte définitivement de cet ensemble de faits que les quinones de *Nietzki* et de *Noelting* et *Werner* répondent resp. aux formules p-quinoniques VII et VIII. De même par oxydation des éthers méthyliques et éthyliques de la chlorhydroquinone, il se forme les substances p-quinoniques IX et X. Par généralisation, nous attribuons également des formules p-quinoniques (XI, XII, XIII, XIV, XV et XVI) à toutes les autres substances obtenues par oxydation d'éthers de la benzohydroquinone portant au noyau un substituant de premier ordre.

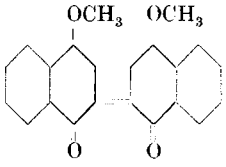
Par oxydation nitrique, les monoquinones IX et X ont fourni resp. les diquinones XXVIII (dichloro-4,4′-diquinone) et XXIX (dibromo-4,4′-diquinone); de même la substance XIII se transforme par oxydation chromique en diphényl-4,4′-diquinone (XXX). L'oxydation directe de la quinone XIV ayant présenté des difficultés, nous en avons préparé le dihydrodérivé qui, après déméthylation par l'acide iodhydrique suivie d'oxydation chromique, nous a fourni la di-(p-diphényl)-4,4′-diquinone (XXXI) cherchée.

Faisons remarquer que les substances XIII et XXX dérivent du quaterphényle; d'autre part, les composés XIV et XXXI se rattachent au sexiphényle.

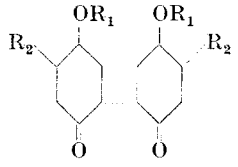
Comme nous l'avons dit au début, l'oxydation de l'éther monométhylique de l'α-naphtol conduit à une quinone indigoïde authentique I. Nous nous sommes demandé s'il en serait de même de l'oxy-

[1]) Cf. *Kvalnes*, Am. Soc. **56**, 2478 (1934).

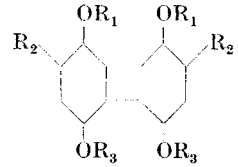
dation d'un éther monométhylique de la toluhydroquinone, l'hydroxy-1-méthoxy-4-méthyl-5-benzène XXXII[1]). On a indiqué[2]) que ce composé fournit par oxydation au moyen du chlorure de fer (III) une substance identique à la quinone de *Nietzki*[2]) (VII). Nous avons obtenu en réalité par cette oxydation un produit $C_{15}H_{14}O_4$ de couleur analogue à celle de VII, mais de caractère phénolique et ne contenant qu'un seul groupe méthoxyle. L'acétylation réductrice fournit un dérivé



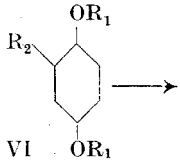
I



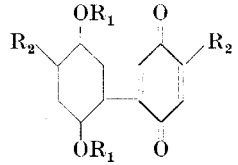
II $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$
III $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = CH_3$



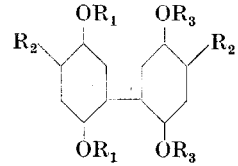
IV $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = C_2H_5$
V $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CH_3$



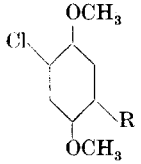
VI



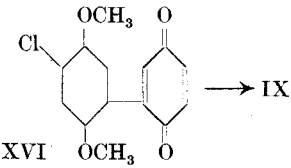
VII $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$
VIII $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = CH_3$
IX $R_1 = CH_3$; $R_2 = Cl$
X $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = Cl$
XI $R_1 = CH_3$; $R_2 = Br$
XII $R_1 = CH_3$; $R_2 = I$
XIII $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$
XIV $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$-p-$C_6H_4$
XV $R_1 = CH_3$; $R_2 = AcNH$
XVI $R_1 = CH_3$; $R_2 = (CH_2)_2$-COOH



XVII $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = H$
XVIII $R_1 = CH_3$; $R_2 = Cl$; $R_3 = H$
XIX $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CH_3$
XX $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = C_2H_5$
XXI $R_1 = CH_3$; $R_2 = Cl$; $R_3 = CH_3$
XXII $R_1 = CH_3$; $R_2 = Cl$; $R_3 = C_2H_5$

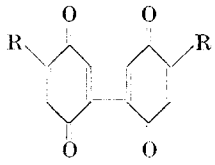


XXIII $R = NO_2$
XXIV $R = NH_2$
XXV $R = I$

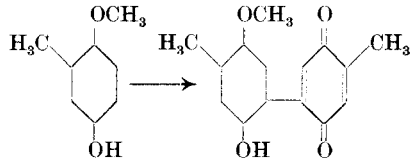


XXVI

IX

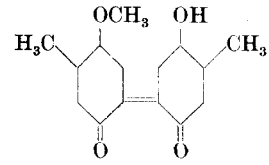


XXVII $R = CH_3$
XXVIII $R = Cl$
XXIX $R = Br$
XXX $R = C_6H_5$
XXXI $R = C_6H_5$-p-$C_6H_4$



XXXII

XXXIII



XXXIV

[1]) *Bamberger*, A. **390**, 175 (1912).
[2]) *Nietzki*, A. **215**, 166 (1882).

triacétylé; l'oxydation nitrique le transforme en diméthyl-4,4'-diquinone (XXVII). Ces faits montrent qu'il s'agit très probablement de la diméthyl-4,4'-méthoxy-3-hydroxy-6-diphéno-3',6'-quinone (XXXIII) (ou encore de sa forme tautomère XXXIV).

Contrairement à ce qui a été observé dans la série du naphtalène, les substances indigoïdes dérivées du diphényle n'ont donc guère tendance à se former. A l'heure actuelle, il semble qu'on n'en connaisse aucun représentant authentique[1]).

M. le Dr *J. Brull* a bien voulu déterminer les spectres d'absorption[2]), en solution alcoolique fraîchement préparée, des substances VII, IX et XIII ainsi que celui de la substance de base, la phénylquinone (fig. 1).

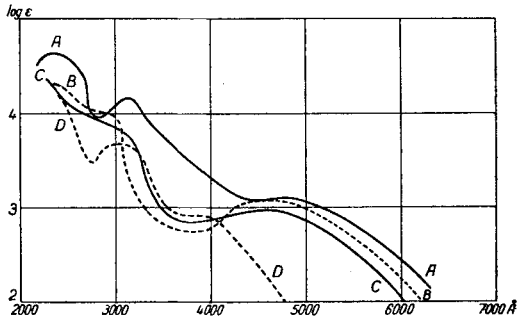



Fig. 1.

A: Diméthoxy-3,6-diphényl-4,4'-diphéno-3',6'-quinone XIII;
B: Diméthoxy-3,6-diméthyl-4,4'-diphéno-3',6'-quinone VII;
C: Diméthoxy-3,6-dichloro-4,4'-diphéno-3',6'-quinone IX;
D: Phénylquinone.

## Partie expérimentale.

*Préparation d'éthers d'hydroquinones substituées.*

*Chlorodiméthylhydroquinone et bromodiméthylhydroquinone.* Ces produits ont été préparés par méthylation de la chlorhydroquinone et de la bromhydroquinone au moyen du sulfate de méthyle. L'éther chloré (rendement 92%) bout à 124—126° (17 mm.); l'éther bromé (rendement 70%) à 143—145° (22 mm.).

L'*iododiméthylhydroquinone* a été préparé suivant les indications de *Kaufmann* et *Fritz*[3]).

*Chlorodiéthylhydroquinone.* On introduit 14,4 gr. de monochlorhydroquinone et 46,8 gr. d'iodure d'éthyle dans une solution de 7 gr. de sodium dans 60 cm³ d'alcool absolu. On chauffe ensuite 2 h. à l'ébullition à reflux dans une atmosphère d'azote; puis on

[1]) Cf. les tentatives infructueuses de *Willstätter* et *Kalb*, B. **38**, 1233 (1905), de déshydrogéner en quinone le dihydroxy-2,2'-diphényle.

[2]) M. le Prof. *H. von Halban†* avait eu la grande obligeance de nous autoriser à employer, pour ces mesures, les appareils de l'Institut de Chimie physique de l'Université de Zurich.

[3]) B. **41**, 4416 (1908).

verse dans l'eau, extrait à l'éther, lave à la soude caustique et sèche sur du $CaCl_2$. Après évaporation de l'éther le produit distille à 143—145° (20—23 mm. Hg).

*Diacétoxy-2,5-diphényle.* Ce composé a été préparé avec un rendement de 90% par acétylation réductrice de la phénylbenzoquinone au moyen de l'anhydride acétique et de la poudre de zinc en présence de pyridine. Le produit précipité par l'eau est recristallisé dans la ligroïne. Prismes fondant à 69—70°.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}O_4$ | Calculé C 71,10 | H 5,22% |
| | Trouvé „ 71,07 | „ 5,30% |

*Diacétoxy-2,5-terphényle.* Il a été préparé d'une manière analogue au précédent par acétylation réductrice de la p-diphényl-quinone[1]). Rendement 97%. Prismes (alcool) fondant à 121—122°.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{22}H_{18}O_4$ | Calculé C 76,28 | H 5,24% |
| | Trouvé „ 76,19 | „ 5,28% |

*Diméthoxy-2,5-diphényle.* Il a été préparé à partir du diacétoxy-2,5-diphényle par traitement au moyen du sulfate de méthyle et de la soude caustique d'après la méthode de *Bargellini*[2]). Prismes (alcool) fondant à 40—41°; le DRP. 566.521 qui décrit la préparation du produit par une autre méthode indique 42°.

*Diméthoxy-2,5-terphényle.* Il a été préparé d'une manière analogue au composé précédent à partir du diacétoxy-2,5-terphényle. Prismes (alcool ou acide acétique) fondant à 158—159°. Le DRP. 566.521 et *H. France* et coll.[3]) qui préparent ce composé par d'autres méthodes indiquent resp. 158—159° et 159—160°.

*Oxydation des éthers diméthyliques d'hydroquinones en dérivés de la diphéno-3,6-quinone.*

A titre d'exemple nous indiquons ici le mode opératoire pour la préparation de la *dichloro-4,4'-diméthoxy-3,6-diphéno-3',6'-quinone* (*IX*).

6 gr. de chlorodiméthylhydroquinone (0,019 mol.) sont dissous dans 70 cm³ d'acide acétique glacial; on ajoute 12 cm³ d'eau, puis, en refroidissant dans la glace, 8 cm³ d'acide sulfurique concentré. En continuant à refroidir, on introduit ensuite, goutte à goutte en agitant, 36 cm³ d'une solution 6,1-n. de bichromate de sodium dans l'eau (11 at. 0 actif par mol.); on laisse ensuite reposer 15 minutes, puis essore la quinone précipitée qu'on lave à fond à l'eau. Le produit brut (2,3 gr., F. 168—171°) fournit après recristallisation dans 90 parties d'alcool des tablettes violettes fondant à 174—175°.

La préparation des composés X, XI, XII, XIII, XV et XVI a été effectuée dans des conditions analogues.

Pour la préparation de la *di-(p-diphényl)-4,4'-diméthoxy-3,6-diphéno-3',6'-quinone* (*XIV*) la prescription ci-dessus a été modifiée: 120 mgr. de diméthoxy-2,5-terphényle sont dissous dans un mélange de 6 cm³ $CH_3COOH$ + 0,1 cm³ $H_2SO_4$. On ajoute, à 80—90°, en agitant, 4 cm³ de $Na_2Cr_2O_7$ 6,35-n. et chauffe jusqu'au début de l'ébullition. Au bout de 24 h. on essore, lave à l'acide acétique à 50% puis à l'eau et recristallise dans l'acide acétique glacial. Aiguilles rouge orange (10—15 mgr.) fondant à 250—252°.

Les propriétés des différents produits obtenus sont indiquées dans le tableau I. En solution, leur couleur est rouge sang.

*Oxydations en dérivés diquinoniques.*

*Dichloro-4,4'-diphéno-3,6,3',6'-diquinone* (*XXVIII*). 37 mgr. de dichloro-4,4'-diméthoxy-3,6-diphéno-3'6'-quinone (IX) sont chauffés à l'ébullition avec 0,3 cm³ $HNO_3$ D 1,4. Au bout de quelques minutes, le produit est entièrement transformé en

[1]) *Kvalnes*, Am. Soc. **56**, 2478 (1934).
[2]) G. **49**, 449 (1911).
[3]) Soc. **1939**, 1283.

**Tableau I.**

| Substances | Formules brutes | Calculé en % | Trouvé en % | F. (dissolvant de recristallisation); couleurs à l'état solide |
|---|---|---|---|---|
| Diméthoxy-3,6-dichloro-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (IX) | $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$ | C 53,70; H 3,22; Cl 22,64. | C 54,07; H 3,33; Cl 22,99. | 174—175° (alcool); violet. |
| Diéthoxy-3,6-dichloro-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (X) | $C_{16}H_{14}O_4Cl_2$ | C 56,32; H 4,14. | C 56,13; H 4,05. | 140—142° (alcool); vert. |
| Diméthoxy-3,6-dibromo-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (XI) | $C_{14}H_{10}O_4Br_2$ | C 41,82; H 2,51; | C 41,78; H 2,53. | 175—176° (alcool); violet. |
| Diméthoxy-3,6-diiodo-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (XII) | $C_{14}H_{10}O_4I_2$ | C 33,90; H 2,03; $-OCH_3$ 12,51. | C 33,84; H 2,15; $-OCH_3$ 12,12. | 171—172° (alcool); vert. |
| Diméthoxy-3,6-di(phényl)-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (XIII) | $C_{26}H_{20}O_4$ | C 78,77; H 5,08; $-OCH_3$ 15,65. | C 78,92; H 4,92; $-OCH_3$ 16,17. | 181—182° (alcool); violet. |
| Diméthoxy-3,6-di(p-diphényl)-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (XIV) | $C_{38}H_{28}O_4$ | C 83,18; H 5,14; $-OCH_3$ 11,32; p. mol. 548. | C 82,98; H 5,31; $-OCH_3$ 10,7; p. mol. 546 (*Rast*) | 250—252° (acide acétique ou dioxane); rouge orange. |
| Diméthoxy-3,6-diacétamino-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (XV) | $C_{18}H_{18}O_6N_2$ | C 60,33; H 5,06; N 7,82. | C 59,95; H 5,18; N 7,67. | 307—309° bloc *Maquenne* (acide acétique); violet. |
| Diméthoxy-3,6-di(ω-carboxy-éthyl)-4,4′-diphéno-3′,6′-quinone (XVI) | $C_{20}H_{20}O_8$ | C 61,85; H 5,19; $-OCH_3$ 15,98. | C 61,90; H 5,09; $-OCH_3$ 14,82. | 193—194° (alcool); violet. |

prismes jaunes (20 mgr.; F. 191—194°) qu'on essore, lave à l'eau et recristallise dans 10 parties d'acide acétique glacial. Longues aiguilles jaunes fondant à 194—195°.

$C_{12}H_4O_4Cl_2$ Calculé C 50,91 H 1,42%
Trouvé „ 50,69 „ 1,69%

*Dibromo-4,4'-diphéno-3,6,3',6'-diquinone (XXIX).* Elle a été préparée de la même manière que le produit précédent, à partir de la quinone bromée XI. F. 187—188°.

$C_{12}H_4O_4Br_2$ Calculé C 38,74 H 1,08%
Trouvé „ 39,21 „ 1,12%

*Diphényl-4,4'-diphéno-3,6,3',6'-diquinone (XXX).* 34 mgr. de diméthoxy-3,6-diphényl-4,4'-diphéno-3'6'-quinone (XIII) sont dissous dans 0,25 cm³ d'acide acétique glacial. On refroidit dans la glace et ajoute 0,04 cm³ d'un mélange de 1 vol. $H_2SO_4$ concentré et 3 vol. $H_2O$, puis 0,17 cm³ d'une solution dans l'acide acétique glacial de $CrO_3$ 6-n. On chauffe 6 h. à 40°. Le précipité jaune lavé à l'eau est recristallisé dans le nitrobenzène. Pour l'analyse on sublime dans le vide poussé. Paillettes jaunes fondant à 304—309° (bloc *Maquenne*). Par microdistillation sur la poudre de zinc[1]), à 420—450° dans le vide (15 mm.), les substances XIII et XXX fournissent du quaterphényle (F. et F. de mélange 305° non corr.).

$C_{24}H_{14}O_4$ Calculé C 78,68 H 3,85%
Trouvé „ 78,83 „ 4,15%

*Di(p-diphényl)-4,4'-tétrahydroxy-3,6,3',6'-diphényle.* 70 mgr. de la quinone XIV sont traités à chaud par la poudre de zinc et l'acide acétique glacial. Décoloration immédiate. Le liquide filtré est dilué de plusieurs volumes d'eau. Le précipité (60 mgr.) est chauffé 3 h. à reflux avec de l'acide iodhydrique D 1,7. Le tétrahydroxysexiphényle (48 mgr.) qui s'est séparé est recristallisé dans 200 parties de nitrobenzène. Paillettes nacrées fondant à 385—387° (bloc *Maquenne*), solubles dans la soude caustique. Réaction rouge orange avec $FeCl_3$.

$C_{36}H_{26}O_4$ Calculé C 82,74 H 5,02%
Trouvé „ 82,62 „ 5,19%

*Di(p-diphényl)-4,4'-diphéno-3,6,3',6'-diquinone (XXXI).* Le produit précédent (30 mgr.) est dissous dans 3,5 cm³ de dioxane. On ajoute 1 cm³ $H_2SO_4$ 2-n. et 2,5 cm³ $Na_2Cr_2O_7$ 6,35-n. et chauffe un instant à l'ébullition. Après refroidissement, le produit (30 mgr.) est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans 160 parties de nitrobenzène. Tables rhombiques jaune or fondant à 360—362° (bloc *Maquenne*).

$C_{36}H_{22}O_4$ Calculé C 83,38 H 4,27%
Trouvé „ 83,55 „ 4,17%

*Diméthoxy-3,6-chloro-4-diphéno-3',6'-quinone (XXVI).*

*Chloro-2-nitro-5-diméthoxy-1,4-benzène (XXIII).* Ce composé (F. 144—145°) avait été préparé à partir de l'amino-2-nitro-5-diméthoxy-1,4-benzène par réaction de Sandmeyer[2]). Nous l'avons obtenu à partir de la chlorodiméthyl-hydroquinone en la nitrant dans les conditions décrites pour la nitration de la diméthyl-toluhydroquinone[3]).

*Chloro-2-amino-5-diméthoxy-1,4-benzène (XXIV).* Nous l'avons préparé à partir du corps nitré précédent en le réduisant par le chlorure stanneux. F. 117—118°; le A.P. 1.919.580 indique 118—119°.

*Diméthoxy-3,6-chloro-4-diphéno-3',6'-quinone (XXVI).* 448 mgr. du chlorhydrate de l'amine précédente sont dissous dans 3 cm³ d'eau. On ajoute 0,4 cm³ HCl conc., refroidit dans la glace et diazote (papier iodo-amidonné) au moyen de 0,55 cm³ d'une solution 3,4-m. de nitrite de sodium. Après addition de 500 mgr. d'acétate de sodium anhydre, on

[1]) *Kögl* et *Deijs*, A. **515**, 20 (1934).
[2]) A. P. 1 919 580 (1933).
[3]) *Erdtman*, Proc. R. Soc. [A] **143**, 219 (1933).

verse petit à petit, en agitant, dans une solution de 260 mgr. de benzoquinone dans 7 cm³ d'alcool à 60% refroidi à 1—2°. Il se produit un violent dégagement d'azote. Après 2 h. de repos dans la glace, on essore le précipité formé (370 mgr.) qu'on traite quelques heures à 0° par deux parties d'alcool. On le recristallise ensuite 4—5 fois dans 8 parties d'alcool chaud. Plaquettes rouges (230 mgr.) fondant à 131—133°.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_{11}O_4Cl$ | Calculé C 60,33 | H 3,98% |
| | Trouvé „ 60,17 | „ 4,01% |

Le produit d'acétylation réductrice fond à 95—96°.

*Diméthoxy-3,6-dichloro-4,4'-diphéno-3',6'-quinone (IX) par chloruration de la quinone XXVI.*

255 mgr. de diméthoxy-3,6-chloro-4-diphéno-3',6'-quinone sont traités à température ordinaire durant 6—7 h. par 3 cm³ d'une solution 0,84-n. de chlore dans l'acide acétique glacial. La quinone se dissout d'abord; son produit d'addition dichloré se sépare ensuite en aiguilles jaunes (195 mgr.) fondant à 144—146°. Ce dichlorure est chauffé 10 minutes à l'ébullition à reflux avec 8 cm³ d'alcool absolu; le liquide devient acide au Congo et par refroidissement il se dépose des plaquettes violettes (130 mgr.). Après plusieurs recristallisations dans 100 parties d'alcool elles fondent à 172—174°; d'après le F. de mélange, le produit est identique à la substance IX obtenue par oxydation de la chlorodiméthylhydroquinone.

*Diméthoxy-3,6-diéthoxy-3',6'-dichloro-4,4'-diphényle (XXII).*

*A partir de la diméthoxy-3,6-dichloro-4,4'-diphéno-3',6'-quinone (IX).* La quinone IX a d'abord été soumise à l'acétylation réductrice dans les conditions habituelles par l'anhydride acétique et la poudre de zinc en présence de pyridine. Le *diméthoxy-3,6-diacétoxy-3',6'-dichloro-4,4'-diphényle* ainsi obtenu fond après recristallisation dans l'alcool à 119—120°.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{18}H_{16}O_6Cl_2$ | Calculé C 54,15 | H 4,04% |
| | Trouvé „ 53,78 | „ 3,87% |

Le dérivé diacétylé précéden test ensuite saponifié par chauffage de 20 minutes avec 10 parties d'une solution de HCl n. dans l'alcool méthylique absolu. Après évaporation dans le vide, le résidu de *dichloro-4,4'-dihydroxy-3,6-diméthoxy-3',6'-diphényle* est recristallisé dans l'acide acétique; F. 195—196°. Le produit est ensuite éthylé dans les conditions suivantes:

220 mgr. de sodium sont dissous dans 4 cm³ d'alcool absolu; on introduit 730 mgr. du produit précédent et 1,5 gr. d'iodure d'éthyle et l'on chauffe 2 h. à l'ébullition à reflux dans une atmosphère d'azote. Après refroidissement, on jette dans l'eau; le précipité formé est essoré, agité avec de la soude caustique et lavé à l'eau. Après plusieurs recristallisations dans 4 parties de méthanol on obtient des prismes fondant à 96—97°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{20}O_4Cl_2$ | Calculé C 58,24 | H 5,43 | Cl 19,11% |
| | Trouvé „ 58,05 | „ 5,60 | „ 19,29% |

*A partir de la diméthoxy-3,6-dichloro-4,4'-diphéno-3',6'-quinone (X).* La quinone X soumise à l'acétylation réductrice dans les conditions habituelles nous a fourni du diéthoxy-3,6-diacétoxy-3',6'-diphényle fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 108—109°. Ce diacétate est ensuite saponifié et méthylé: 158 mgr. en sont dissous dans 1,2 cm³ de méthanol; on ajoute 0,9 cm³ de sulfate de méthyle et laisse couler goutte à goutte (réfrigérant à reflux) 1 cm³ de soude caustique à 50%. Pour finir on chauffe encore quelques minutes au bain-marie et verse dans l'eau. Le précipité formé fond après recristallisation dans le méthanol à 96—97°; il en est de même du mélange avec le produit préparé à partir de la quinone IX.

*Diméthoxy-3,6-diéthoxy-3',6'-ditolyle-4,4' (XX).*

*A partir de la diméthoxy-3,6-diméthyl-4,4'-diphéno-3',6'-quinone (VII).* La quinone de *Nietzki* (VII) soumise à l'acétylation réductrice a fourni le diacétate de son hydroquinone (F. 124°). Celui-ci a été saponifié par le méthanol chlorhydrique. L'hydroquinone isolée ensuite par évaporation dans le vide a été éthylée par l'iodure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium dans les conditions indiquées par *Erdtman*[1]). Le produit formé fond, après 2 recristallisations dans l'alcool méthylique, à 94—95°; ce F. est inchangé après distillation dans le vide poussé (110°; 0,001 mm.).

$C_{20}H_{26}O_4$ Calculé C 72,68 H 7,93%
Trouvé „ 72,48 „ 8,00%

*A partir de la diéthoxy-3,6-diméthyl-4,4'-diphéno-3',6'-quinone (VIII).* La quinone de *Noelting* et *Werner* (VIII) a été soumise à l'acétylation réductrice dans les conditions habituelles. Après recristallisation dans l'alcool, le diéthoxy-3,6-diméthyl-4,4'-diacétoxy-3',6'-diphényle formé fond à 99—100°. Saponifié et méthylé suivant la méthode de *Bargellini*, il fournit un produit qu'on recristallise d'abord dans le méthanol. Après distillation dans le vide poussé (112°; 0,01 mm.), le produit fond à 94—95°; il en est de même du mélange avec la substance préparée à partir de la quinone VII.

*Dichloro-4,4'-tétraméthoxy-3,6,3',6'-diphényle (XXI) par réaction d'Ullmann.*

*Chloro-2-iodo-5-diméthoxy-1,4-benzène (XXV).* 1 gr. de chloro-2-amino-5-diméthoxy-1,4-benzène (XXV) est dissous à chaud dans un mélange de 0,58 cm³ $H_2SO_4$ conc. et de 10 cm³ $H_2O$; par refroidissement brusque le sulfate acide précipite sous forme finement divisée. On diazote, à 1—2° avec 0,98 cm³ $NaNO_2$ 4-n., puis ajoute 5 gr. d'iodure de potassium. On chauffe à 75° pendant 20 minutes. Le précipité formé (1 gr.) est recristallisé dans l'alcool. F. 114—115°.

$C_8H_8O_2ClI$ Calculé I 42,52% Trouvé I 42,32%

*Dichloro-4,4'-tétraméthoxy-3,6,3',6'-diphényle.* Le composé iodé précédent a été soumis à la réaction d'*Ullmann* dans les conditions indiquées par *Adams* et *Kleiderer*[2]). On a employé du cuivre activé d'après *Adams*. Après extraction à l'acétone et évaporation du dissolvant, le produit de réaction est pressé sur une assiette poreuse puis recristallisé dans l'alcool. F. 151°. Le même produit s'obtient par méthylation, au moyen de sulfate de méthyle en présence de soude caustique dans des conditions déjà décrites[3]), des dérivés hydrogénés de la quinone chlorée IX ou de la diquinone chlorée XXVIII.

$C_{16}H_{16}O_4Cl_2$ Calculé C 55,99 H 4,70%
Trouvé „ 55,96 „ 4,90%

*Additions entre quinones et éthers diméthyliques d'hydroquinones d'après Pummerer.*

*Diméthyl-4,4'-diméthoxy-3,6-dihydroxy-3',6'-diphényle (XVII).* 1,8 gr. d'éther diméthylique de la toluhydroquinone sont dissous dans 8 cm³ de sulfure de carbone sec. On ajoute 1,33 gr. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé qui se dissout rapidement. Après refroidissement dans la glace, on introduit peu à peu, en agitant, 1,22 gr. de toluquinone dissoute dans 15 cm³ de sulfure de carbone sec. On agite à la machine pendant 5 h., à 0°, à l'abri de l'humidité. Le précipité noir est ensuite essoré, lavé au sulfure de carbone puis traité à 0° par 15—20 parties d'acide chlorhydrique à 10%. Le produit (2 gr.) est recristallisé d'abord par dissolution dans l'acide acétique suivie d'addition d'eau, puis dans l'alcool chaud. Il fond alors à 173°, ainsi que son mélange avec l'hydroquinone de *Nietzki*[4]). Par évaporation, le sulfure de carbone laisse un

[1]) loc. cit.
[2]) Am. Soc. **55**, 4225 (1933).
[3]) *Th. Posternak, Ruelius* et *Tcherniak*, Helv. **26**, 2040 (1943).
[4]) B. **11**, 1280 (1878).

produit fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 135—136° et identique (F. de mélange) au diméthyl-4,4'-tétraméthoxy-3,6,3',6'-diphényle[1]).

*Dichloro-4,4'-diméthoxy-3,6-dihydroxy-3',6'-diphényle (XVIII).* 206 mgr. de chloro-diméthylhydroquinone sont dissous dans 4 cm³ de sulfure de carbone sec, on ajoute 140 mgr. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé, on refroidit dans la glace et introduit, dans l'espace d'une heure, une solution de 142 mgr. de chloroquinone dans 7 cm³ de sulfure de carbone anhydre. On agite encore 4 h., à 0°, à l'abri de l'humidité. Après essorage du précipité et décomposition de celui-ci par 20 parties d'acide chlorhydrique à 10%, à 0°, on obtient 125 mgr. d'un mélange qu'on sépare par traitement au moyen de 5 cm³ de soude caustique à 1%. La partie soluble dans l'alcali est reprécipitée par acidification puis recristallisée dans l'acide acétique, F. 195°; elle est identique (F. de mélange) au dichloro-4,4'-diméthoxy-3,6-dihydroxy-3',6'-diphényle (XVIII).

La partie insoluble dans l'alcali fond, après recristallisation dans l'alcool, à 150°; elle est identique (F. de mélange) au dichloro-4,4'-tétraméthoxy-3,6,3',6'-diphényle (XXI) décrit plus haut.

*Diméthyl-4,4'-méthoxy-3-hydroxy-6-diphéno-3',6'-quinone (XXXIII).*

54 mgr. d'hydroxy-1-méthoxy-4-méthyl-5-benzène (XXXII)[2]) sont dissous dans 0,9 cm³ d'alcool à 50%. On ajoute d'un coup 0,4 cm³ de $FeCl_3$ 3-n.; la quinone XXXIII précipite au bout de quelques minutes en petites aiguilles rouge violet (28 mgr.; F. 165°) qu'on recristallise dans 15 parties d'alcool. Le produit fond à 168°; il se dissout facilement en vert bleu dans la soude caustique diluée.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}O_4$ | Calculé C 69,75 | H 5,46% | $-OCH_3$ 12,01% |
| | Trouvé „ 69,75 | „ 5,47 | „ 11,80% |

*Diméthyl-4,4'-méthoxy-3-triacétoxy-6,3',6'-diphényle.* Il a été préparé à partir du produit précédent par acétylation réductrice au moyen d'anhydride acétique et de poudre de zinc en présence de pyridine. Petits prismes incolores (alcool) fondant à 125°.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{21}H_{22}O_7$ | Calculé C 65,27 | H 5,73% |
| | Trouvé „ 65,36 | „ 5,63% |

*Oxydation de la quinone XXXIII en diméthyl-4,4'-diquinone (XXVII).* 20 mgr. de quinone XXXIII sont chauffés un instant à 30° avec 0,2 cm³ $HNO_3$ D 1,2. La couleur du produit vire au jaune. On essore et lave à l'eau. Par recristallisation dans l'acide acétique glacial on obtient des tablettes rhombiques fondant à 162° (15 mgr.); il en est de même de leur mélange avec un échantillon authentique de diméthyl-4,4'-diquinone. Le produit d'acétylation réductrice fond à 137°, ainsi que son mélange avec le tétra-acétoxy-3,3',6',6'-ditolyle-4,4'-préparé par acétylation réductrice de la diméthyl-4,4'-diquinone.

RÉSUMÉ.

Les quinones obtenues par oxydation d'éthers de benzhydroquinones substituées dérivent de la diphénoquinone-3,6 et non, comme on l'avait indiqué autrefois, de la diphénoquinone-6,6'.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

[1]) *Erdtman*, Proc. R. Soc. [A] **143**, 191 (1933).

[2]) *Bamberger*, A. **390**, 176 (1912).