

Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon

Von

OTTO DISCHENDORFER

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule in Graz-Leoben

(Eingegangen am 8. 6. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 13. 6. 1935)

Wie F. R. JAPP und A. N. MELDRUM¹ gefunden haben, kondensiert sich Benzoin mit Phenolen beim Erhitzen in 73%iger Schwefelsäure unter Austritt von Wasser zu Desylverbindungen. Letztere sind allerdings erfahrungsgemäß nur dann isolierbar, wenn die Desylgruppe nicht gerade in eine ortho-Stellung zu einer Hydroxylgruppe eingetreten ist; andernfalls reagiert die Desylgruppe nach vorheriger Enolisierung ihrer Ketongruppe und unter abermaligem Austritt von Wasser sogleich mit der benachbarten Hydroxylgruppe unter Bildung eines Furanringes weiter. Letzterer Fall tritt beim Hydrochinon stets ein, dessen freie substituierbare Stellen ja ausschließlich in ortho-Stellung zu einer Hydroxylgruppe stehen. Je nach den angewandten Benzoinmengen findet diese Bildung von Furanringen nur an *einer* oder auch an *beiden* Hydroxylgruppen des Hydrochinons statt und führt so zu *einseitigen* oder *beiderseitigen* Kondensationsprodukten.

So erhielten JAPP und MELDRUM, als sie Benzoin im molaren Verhältnisse 1 : 3 mit Hydrochinon zur Reaktion brachten, vornehmlich ein einseitiges Kondensationsprodukt $C_{26}H_{14}O_2$ vom Schmelzpunkt 158 bis 160° (Azetylderivat vom Schmelzpunkt 137°), dem sie ohne weitere Untersuchung die Struktur eines *Parahydroxydiphenylfurfurans* (I) zuschrieben. Ließen sie aber das Benzoin mit Hydrochinon im molaren Verhältnisse 1 : 1 reagieren, so erhielten sie als Hauptprodukt ein beiderseitiges Kondensationsprodukt, das *Parabenzotetraphenyldifurfuran* $C_{34}H_{22}O_2$, das erst nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 278° schmolz. Die Frage, welche der beiden möglichen Konstitutionsformeln V oder VIII dem letzteren Körper zukommt, versuchten die Verfasser aber nicht zu lösen.

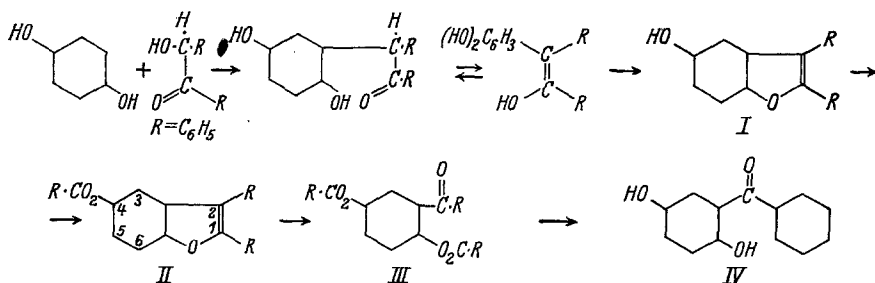
In der vorliegenden Arbeit sind diese Kondensationsprodukte,

¹ J. chem. Soc. London **75** (1899) 1035.

ähnlich wie dies O. DISCHENDORFER² für die Kondensationsprodukte von Benzoin und Resorzin bereits getan hat, genauer untersucht und konstitutiv vollkommen geklärt worden.

Der *einseitig kondensierte Körper* $C_{20}H_{14}O_2$ vom Schmelzpunkt 163° (JAPP und MELDRUM 158— 160°), (Formel I) wurde nach JAPP und MELDRUM (l. c.) hergestellt. Kleine Mengen desselben lassen sich sehr gut durch Vakuumdestillation bei ungefähr 210° in vollkommen farblosem Zustande gewinnen. Die Anwesenheit einer Oxygruppe ist durch Darstellung von Estern bewiesen. Das Azetat $C_{22}H_{16}O_3$ schmilzt bei 139° (JAPP und MELDRUM 137°), sein Benzoat $C_{27}H_{18}O_3$ vom Schmelzpunkt 122° (II) wurde mittels Benzoylchlorid in Pyridin erhalten.

Die Struktur dieses Benzoates (II) konnte leicht durch Oxydation mittels Chromsäureanhydrid bestimmt werden. Hierbei wurde die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 2 aufgesprengt, und man erhielt in guter Ausbeute das Dibenzoat des Monobenzoylhydrochinons $C_{27}H_{18}O_5$ vom Schmelzpunkt 118° (III). Durch Verseifung erhielt man daraus das gelbe Monobenzoylhydrochinon $C_{13}H_{10}O_3$ vom Schmelzpunkt 124 — 125° (KLINGER und STANDKE 125° , HERZIG und HOFMANN 122 — 124°) (IV), das in jeder Hinsicht dem auf synthetischem Wege gewonnenen glich.



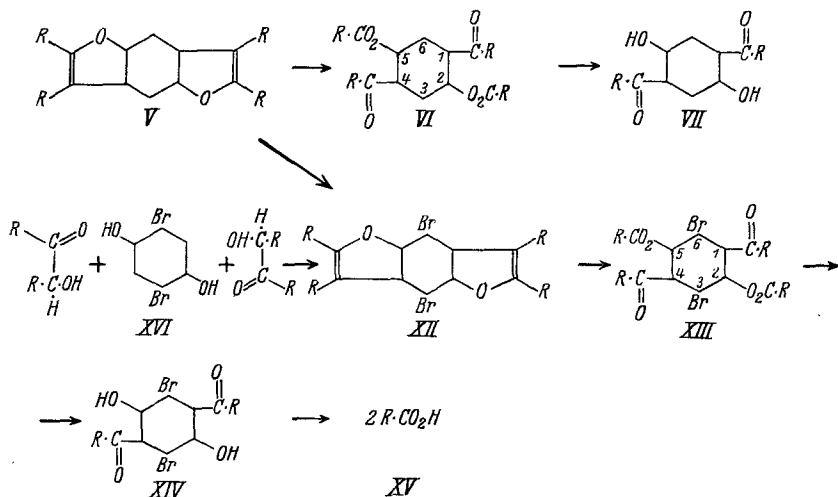
Der *einseitig kondensierte Körper* vom Schmelzpunkt 163° ist somit als 1,2-Diphenyl-4-oxy-kumaron (Parahydroxybenzodiphenylfurfuran) (I) festgestellt. Sein Essigsäure- bzw. Benzoessäureester (II) ist als 1,2-Diphenyl-4-azetoxo-kumaron bzw. als 1,2-Diphenyl-4-benzoyloxy-kumaron (II) zu bezeichnen.

Das *beiderseitig kondensierte* Parabenzotetraphenyldifurfuran $C_{34}H_{22}O_2$ vom Schmelzpunkt 281° (JAPP und MELDRUM 278°) (V oder VIII) wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol nach dem Verfahren von JAPP und MELDRUM in einer Ausbeute von ungefähr

² Mb. Chem. **62** (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 69.

18% der Theorie rein erhalten. Um seine Konstitution festzustellen, wurde es zunächst mit Chromsäureanhydrid oxydiert. Dabei wurde mit einer Ausbeute von ungefähr 65% der Theorie ein Dibenzoylhydrochinondibenzoat $C_{34}H_{22}O_6$ vom Schmelzpunkt $220-221^\circ$ (VI oder IX) erhalten, welches sich mit alkoholischem Kali zu einem bislang unbekannten gelben Dibenzoylhydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 203° (VII oder X) verseifen ließ. Letzteres konnte also entweder 2, 5- oder 2, 3-Dibenzoylhydrochinon sein.

Um hier eine Entscheidung treffen zu können, wurde zunächst das obige Parabenzotetraphenyldifurfuran bromiert. Es entstand in sehr glatter Reaktion ein Dibromsubstitutionsprodukt $C_{34}H_{20}Br_2O_2$ vom Schmelzpunkt 388° (XII), das bei seiner Oxydation mit Chromsäureanhydrid ein Dibenzoat eines Dibromdibenzoylhydrochinons $C_{34}H_{20}Br_2O_6$ vom Schmelzpunkt 317° (XIII) gab. Durch Verseifung desselben wurde ein Dibromdibenzoylhydrochinon $C_{20}H_{12}Br_2O_4$ vom Schmelzpunkt 288° (XIV) erhalten, dessen Bromatome nicht in den Benzoylgruppen, sondern im Hydrochinonkerne stehen, denn bei seiner Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht keineswegs eine Brombenzoesäure, sondern nur Benzoesäure (XV). Dann müssen aber auch in dem Dibromparabenzotetraphenyldifurfurane vom Schmelzpunkt 388° (XII) die beiden Bromatome im mittelständigen Benzolringe stehen. Dort konnten sie sich in ortho- oder in para-Stellung zueinander befinden. Eine Entscheidung hierüber war möglich, wenn es gelang, das Dibromsubstitutionsprodukt des Parabenzotetraphenyldifurfurans in einer strukturell eindeutigen Weise auf anderem Wege aufzubauen. Versuchsweise wurde das leicht erhältliche 2, 5-Dibromhydrochinon mit

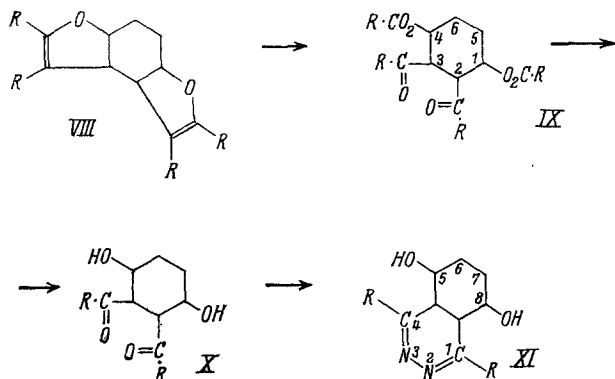


Benzoin bei Gegenwart von Schwefelsäure in der üblichen Weise kondensiert. Es entstand ein schwer löslicher, gut kristallisierender Körper $C_{34}H_{20}Br_2O_2$ vom Schmelzpunkt 388° , der in jeder Beziehung dem Dibromparabenzotetraphenyldifurfuran gleich war. Die Bromatome des letzteren stehen also in *para*-Stellung zueinander.

Damit ist aber die gestellte Aufgabe gelöst. Das Dibromprodukt ist als *ms*-Dibrom-*lin*-parabenzotetraphenyldifurfuran (XII) gekennzeichnet, sein Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 317° als 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XIII) und dessen Verseifungsprodukt vom Schmelzpunkt 288° als 3,6-Dibrom-2,5-dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XIV). Das beiderseitige Kondensationsprodukt des Benzoin mit Hydrochinon $C_{34}H_{22}O_2$ vom Schmelzpunkt 281° ist demnach als *lineares* Parabenzotetraphenyldifurfuran (V) mit anthrazenartiger Reaktionsfähigkeit seiner *ms*-Kohlenstoffatome, sein Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 220 — 221° als 2,5-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VI) und des letzteren Verseifungsprodukt vom Schmelzpunkt 203° als 2,5-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VII) erkannt.

Aus den benzolischen Mutterlaugen des *lin*-Parabenzotetraphenyldifurfurans ließ sich ein zweites, etwas leichter lösliches, von JAPP und MELDRUM übersehenes Parabenzotetraphenyldifurfuran $C_{34}H_{22}O_2$ vom scharfen konstanten Schmelzpunkte 264 — 265° durch ziemlich mühsame Fraktionierung gewinnen. Es war anzunehmen, daß es sich bei diesem Körper um das zweite theoretisch vorherzusehende und bisher unbekannt gewesene *anguläre* Parabenzotetraphenyldifurfuran (VIII) handle. Dies konnte auf folgendem Wege bewiesen werden. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid ergab 2,3-Dibenzoylhydrochinondibenzoat $C_{34}H_{22}O_6$ vom Schmelzpunkt 276° (IX), das bei seiner Verseifung das bisher unbekannte gelbe 2,3-Dibenzoylhydrochinon $C_{26}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 188° (X) lieferte. Da in letzterer Verbindung die beiden Benzoylgruppen tatsächlich in *ortho*-Stellung zueinander stehen, konnte durch ihr Kondensationsprodukt mit Hydrazin sichergestellt werden. Es entstand dabei unter Austritt von zwei Molekülen Wasser das 1,4-Diphenyl-5,8-dioxy-phthalazin $C_{26}H_{14}N_2O_2$ (XI) vom Schmelzpunkt 315° , das in schönen gelben Nadeln kristallisierte.

Durch die vorstehenden Schlüsse ist nicht nur die Konstitution der Kondensationsprodukte von Benzoin und Hydrochinon aufgeklärt worden, sondern auch die ihrer Abbauprodukte, vor allem der bislang unbekannt gewesenen 2,5- und 2,3-Dibenzoylhydrochinone.



Das einzige bisher bekannt gewesene Dibenzoylhydrochinon vom Schmelzpunkt 207° ($210\text{--}211^{\circ}$ kor.) ist von DOEBNER³ aus Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid mittels Aluminiumchlorid dargestellt, aber strukturell nicht aufgeklärt worden. Zwar haben MARSTON TAYLOR BOGERT und HENRY PRICE HOWELLS⁴ den Körper „nach Analogien“ ohne jede Beweisführung als 2,5-Dibenzoylhydrochinon angesehen, doch weisen bei näherer Prüfung eine Anzahl gerade solcher Substitutionsanalogien viel eher in andere Richtung. Eine andere Tatsache ist hier aber wichtig. Das Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER ist nämlich von den beiden hier neu durch Abbau erhaltenen und konstitutiv aufgeklärten 2,3- und 2,5-Dibenzoylhydrochinonen *verschieden*. Es bleibt also für dasselbe nur die dritte theoretische Möglichkeit eines 2,6-Dibenzoylhydrochinons über. Dieser hier nur durch Ausschluß geführte Strukturbeweis für das Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER wird vom Verfasser in einer alsbald in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit durch eine einwandfreie Synthese ergänzt werden.

Experimenteller Teil.

1,2-Diphenyl-4-oxo-kumaron, Parahydroxybenzodiphenylfurfuran,
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Formel I).

16.5 g Hydrochinon und 10 g Benzoin werden in einem Kölbchen aus Jenaer Glas unter Umschwenken und vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme zusammengeschmolzen und nach dem Abkühlen auf Handwärme mit 40 g 73%iger Schwefelsäure versetzt, wobei

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **12** (1879) 661.

⁴ J. Amer. chem. Soc. **52**, 837 [Chem. Zbl. **1930** (1) 2404].

sich die Schmelze tiefrot färbt. Es wird nunmehr unter häufigem Umschütteln in einem Paraffinbad durch 15 Minuten auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das aus zwei Schichten bestehende Gemisch allmählich mit Wasser versetzt und die verdünnte Schwefelsäure durch vorsichtiges Abgießen und mehrmaliges Nachspülen mit Wasser möglichst entfernt. Das rückbleibende, in der Hitze zähe, in der Kälte spröde, dunkle Harz wird zur Entfernung von unverbrauchtem Hydrochinon mehrmals mit Wasser ausgekocht und nach dem Pulvern mit 200 cm³ heißer 2%iger wässriger Natronlauge behandelt. Hierbei geht das 1,2-Diphenyl-4-oxy-kumaron in Lösung, während die nebenher gebildeten beiden Kondensationsprodukte aus einem Molekül Hydrochinon und zwei Molekülen Benzoin, die beiden Parabenzotetraphenyldifurfurane (siehe unten), ungelöst bleiben. Aus der im Heißwassertrichter abfiltrierten roten, alkalischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz des 1,2-Diphenyl-4-oxy-kumarons als lichtbraunes Pulver ab, das nochmals aus viel 2%iger wässriger Lauge umkristallisiert wird. Aus der heißen alkalischen Lösung erhält man durch Ansäuern und Abkühlen ungefähr 3·5 g einer hellgelben, kristallinen Masse vom Schmelzpunkt 158—161°. Diese wird getrocknet, in Chloroform oder Benzol gelöst und durch vorsichtiges Füllen mit Ligroin von geringen Harzmengen befreit. Das so erhaltene Produkt ist aber noch immer schwach gelblich. Ganz rein wird das 1,2-Diphenyl-4-oxy-kumaron durch Sublimation bei ungefähr 210° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erhalten. Die farblosen Kristalle schmelzen dann bei 163° (JAPP und MELDRUM 158—160°) zu einer klaren farblosen Flüssigkeit zusammen.

4·077 mg Substanz gaben 12·531 mg CO₂ und 1·918 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₂: C 83·92, H 4·89 %.

Gef.: C 83·82, H 5·26 %.

Die Substanz löst sich nur wenig in heißem Petroläther, dagegen leicht in allen anderen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst beim Erwärmen mit schwach rötlicher Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper auffallend stark blauviolett

1,2-Diphenyl-4-azetox-y-kumaron,

Para-azetox-y-benzodiphenyldifurfuran, C₂₂H₁₆O₃.

Diese Verbindung wurde in der von JAPP und MELDRUM bereits angegebenen Weise mittels Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig bei 139° (JAPP und MELDRUM 137°)

und löst sich in der Hitze etwas in Petroläther, besser in Alkohol und Eisessig, sehr leicht schon bei Zimmertemperatur in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. 4·115 mg Substanz gaben 12·113 mg CO₂ und 1·843 mg H₂O.

Ber. für C₂₃H₁₆O₃: C 80·46, H 4·91 %.

Gef.: C 80·28, H 5·01 %.

1, 2-Diphenyl-4-benzoyloxy-kumaron,

Parabenzoyloxybenzödiphenylfurfuran, C₂₇H₁₈O₃ (Formel II).

2 g 1, 2-Diphenyl-4-oxy-kumaron werden in 7 g siedendem Pyridin gelöst und mit 4 cm³ Benzoylchlorid zwei Stunden am Drahtnetz unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt, das verdünnte Pyridin vom ausgeschiedenen braunen Öle abgegossen und mehrmals mit Wasser nachgespült. Die Substanz wurde mehrmals aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Sie schmilzt, bei 90—100° getrocknet, nach kurzem Sintern bei 122°.

Der Körper löst sich schon in der Kälte sehr leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Aus mit Wasser verdünntem Azeton, Eisessig oder Pyridin kann man ihn in feinen Nadelchen erhalten, aus wenig heißem Alkohol in strahlig angeordneten Spießen. In Petroläther löst er sich außerordentlich wenig. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nur sehr wenig mit hellrötlicher Farbe, bei mäßigem Erwärmen besser; auf Zusatz von wenig Salpetersäure geht die Färbung in Braunrot über. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz kräftig blauviolett.

4·037 mg Substanz gaben 11·806 mg CO₂ und 1·663 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₈O₃ + 1 H₂O: C 79·38, H 4·94 %.

Gef.: C 79·76, H 4·61 %.

Das Wasser ließ sich erst durch Trocknen bei 130° austreiben, wobei die Substanz farblos unter Gasentwicklung schmilzt. Sofort wasserfrei erhält man die Substanz mit dem Schmelzpunkt 122° aus absolutem Alkohol.

4·013 mg Substanz gaben 12·200 mg CO₂ und 1·693 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₈O₃: C 83·05, H 4·65 %.

Gef.: C 82·91, H 4·72 %.

2, 5-Dibenzoyloxy-benzophenon,

Benzoylhydrochinondibenzoat, C₂₇H₁₈O₅ (Formel III).

1·75 g 1, 2-Diphenyl-4-benzoyloxy-kumaron werden in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit 1·75 g Chromsäureanhydrid zwei Stunden am Drahtnetz erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol, aus verdünntem Azeton oder Eisessig erhält man farblose Prismen mit abgeschrägten Enden, aus verdünntem Pyridin feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 118°. Ausbeute 1·5 g.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und kalter Natronlauge, löslich in heißem Alkohol, leicht schon in der Kälte in den übrigen Lösungsmitteln. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit intensiv gelber Farbe, die beim gelinden Erwärmen in Orange übergeht. Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure wird die Lösung aber wieder rein hellgelb.

4·131 mg Substanz gaben 11·610 mg CO₂ und 1·643 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₈O₅: C 76·75, H 4·30 %.

Gef.: C 76·65, H 4·45 %.

2, 5-Dioxy-benzophenon,

2-Benzoyl-hydrochinon, C₁₃H₁₀O₃ (Formel IV).

0·5 g 2, 5-Dibenzoyloxy-benzophenon werden in 100 cm³ siedendem Alkohol gelöst. Die farblose Lösung wird auf Zusatz von 10 cm³ 8 % iger Natronlauge in einigen Sekunden tief dunkelrot. Der Alkohol wird möglichst abdestilliert, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und das 2, 5-Dioxy-benzophenon aus dieser Lösung mittels eingeleiteten Kohlendioxyds in Form intensiv gelber Kristalle ausgefällt. Aus viel siedendem Wasser umkristallisiert, schmelzen die letzteren bei 124—125° (KLINGER und STANDKE 125°, HERZIG und HOFMANN 122—124°).

Die Substanz löst sich nicht in Petroläther, sonst aber leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Aus den mit Wasser mischbaren kann sie leicht durch Ausspritzen erhalten werden. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens wässeriger Eisenchloridlösung dunkelgrün. Wässrige Lauge und Ammoniak lösen sehr leicht mit orangeroter bis tiefroter Farbe, kalte konzentrierte Schwefelsäure leicht mit orangegelber Farbe.

4·125 mg Substanz gaben 10·990 mg CO₂ und 1·803 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₀O₃: C 72·87, H 4·71 %.

Gef.: C 72·66, H 4·89 %.

Der Körper erweist sich in jeder Hinsicht identisch mit dem auf synthetischem Wege gewonnenen.

lin-Parabenzotetraphenyldifurfuran C₃₄H₂₂O₂ (Formel V).

Zur Herstellung dieses Körpers wurde im wesentlichen nach JAPP und MELDRUM gearbeitet.

20 g Benzoin und 10 g Hydrochinon wurden durch vorsichtiges Erhitzen und Umschwenken in einem Kölbchen zusammengeschmolzen; es wurden 80 g 73 % iger Schwefelsäure hinzugefügt und die Mischung in einem Paraffinbad unter häufigem Umschwenken 15 Minuten auf

150° erhitzt. Dann läßt man etwas abkühlen und zersetzt langsam mit Wasser. Die wässrige Lösung ist rot, sie wird abgegossen; die rückbleibende, in der Hitze zähe, in der Kälte spröde, dunkelblaue Masse wird fein gepulvert, mit Wasser gut gewaschen, annähernd trockengesaugt und mit 100 cm^3 kaltem Alkohol behandelt. Die tiefblaue Lösung wird abfiltriert und der Rückstand nochmals mit 100 cm^3 Alkohol durch ungefähr zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf heiß abgenutscht. Man erhält so 9.0 g eines hellblauen Pulvers, das bei ungefähr 235° zu sintern beginnt, aber erst bei 265° klar schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol, wobei für 1 g Substanz anfangs ungefähr 25 cm^3 , später gegen 40 cm^3 des siedenden Lösungsmittels benötigt werden, erhält man das lineare Parabenzotetraphenyldifurfuran in Form farbloser Nadelchen vom Schmelzpunkt 281° (JAPP und MELDRUM 278°). Ausbeute an reinem Produkt 4 g (ungefähr 18% der Theorie).

Die in Benzol leichter löslichen Anteile aus den Mutterlaugen des Linearproduktes wurden auf ang-Parabenzotetraphenyldifurfuran (siehe unten) verarbeitet.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in siedendem Alkohol, sie löst sich nur sehr wenig in heißem Azeton, Äther und Eisessig. Aus heißem Pyridin erhält man beim Abkühlen dicke Täfelchen von rhombischem Umrisse, aus Tetrachlorkohlenstoff Bündel feiner, langer Nadeln. Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol lösen schon kalt sehr leicht. Die Lösungen in Benzol und Pyridin fluoreszieren außerordentlich stark blauviolett, schwächer die Lösungen in Äther, Azeton, Eisessig und Alkohol, keine Fluoreszenz zeigen die Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol. Unter dem Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die feste Substanz intensiv blauviolett. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper nicht; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure tritt erst Lösung unter intensiver Blaufärbung auf, die bald über Violett unter Schwächerwerden in Rot und schließlich in Rötlich übergeht.

4.023 mg Substanz gaben 13.005 mg CO_2 und 1.762 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 88.29, H 4.78%.

Gef.: C 88.16, H 4.90%.

2, 5-Dibenzoyloxy-1, 4-dibenzoyl-benzol,

Dibenzoat des 2, 5-Dibenzoylhydrochinons, $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (Formel VI).

1 g lin-Parabenzotetraphenyldifurfuran wird in einem mit eingeschliffenem Rückflußrohr versehenen Kölbchen in 100 cm^3 siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und dann in der Hitze mit 2 g Chromsäureanhydrid in kleinen Anteilen versetzt, wobei jedesmal eine

lebhaft Reaktion einsetzt. Dann wird die grüne Lösung, die sich allmählich trübt, noch eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in viel Wasser ein und filtriert nach völliger Zerlegung des Essigsäureanhydrids das ausgeschiedene lichtgelbe Produkt ab. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus der ungefähr 35fachen Menge siedenden Eisessigs erhält man die Substanz in farblosen Täfelchen von rhombischem Umriss und vom Schmelzpunkt 220—221°. Ausbeute 0.74 g (ungefähr 65 % der Theorie).

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, sie löst sich etwas in Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Schwefelkohlenstoff und Azeton. Aus verdünntem Azeton erhält man sie in flachen Stäbchen, ebenso aus verdünntem Pyridin. Benzol löst schon in der Kälte ziemlich, leicht beim Erhitzen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

Die Substanz wurde bei 105° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.978 mg Substanz gaben 14.120 mg CO₂ und 2.124 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₄: C 77.54, H 4.21 %.

Gef.: C 77.36, H 4.77 %.

2, 5-Dioxy-1, 4-dibenzoyl-benzol,

2, 5-Dibenzoylhydrochinon, C₂₀H₁₄O₄ (Formel VII).

0.5 g 2, 5-Dibenzoyloxy-1, 4-dibenzoyl-benzol werden mit einer Lösung von 0.5 g Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Alkohol eine halbe Stunde am Wasserbad erhitzt. Hierbei geht die Substanz allmählich unter Verseifung mit tiefroter Farbe in Lösung. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad möglichst abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. In diese durch Filtrieren von einer geringen Menge ausgeschiedener Flocken befreite tiefrote Lösung wird nunmehr Kohlendioxyd bis zur vollständigen Fällung des 2, 5-Dioxy-1, 4-dibenzoylbenzols eingeleitet. Der gelbbraune Niederschlag wird von der rotbraunen Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit Wasser gewaschen und, ohne getrocknet zu werden, sofort aus 20 cm³ siedendem Alkohol umkristallisiert. Die aus der Lösung ausfallenden goldgelben Nadeln bis Blätter schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 203°. Versetzt man die in etwas mehr Alkohol gelöste Substanz heiß bis zur Trübung mit Wasser, so daß sie rascher ausfällt, so sind die Kristalle hellgelb und bedeutend kleiner, verhalten sich aber im übrigen ganz wie die goldgelben Blätter. Ausbeute an vollständig gereinigter Substanz 0.13 g (ungefähr 43 % der Theorie).

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Letztere Lösungsmittel hinterlassen beim Abdunsten gelbe, eisblumenartige Kristallaggregate. Aus Benzol erhält man auf Ligroinzusatz, aus Pyridin, Eisessig und Azeton auf Wasserzusatz, gelbe, sehr dünne Blättchen von rhombischem Umrisse. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung braun. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefroter Farbe, die beim Zugeben einer Spur konzentrierter Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

4·100 mg Substanz gaben 11·425 mg CO₂ und 1·758 mg H₂O

4·323 „ „ „ 12·010 „ „ „ 1·757 „ „ .

Ber. für C₂₀H₁₄O₄: C 75·45, H 4·43 %.

Gef.: C 76·00, 75·77; H 4·80, 4·55 %.

DOEBNER (l. c.) hat durch Behandlung von Hydrochinondibenzoat mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bei ungefähr 200° und durch nachfolgendes Verseifen mit alkoholischem Kali ein Dibenzoylhydrochinon vom Schmelzpunkt 207° (210·5—211° korr.) hergestellt, dem M. T. BOGERT und H. P. HOWELLS (l. c.) nach Analogien, ohne einen Beweis hiefür zu führen, die Konstitutionsformel des eben hier beschriebenen 2,5-Dibenzoylhydrochinons zuschrieben. Dieses Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER ist jedoch keineswegs identisch mit dem hier neu beschriebenen, denn ein Gemisch beiläufig gleicher Teile beider schmolz nach längerer Sinterung schon bei ungefähr 192°. Wie an anderer Stelle bewiesen wird, ist das von DOEBNER dargestellte Produkt nicht 2, 5-, sondern 2, 6-Dibenzoylhydrochinon.

2, 5-Diazetoxy-1, 4-dibenzoyl-benzol,

Diazetat des 2, 5-Dibenzoylhydrochinons, C₂₄H₁₈O₆.

0·12 g 2, 5-Dioxy-1, 4-dibenzoyl-benzol werden mit 5 cm³ Essigsäureanhydrid eine Stunde am Drahtnetz unter Rückfluß gekocht. Die erst rotgelbe Lösung wird dabei alsbald blaßgelb. Auf Wasserzusatz fallen farblose, lange, glänzende Nadeln aus. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig oder aus Alkohol nach kurzem Sintern bei 209°, bei langsamem Erhitzen etwas tiefer. Sie entwickelt schon bei der Schmelztemperatur langsam Gasblasen, rascher unter starkem Aufblähen der klaren, fast farblosen Schmelze bei etwa 215°.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther, wenig löslich in siedendem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in siedendem Alkohol, Azeton und Benzol sowie schon in kaltem Pyridin. Aus Alkohol sowie aus verdünnter Essigsäure, Azeton und Pyridin

erhält man flache Nadeln. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Blaußgelb übergeht.

4.031 mg Substanz gaben 10.570 mg CO₂ und 1.672 mg H₂O
 0.085 g „ in 0.0986 g Kampfer gaben $\Delta = 8.5^\circ$.

Ber. für C₂₄H₁₈O₆: C 71.62, H 4.51 %; M 402.

Gef.: C 71.51, H 4.64 %; M 406.

Das zum Vergleich dargestellte Diazetat des DOEBNER^{SCHEN} Dibenzoylhydrochinons (siehe oben) schmolz viel tiefer, nämlich bei 144°, womit neuerdings bewiesen ist, daß dieses Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER keineswegs die ihm von M. T. BOGERT und H. P. HOWELLS (l. c.) zugeschriebene Struktur eines 2,5-Dibenzoylhydrochinons haben kann.

ms-Dibrom-lin-parabenzotetraphenyldifurfuran,

C₃₄H₂₀Br₂O₂ (Formel XII).

I. 1 g lin-Parabenzotetraphenyldifurfuran wird in 80 cm³ siedendem Benzol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Brom in 20 cm³ Benzol versetzt und auf dem schwach siedenden Wasserbad im Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler 14 Stunden erhitzt. Das Benzol wird dann abdestilliert, der sehr schwach gelbliche kristalline Rückstand wird mehrmals, zuerst aus ungefähr 20 cm³, später bis 40 cm³ Nitrobenzol, umkristallisiert. Die fast farblosen, bis 1 cm langen, stark glänzenden, vierseitigen Prismen schmelzen nach Sintern von 384° an bei 388° klar zusammen. Ausbeute an vollkommen gereinigtem Produkte 1.2 g (ungefähr 90 % der Theorie).

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie löst sich nur spurenweise in Benzol, sehr wenig in siedendem Xylol, gut in siedendem Pyridin, Nitrobenzol und Chinolin. Aus den letzteren kommt sie in dicken Tafeln von rhombischem Umriss heraus, die oft sargdeckelförmige Abschrägungen zeigen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper nicht, beim Erwärmen lösen sich nur Spuren unter schwacher Rosafärbung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz kräftig blauviolett.

Zur Analyse wurde die Substanz fein gepulvert und dann sechs Stunden im Vakuum bei 140° getrocknet.

4.022 mg Substanz gaben 9.698 mg CO₂ und 1.203 mg H₂O

5.498 „ „ brauchten 1.79 cm³ n/100 Lauge

5.829 „ „ „ 1.88 „ „ „

Ber. für C₃₄H₂₀Br₂O₂: C 65.81, H 3.25, Br 25.78 %.

Gef.: C 65.76, H 3.35, Br 25.88, 25.64 %.

II. 16 g Benzoin und 8 g 2, 5-Dibromhydrochinon wurden zusammengeschmolzen und nach dem Abkühlen mit 40 g 73 % iger Schwefelsäure durch 30 Minuten im Graphitbad auf 150—170° (Thermometer im Graphit) unter häufigem Umschwenken erhitzt. Die erst hellgelbe Schmelze wird hierbei dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurde die Schwefelsäure von der zähen, dunklen Masse abgegossen und der Rückstand am siedenden Wasserbad mehrfach mit Wasser und schließlich mit Alkohol digeriert. In letzterem geht viel mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Zurückbleibt ein weißes Pulver, das, aus wenig Nitrobenzol mehrfach umkristallisiert, schwach gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 388° gibt. Die Ausbeute an reinem Produkt ist nach diesem Verfahren gering. Der Mischschmelzpunkt des Körpers mit dem nach I. dargestellten war nicht erniedrigt.

4.424 mg Substanz gaben 10.662 mg CO₂ und 1.310 mg H₂O

3.240 „ „ „ 1.91 „ AgBr.

Gef.: C 65.73, H 3.31, Br 25.09% (Theorie siehe oben).

Beide Synthesen führen also zum *selben* Produkt, welches damit zugleich als *ms*-Dibrom-*lin*-parabenzotetraphenyldifurfuran einwandfrei konstitutiv aufgeklärt ist. Der weiter unten beschriebene oxydative Abbau weist natürlich in dieselbe Richtung.

3, 6-Dibrom-2, 5-dibenzoyloxy-1, 4-dibenzoylbenzol,

Dibenzoat des 2, 5-Dibrom-3, 6-dibenzoyl-hydrochinons, C₃₄H₂₀Br₂O₆
(Formel XIII).

0.3 g *ms*-Dibrom-*lin*-parabenzotetraphenyldifurfuran wurden in einem Gemisch von 5 cm³ Nitrobenzol und 15 cm³ Eisessig mit 0.6 g Chromsäureanhydrid zehn Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus 4 cm³ siedendem Nitrobenzol schmelzen die schneeweißen, kurzen Nadelchen konstant bei 317°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und Äther, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Azeton. Aus sehr viel Xylol, aus wenig Nitrobenzol oder aus verdünntem Pyridin erhält man sie in Nadelchen bis Stäbchen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Lösung unter Rotfärbung ein. Von wässriger siedender Lauge wird die Substanz wegen ihrer Unlöslichkeit nicht angegriffen, von alkoholischer nur spurenweise, rasch jedoch auf Zusatz von Pyridin.

umkristallisiert, bei 121° schmilzt und als *Benzoessäure* erkannt wurde. Dagegen konnte eine Brombenzoessäure *nicht* gefunden werden. Damit ist der Beweis geliefert, daß die beiden Bromatome tatsächlich im mittleren, wegen seiner Hydroxylgruppen leicht oxydablen Benzolkern gestanden waren, mithin der hier beschriebene Körper die angegebene Struktur besitzt. Weiters ist natürlich dadurch auch die Mesostellung der Bromatome im *ms*-Dibrom-*lin*-parabenzotetraphenyldifurfuran bewiesen.

ang-Parabenzotetraphenyldifurfuran, $C_{34}H_{22}O_2$ (Formel VIII).

Die bei der Reinigung des *lin*-Parabenzotetraphenyldifurfurans (siehe dort) anfallenden benzolischen Mutterlaugen wurden am Wasserbad eingedampft. Die verbleibende Substanz — ungefähr 4 g — wurde zunächst mit 50 cm³ Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Das alkoholische Filtrat enthielt nur 0.2 g bei ungefähr 150° schmelzender Verunreinigungen und wurde verworfen. Der Rückstand schmolz unscharf zwischen 240° und 260°. Er wurde in mühsamer und verlustreicher Arbeit aus Benzol fraktioniert, wobei schließlich aus den höher siedenden Mittelanteilen 0.7 g einer ohne vorherige Sinterung konstant bei 264—265° schmelzenden Substanz erhalten wurden. Ein Gemisch ungefähr gleicher Teile dieses Körpers und des bei 281° schmelzenden linearen Kondensationsproduktes schmolz bei 240—245°, zeigte also eine beträchtliche Depression des Schmelzpunktes. Die in Wirklichkeit vorhandenen Mengen an angulärem Kondensationsprodukte sind zweifellos bedeutend größer, sie gehen aber bei der Aufarbeitung verloren.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, nur wenig löslich in Azeton und Eisessig, etwas besser in Äther. Aus Tetrachlorkohlenstoff und aus verdünntem Pyridin kommt sie in Form feiner Nadeln heraus. Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol lösen schon in der Kälte leicht. Die meisten Lösungen, insbesondere die in Benzol und Pyridin, fluoreszieren kräftig blaviolett. Auch unter dem Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die feste Substanz intensiv blaviolett. In konzentrierter kalter Schwefelsäure ist die Substanz unlöslich, auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure färben sich die erst farblosen Substanzteilchen tiefblau und gehen mit schwach grünbrauner Farbe in Lösung, die nach längerem Stehen über Gelblich in Rötlich übergeht.

Zur Analyse wurde vier Stunden lang bei 130° im Vakuum getrocknet.

4.015 mg Substanz gaben 12.990 mg CO₂ und 1.773 mg H₂O.

Ber. für $C_{34}H_{22}O_2$: C 88.29, H 4.78%.

Gef.: C 88.24, H 4.94%.

3,6-Dibenzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol,

Dibenzoat des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons, $C_{34}H_{22}O_6$ (Formel IX).

0.2 g ang-Parabenzotetraphenyldifurfuran wird in 50 cm³ siedendem Eisessig mit 0.4 g Chromsäureanhydrid portionenweise versetzt, wobei es alsbald in Lösung geht. Nach dreiviertelstündigem Kochen wird in warmes Wasser gegossen und der entstehende Niederschlag nach dem Absaugen und Waschen aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Die farblosen, langen, dünnen Nadeln schmelzen bei 276°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, löst sich aber wohl in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Aus den Lösungen in wenig Alkohol, in verdünntem Pyridin oder Azeton erhält man flache Nadeln. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst leicht mit intensiv blauvioletter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure alsbald in Rot und schließlich in ein blasses Rotorange übergeht. Wässrige Lauge greift auch beim Erwärmen nicht an, alkoholische verseift kalt allmählich, rasch beim Erhitzen unter Bildung einer roten Lösung.

Die Analyse wurde im langsamen Sauerstoffstrome durchgeführt.

4.038 mg Substanz gaben 11.460 mg CO₂ und 1.672 mg H₂O.

Ber. für $C_{34}H_{22}O_6$: C 77.54, H 4.21 %.

Gef.: C 77.40, H 4.63 %.

3,6-Dioxy-1,2-dibenzoyl-benzol,

2,3-Dibenzoyl-hydrochinon, $C_{20}H_{14}O_4$ (Formel X).

0.25 g 3,6-Dibenzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol werden in 20 cm³ siedendem Alkohol gelöst und mit 5 cm³ 8%iger wässriger Kalilauge versetzt. Die momentan tief dunkelrot werdende Lösung wurde nach einigen Minuten durch Abdestillieren am Wasserbad von Alkohol möglichst befreit, der mit Wasser aufgenommene Rückstand durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser erhält man feine, gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 188°.

Die Substanz löst sich in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht mit hellgelber Farbe. Aus wenig Eisessig kann man sie durch Ausspritzen mit Wasser in Nadelchen erhalten. Ihre alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung vorübergehend grün. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tief blauvioletter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Rot und schließlich in schwaches Rotgelb übergeht. In wässriger Lauge und wässrigem Ammoniak löst sie sich sofort mit tiefroter Farbe.

3.975 mg Substanz gaben 10.990 mg CO₂ und 1.601 mg H₂O.

Ber. für $C_{20}H_{14}O_4$: C 75.45, H 4.43 %.

Gef.: C 75.40, H 4.51 %.

1, 4-Diphenyl-5, 8-dioxy-phthalazin $C_{20}H_{14}N_2O_2$ (Formel XI).

0·1 g 3, 6-Dioxy-1, 2-dibenzoyl-benzol werden in 10 cm^3 siedendem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von einigen Tropfen Hydrazinhydrat wird die erst gelbe Lösung sofort orangerot. Nach 15 Minuten langem Erwärmen wird der Alkohol eingengt und die so konzentrierte Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die ausfallenden, leuchtendgelben Stäbchen schmelzen nach dem Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol nach vorheriger Rotbraunfärbung bei 315° unter Gasentwicklung.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Benzol. Aus Eisessig sowie aus verdünntem Azeton oder Alkohol erhält man sie in feinen Nadelchen, aus wenig Nitrobenzol in kurzen, oft gekreuzten Stäbchen. In kaltem Pyridin löst sich die Substanz leicht mit sehr schwach gelber Farbe, die auf Wasserzusatz bräunlich wird, aber nach einiger Zeit wieder verblaßt. In wässriger Natronlauge löst sie sich leicht mit orangegelber Farbe, die beim Schütteln an der Luft in einigen Sekunden zu einem schwachen Gelb verblaßt. Ammoniak löst mit brauner Farbe, die alsbald rötlich wird. Die schwach gelbe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchloridlösung orangegelb. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst leicht mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure völlig verschwindet. Im Lichte der Analysenquarzlampe erscheint die Substanz dunkel.

4·121 mg	Substanz	gaben	11·530 mg	CO ₂	und	1·694 mg	H ₂ O
4·021	„	„	11·250 mg	CO ₂	„	1·639 mg	H ₂ O
3·956	„	„	0·320 cm ³	N	(b = 731 mm, t = 21°).		

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_2$: C 76·40, H 4·49, N 8·92%.

Gef.: C 76·31, 76·37; H 4·60, 4·56; N 9·03%.