

Über die Kondensation von Benzoin und Orcin

Von

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER *

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 10. 5. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 6. 1941)

Die Kondensation von Benzoin mit ein- und mehrwertigen Phenolen durch 73%ige Schwefelsäure bei 120°—160° wurde erstmalig im Jahre 1899 von F. R. JAPP und A. N. MELDRUM¹ versucht. O. DISCHENDORFER, bzw. O. DISCHENDORFER und A. VERDINO haben diese Arbeiten auf wesentlich breiterer Basis fortgeführt und namentlich die entstandenen Produkte konstitutiv aufgeklärt. So wurde bisher die Kondensation von Benzoin mit Resorcin², mit Hydrochinon³, mit Thymol⁴ und mit Thymohydrochinon⁵ studiert.

Es war nun von Interesse, auch das Orcin, als einen in vielen natürlichen Flechtenstoffen eingebauten Stoff, mit Benzoin zu kondensieren. Das Orcin kann man sich aus dem Resorcin durch den Ersatz des Wasserstoffatoms in der Stellung 5 durch eine Methylgruppe entstanden denken; es ist also ein Homologes des Resorcins. Dem entspricht sein Verhalten.

Bei Verwendung von Benzoin und Orcin in *molekularen* Mengen oder besser eines Überschusses an letzterem entsteht über das hypothetische Desylorcin (Formel I) und dessen Enolisierungsprodukt (II) unter nachfolgender intramolekularer Wasserabspaltung das 6-Oxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (III). Dieses kann wegen seiner Leichtlöslichkeit in den meisten

* Dissertation Graz T. H. (D 306).

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

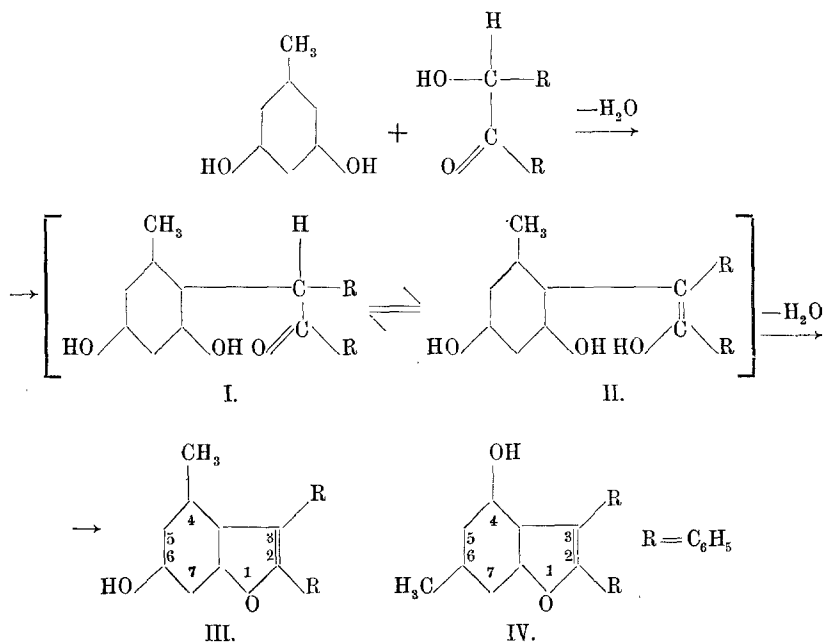
² Mh. Chem. **62** (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 69.

³ Mh. Chem. **66** (1935) 201, 255, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 333, 387.

⁴ Mh. Chem. **68** (1936) 10, 81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 230, 301.

⁵ Mh. Chem. **68** (1936) 41, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 261.

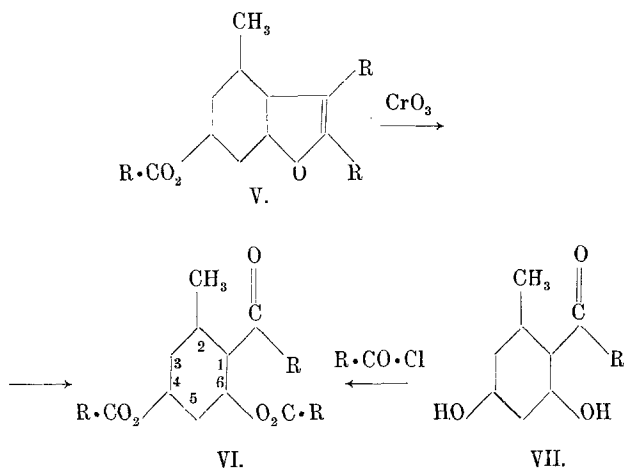
organischen Lösungsmitteln nicht direkt rein erhalten werden. Es gelingt aber leicht, nach Benzoylieren des Rohgemisches sein verhältnismäßig schwer lösliches Benzoat, das 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{28}H_{20}O_3$ vom Schmp. 161° (V) in schönen Kristallen zu isolieren. (Eine kleine Menge eines in Eisessig fast unlöslichen Körpers [siehe unten] wurde hierbei abgetrennt). Aus diesen Benzoate erhielten wir durch Verseifung das 6-Oxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{21}H_{16}O_2$ vom Schmp. 110° (III). Es kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol, den es erst bei längerem Erhitzen der Kristalle abgibt.



Daß diesem substituierten Oxycumaron tatsächlich die Struktur III und nicht die andere mögliche Struktur IV zukommt, konnte durch den oxydativen Abbau seines Benzoates (V) mittels Chromsäureanhydrids bewiesen werden. Wir erhielten so das Phenyl-(4,6-dibenzoyloxy-2-methyl-phenyl)-keton (Dibenzoat des Benzoylorcins), $C_{28}H_{20}O_5$ vom Schmp. 103° (VI). Dasselbe Dibenzoat des Benzoylorcins läßt sich auch durch Benzoylieren des von K. HOESCH⁶ dargestellten Benzoylorcins (VII) erhalten,

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 48 (1915) 1131.

womit die Formel VI für diesen Körper und somit auch Formel III für das Kondensationsprodukt bewiesen ist.



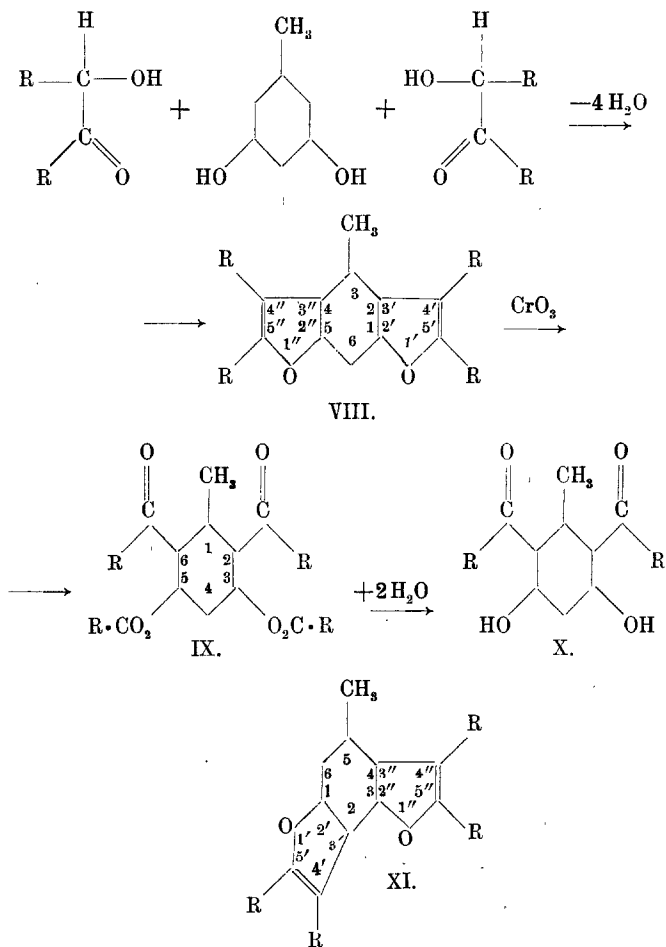
Der oben genannte, in Eisessig fast unlösliche Körper ist nur in einer Ausbeute von einigen Prozenten der Ausgangsmaterialien erhältlich. Er läßt sich leicht durch Umkristallisieren aus viel Essigsäureanhydrid in schönen Kristallen vom Schmp. $303^{\circ}5'$ gewinnen. Er hat, wie die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung zeigten, die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$, ist also isomer mit dem oben beschriebenen 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron und ist höchstwahrscheinlich das Benzoat des zweiten möglichen Kondensationsproduktes zwischen einem Moleküle Orcin und einem Moleküle Benzoin, das 4-Benzoyloxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (Benzoat von IV). Bei seiner Verseifung liefert er das in gelben kompakten Kristallen vom Schmp. 251° kristallisierende 4-Oxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV), das aber aus Substanzmangel nicht näher untersucht werden konnte.

Die Kondensation von einem Molekül Orcin mit zwei Molekülen Benzoin verläuft grundsätzlich in der schon für Resorcin² festgestellten Weise. Wie dort bilden sich auch hier zwei Produkte, ein höher schmelzendes mit linearer (VIII) und ein tiefer schmelzendes mit angularer (XI) Anellierung (Formel s. S. 28):

Ersteres, das 3-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3' : 1, 2; 3'', 2'' : 4, 5-benzol) $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (VIII) vom Schmp. $272^{\circ}5'$, ließ sich durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid leicht zum

3, 5-Dibenzoyloxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol $C_{35}H_{24}O_6$ vom Schmp. 190° (IX) und durch nachfolgende Verseifung zum 3, 5-Dioxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol $C_{21}H_{16}O_4$ vom Schmp. 211° (X) abbauen. Durch die Acetylierung von X wurde das 3, 5-Diacetoxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol $C_{25}H_{20}O_6$ vom Schmp. 159.5° erhalten. Sämtliche erhaltenen Körper sind farblos, nur X ist schwach gelblich.

Das Kondensationsprodukt mit angularer Anellierung, das 5-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3':1, 2; 2'', 3'':3, 4-benzol) $C_{35}H_{24}O_2$ (Formel XI), ist ebenfalls farblos und schmilzt bei 215° . Seine Reinigung ist wesentlich schwieriger als die des schwerer löslichen linear gebauten Kondensationsproduktes. Beide Körper leuchten im Lichte der Analysenquarzlampe stark auf.



Einige Vorversuche zur Nitrierung und zur Bromierung des linearen Kondensationsproduktes zeigten, daß die Substitution leicht sowohl im mittelständigen Kerne als auch in der Methylgruppe stattfindet. Dieses Verhalten beruht zweifellos auf der Wanderung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe quer über den mittelständigen Ring hinweg, wodurch letzterer dihydriert wird und eine semicyklische Doppelbindung erhält. Es ist dies ein neuer Fall der sogenannten „Transannulartautomerie“, wie sie auch bei der bekannten Tautomerie des Anthranols und Anthrons, des Anthramins und seiner Iminiform sowie der 9-Alkyl-anthracene und der zugehörigen Dihydro-anthracene mit mittelständiger Doppelbindung⁷ angenommen wird. Auf ein Studium dieser Reaktionen wurde jedoch verzichtet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wie bei der Kondensation von Benzoin und Resorcin auch bei der Kondensation von Benzoin und Orcin der *erste* Benzoinkomplex in weitaus überwiegender Menge in die o, p-Stellungen zu den beiden Hydroxylen in den Kern des Orcins eingreift, daß aber bei der Verwendung einer größeren Menge von Benzoin ein *zweiter* Benzoinkomplex neben der zweiten o, p-Stellung (lineares Kondensationsprodukt) auch die o, o-Stellung zu den beiden Hydroxylen des Orcins besetzt (anguläres Kondensationsprodukt).

Um über eine vielleicht vorhandene Molekülverbindung zwischen Benzoin und Orcin Aufschluß zu erhalten, wurde eine

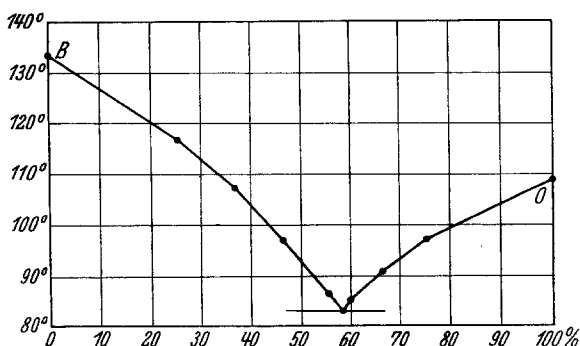


Fig. 1. Mischschmelzpunktkurve.

Mischschmelzpunktkurve der beiden Körper aufgenommen. Sie zeigte ein Eutektikum bei 83° bei einer Zusammensetzung der

⁷ E. DE BARRY BARNETT u. M. A. MATTHEWS, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1429.

Schmelze aus 58 % Orcin und 42 % Benzoin, aber keinerlei Andeutung der Existenz einer Molekülverbindung.

Experimenteller Teil.

6-Benzoyloxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron, $C_{28}H_{20}O_2$
(Formel V).

15 g Benzoin und 26 g Orcin (molares Verhältnis der Komponenten ungefähr 1:3) werden in einem Kölbchen unter Umschwenken vorsichtig über freier Flamme zusammengeschmolzen. Nach dem Abkühlen auf Handwärme fügt man 60 g 73 % iger Schwefelsäure hinzu, wobei sich die erst gelbe Schmelze rot färbt. Dann wird die Mischung unter häufigem Umschwenken und Umrühren der beiden gebildeten Schichten durch fünfzehn Minuten in einem Graphitbade auf 120—130° erwärmt und nach dem Erkalten in ungefähr 750 cm³ Wasser eingegossen. Das sich ausscheidende harzige Gemisch wird am siedenden Wasserbade zur Entfernung der Schwefelsäure wiederholt mit Wasser behandelt und hierauf in 480 cm³ 2 % iger Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade gelöst. Geringe Mengen von ungelöst Gebliebenem (lineares und anguläres Kondensationsprodukt) werden auf einem Faltenfilter abfiltriert. Dann wird durch Einleiten von Kohlendioxyd eine erst staubige, später zusammenfließende braune Masse gefällt. Sie wird mit Wasser gründlich gewaschen und im Trockenschranke bei 75° getrocknet. Man erhält so 27 g eines bei Zimmertemperatur zähen, in der Hitze flüssigen braungrünen Harzes. Alle Versuche, hieraus das erwartete 6-Oxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron durch Lösungsmittel zu isolieren, scheiterten an seiner Leichtlöslichkeit. Es wurde daher versucht das Oxycumaron in Form seines schwerer löslichen Benzoates aus dem Rohprodukte herauszuholen. Wir lösten es in 50 cm³ Benzol und erhitzen es mit 20 cm³ Pyridin und 20 cm³ Benzoylchlorid durch 2½ Stunden auf dem Wasserbade. Dann wurde das Benzol und das Pyridin im Ölbade möglichst abdestilliert und der Rückstand mit ungefähr 40 cm³ Alkohol versetzt. Dann wurde wieder abdestilliert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Das nach Benzoessäureäthylester riechende braune Harz wurde mit 100 cm³ Eisessig zum Sieden erhitzt. Es löste sich bis auf eine kleine Menge (ungefähr 1½ g) einer weißen kristallinen hochschmelzenden Substanz (siehe unten), von der nach kurzem Stehen abgesaugt wurde. Beim Stehen über Nacht kamen aus der Lösung dunkelbraune

Harze heraus. Die von diesen abgegossene braune Eisessiglösung gab nach dem Kochen mit Tierkohle beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser hellbraune Krusten. Diese wurden aus Alkohol und später aus wenig Eisessig umkristallisiert, wobei von einem zuerst ausfallenden braunen Pulver rasch abfiltriert wurde. Man erhält so einige Gramm würfelig bis prismatischer farbloser Kristalle, die nach kurzem Sintern bei 161° (korr.) schmelzen.

4'329 mg Sbst.: 13'16 mg CO_2 , 2'00 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 83'14, H 4'98.

Gef. „ 82'91, „ 5'17.

Die Substanz löst sich schon in der Kälte leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Essigester, Pyridin und Aceton. Aus siedendem Alkohol (zirka 1 : 50), Eisessig (1 : 6), Amylalkohol, Essigsäureanhydrid und Ligroin erhält man sie in quadratischen Platten, aus verdünntem Pyridin in Stäbchen, wobei vorteilhafterweise eingimpft wird. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst nicht, bei längerem Stehen färbt sich die Schwefelsäure schwach grün, später rötlich. Kalte alkoholische Lauge löst bei längerem Stehen unter Verseifung, wäßrige Lauge greift nicht an.

6-Oxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (III).

2 g 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 40 cm^3 fünfprozentiger methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die klare hellgelbe Lösung versetzten wir mit Wasser, verjagten den Methylalkohol größtenteils und leiteten, nötigenfalls nach Filtrieren, Kohlendioxyd in die Lösung. Das ausfallende Oxycumaron klebt am Boden des Gefäßes. Es wird nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, in Methylalkohol gelöst und kalt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und eingimpft. Beim Stehen und langsamen Abdunsten des Methylalkohols scheidet sich ein Gewirr von farblosen Nadelchen aus. Sie enthalten noch Kristallalkohol gebunden und wurden durch allmähliches Erhitzen im elektrischen Trockenschranke bei 50° , bei 70° und schließlich bei 90° getrocknet. So wird das starke Sintern der Kristalle, das sonst stets beim Trocknen eintritt, verhütet. Die getrocknete Substanz schmilzt nach kurzem Sintern von 108° an bei 110° klar zusammen. Zur Reinigung kann man sie mit Vorteil auch im Kohlendioxydstrome beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe destillieren. Das übergelassene Öl läßt sich leicht aus verdünntem Alkohol kristallisieren.

3'678 mg Sbst.: 11'32 mg CO_2 , 1'83 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 83'96, H 5'37.

Gef. „ 83'94, „ 5'57.

Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Petroläther; sie kommt beim Abkühlen der Lösung als Gallerte heraus. Sie löst sich leicht schon kalt in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol erhält man auf vorsichtigen Wasserzusatz bei längerem Stehen Stäbchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz allmählich mit gelbgrüner Farbe, rasch beim Erwärmen. Bei längerem Stehen wird diese Lösung braunrot, auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure gelb.

Phenyl-(4, 6-dibenzoyloxy-2-methyl-phenyl)-keton,
 $C_{28}H_{20}O_5$ (VI).

I. 0.5 g 6-Benzoyloxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron (V) wurden in 10 cm³ Eisessig heiß gelöst und nach Versetzen mit 1 g Chromsäureanhydrid eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Füllen mit Wasser wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, in Eisessig gelöst und vorsichtig tropfenweise mit Wasser versetzt, bis Ausscheidung von Kristallen erfolgte. Vorteilhaft wurde dabei eingimpft. Nach dem Trocknen bei 90° durch 12 Stunden im Vakuum wurden die nach kurzem Sintern bei 103° schmelzenden Nadelchen analysiert (siehe unter I).

II. 1 g Benzoylorcin (synthetisch aus Orcin und Benzonitril nach HOESCH dargestellt) wurde in einem Gemische von 5 cm³ Pyridin und 2 g Benzoylchlorid 3 Stunden am Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen dieses Gemisches in verdünnte Schwefelsäure fiel ein braunes Öl aus, das im Kölbchen mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Lösen mit Eisessig und Füllen mit Wasser erhält man zunächst ein farbloses Öl, das beim Einimpfen von einer Spur Benzoylresorcindibenzoat in Nadelchen zu kristallisieren beginnt. Nach dem wiederholten Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig und Trocknen bei 90° schmelzen die Nadelchen nach kurzem Sintern wie die nach I hergestellten bei 103°. Die Mischung der nach I und nach II dargestellten Substanz zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

I. 4.944 mg Sbst.: 13.97 mg CO₂, 2.12 mg H₂O.

II. 4.398 mg Sbst.: 12.45 mg CO₂, 1.76 mg H₂O.

$C_{28}H_{20}O_5$, Ber. C 77.04, H 4.62.

Gef. I „ 77.06, „ 4.80.

II „ 77.21, „ 4.48.

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther, aber leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol, Eisessig und Pyridin erhält man flache Stäbchen mit abgeschrägtem Rande. Wäßrige Lauge greift bei längerem Stehen, alkoholische rasch unter Verseifung der Substanz und Gelbfärbung der Lösung an. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4-Benzoyloxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron,
 $C_{28}H_{20}O_3$ (V) (Benzoat von IV).

Die bei der Darstellung des 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumarons (V) in geringer Menge erhaltene hochschmelzende Substanz (siehe dort) wurde mehrmals aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die quadratischen Platten mit abgeschrägten Kanten schmelzen dann bei $303^{\circ}5'$ konstant und scharf. Für die Analyse wurde die Substanz zur völligen Entfernung des hartnäckig anhaftenden Essigsäureanhydrids fein gepulvert und mehrere Stunden bei 130° getrocknet.

3'534 mg Sbst.: $10^{\circ}72$ mg CO_2 , $1^{\circ}60$ mg H_2O . — $0^{\circ}0797$ g Sbst., gelöst in $17^{\circ}805$ g Nitrobenzol: $\Delta = 0^{\circ}08^{\circ}$.

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C $83^{\circ}14$, H $4^{\circ}98$; M $404^{\circ}1$.

Gef. „ $82^{\circ}73$, „ $5^{\circ}06$; „ $397^{\circ}3$.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, leichter in heißem Essigsäureanhydrid und in Essigester. Sie löst sich leicht in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin und kommt daraus wieder in quadratischen Täfelchen heraus. In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sie sich nicht, in der Wärme wird die Schwefelsäure schwach bläulich.

Nach den Ergebnissen der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung handelt es sich hier um das 4-Benzoyloxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron, wobei allerdings der hohe Schmelzpunkt auffällig ist. Verseift man den Körper mit alkoholischer Kalilauge unter Benzolzusatz, so erhält man ein weißes amorphes Produkt. Dasselbe wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxidstrome bei 280 — 320° destilliert und aus Eisessig umkristallisiert. Die gelben kompakten Kristalle schmelzen bei 251° . Sie stellen offenbar das 4-Oxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron dar. Ein genaues Studium der Substanz war wegen der Geringfügigkeit der zur Verfügung stehenden Menge nicht möglich.

3-Methyl-4',5',4'',5''-tetraphenyl-(difurano-2',3':1,2;3'',2'':4,5-benzol), „lineares Kondensationsprodukt“, $C_{35}H_{24}O_2$ (VIII).

15 g Orcin (1 Mol) werden mit 25'6 g Benzoin (1 Mol) durch gelindes Erwärmen über freier Flamme unter Umschwenken kurz zusammengeschmolzen. Zur erkalteten Schmelze gibt man 180 g 73%ige Schwefelsäure und erhitzt im Graphitbade unter ständigem Umrühren. Bei ungefähr 100° färbt sich die auf der Schwefelsäure schwimmende, erst gelbliche Mischung dunkel.

Sobald die Temperatur bei weiterem Erhitzen 160° erreicht hat, werden weitere 25·6 g Benzoin eingetragen und die Temperatur durch 15—20 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in einen Liter kaltes Wasser eingegossen, wobei das dunkle Harz sofort erstarrt. Es wurde mehrmals, erst mit Wasser, dann mit zweiprozentiger Natronlauge, am siedenden Wasserbade unter Durchkneten gründlich ausgezogen. Nach dem Abfiltrieren der in Alkali löslichen phenolischen Verbindungen und nach dem Waschen mit Wasser wurde der Rückstand wiederholt mit je 50 cm³ Alkohol ausgekocht, bis er braungelb und pulverig wurde. Die so erhaltenen 21 g gaben nach dem Umkristallisieren aus der siebenfachen Menge Essigsäureanhydrid 11·5 g, nach nochmaligem Umkristallisieren 10 g einer fast farblosen Substanz, die unscharf zwischen 187° und 229° schmolz. Sie ist ein Gemisch der beiden möglichen Kondensationsprodukte von einem Mol Orcin mit zwei Molen Benzoin. Die Abtrennung des linearen Kondensationsproduktes gelingt durch wiederholtes Umkristallisieren aus der anfangs zwei- bis dreifachen, später bis fünffachen Menge siedenden Pyridins. Man läßt jedesmal erkalten und gießt dann am besten schon ungefähr nach 15—30 Minuten langem Stehen die Mutterlauge jedesmal von den sich zuerst ausscheidenden kugeligen Kristallaggregaten vorsichtig ab. Man erhält so schließlich in einer Menge von 3·0 g (5 % der Theorie) farblose Tafeln, die bei $272^{\circ}5'$ (korr.) konstant schmelzen. Sie stellen das lineare Kondensationsprodukt dar. (Die in den abgegossenen Mutterlaugen befindlichen Anteile der Substanz dienen zur Gewinnung des angulären Kondensationsproduktes, siehe unten.)

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° getrocknet.

3·029 mg Sbst.: 9·77 mg CO₂, 1·50 mg H₂O. — 3·160 mg Sbst.: 10·24 mg CO₂, 1·48 mg H₂O.

C₃₅H₂₄O₂. Ber. C 88·20, . . . ; H 5·08.

Gef. „ 87·97, 88·38; „ 5·54, 5·24.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in siedendem Alkohol, sie ist etwas löslich in siedendem Aceton, Eisessig (1:400), und Essigsäureanhydrid (1:75), gut in siedendem Pyridin (1:5) und Amylalkohol sowie schon in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Essigester. Aus Amylalkohol kommen beim Erkalten pulverige Teilchen (Dendriten) heraus (beim angulären Kondensationsprodukte zum Unterschiede Nadelchen), aus Eisessig kompakte strahlige Gebilde oder dreidimensional ziemlich gleich entwickelte Kristalle, aus Essigsäureanhydrid sternförmig angeordnete Spieße, aus mäßig verdünntem Pyridin Tafeln von rhombischem Umriss, aus stark ver-

dünntem Pyridin Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper bei Zimmertemperatur nicht, bei mäßigem Erwärmen ein wenig mit grüner Farbe. In kalter konzentrierter Schwefelsäure, die mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, löst er sich rasch mit gelbroter Farbe. Alle Lösungen fluorescieren im Sonnenlichte mehr oder weniger stark violett, im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark auf.

3,5-Dibenzoyloxy-1-methyl-2,6-dibenzoyl-benzol,
 $C_{35}H_{24}O_6$ (IX).

0·3 g 3-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3':1, 2; 3'', 2'':4, 5-benzol) (VIII) werden in 20 cm^3 siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, mit 0·6 g Chromsäureanhydrid unter Umschwenken versetzt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 100 cm^3 Wasser hinzu, läßt über Nacht stehen und kristallisiert den erhaltenen gelblichen Niederschlag mehrfach aus der ungefährr zehnfachen Menge Eisessig um. Man erhält so farblose Spieße oder Platten mit rhombischem Umrisse, die nach kurzer Sinterung bei 190° schmelzen.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·267 mg Sbst.: 12·11 mg CO_2 , 1·79 mg H_2O .

$C_{35}H_{24}O_6$. Ber. C 77·75, H 4·48.

Gef. „ 77·40, „ 4·69.

Die Substanz löst sich fast nicht in Ligroin, sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich in siedendem. Aus letzterem kommt sie in Täfelchen von rhombischem Umrisse mit einspringenden Ecken (Zwillingsbildungen), aus verdünntem Alkohol, Pyridin oder Aceton in Nadeln heraus. In Äther löst sie sich ziemlich, leicht in kaltem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, Pyridin, Essigester und Essigsäureanhydrid. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper rasch mit gelber Farbe. In wäßriger Lauge ist er unlöslich, von warmer alkoholischer Lauge wird er rasch angegriffen und mit gelber Farbe gelöst.

3,5-Dioxy-1-methyl-2,6-dibenzoyl-benzol,
 $C_{21}H_{16}O_4$ (X).

0·5 g 3,5-Dibenzoyloxy-1-methyl-2,6-dibenzoyl-benzol (IX) werden mit einer Lösung von 0·5 g Kaliumhydroxyd in 20 cm^3 Alkohol eine halbe Stunde gekocht. Die dunkelrote Lösung wird in 150 cm^3 Wasser eingegossen und filtriert. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fällt alsbald ein gelbes Pulver aus, das abgesaugt und aus wenig verdünntem Eisessig oder Pyridin umkristallisiert wird. Die hellgelben Nadeln schmelzen bei 211°.

4·259 mg Sbst.: 11·77 mg CO_2 , 2·01 mg H_2O .

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75·87, H 4·86.

Gef. „ 75·37, „ 5·28.

Die Substanz löst sich nur spurenweise in Ligroin, wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht dagegen in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Eisessig, Aceton und Alkohol erhält man auf Wasserzusatz Nadelchen. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst den Körper leicht mit gelber Farbe. In heißem Wasser löst er sich nur sehr schwer. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung braunrot.

3, 5-Diacetoxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol
 $C_{25}H_{20}O_6$ (Diacetat von X).

0.25 g 3, 5-Dioxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol werden in 4 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die ursprünglich gelb gefärbte Lösung lichter wird. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Wasser und dem Umkristallisieren der Substanz aus wenig Eisessig erhält man prachtvolle Platten mit rhombischem Umrisse, die bei 159.5° schmelzen.

4.299 mg Sbst. : 11.38 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

$C_{25}H_{20}O_6$. Ber. C 72.09, H 4.84.

Gef. „ 72.20, „ 5.18.

Der Körper ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol. Er löst sich ziemlich in Äther sowie in kaltem Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Aceton, Eisessig und Pyridin erhält man ihn in Nadelchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verblaßt.

5-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3':1, 2;
 2'', 3'':3, 4-benzol), („Anguläres Kondensationsprodukt“)
 $C_{35}H_{24}O_2$ (XI).

Die gesammelten Pyridinmutterlaugen, welche bei der Fraktionierung des linearen Kondensationsproduktes (VIII) anfielen, wurden etwas eingengt. Nach erfolgter erster Kristallisation wurde von dem ausgefallenen schwerer löslichen Anteil rasch durch Abgießen getrennt. Dieses Einengen und rasche Abgießen der Mutterlauge von dem Ausgeschiedenen wird solange wiederholt, als sich noch kugelige Kristallaggregate absetzen. Die Mutterlauge scheidet schließlich beim Stehen über Nacht ein weißes feines Pulver aus, das zwischen 198 und 214° schmilzt.

Man löst es in der ungefähr 100—130 fachen Menge Eisessig, wozu längeres Kochen unter Rückfluß erforderlich ist. Bei bereits genügender Reinheit der Substanz scheiden sich beim Erkalten farblose, bis zu 1 cm lange Nadeln ab. Man trennt sie rasch durch Absaugen oder Abgießen von der noch lauwarmen

Mutterlauge. Dieses Verfahren führt trotz der größeren Löslichkeit des angulären Kondensationsproduktes zum Ziele. Es kristallisiert nämlich aus Eisessig in Nadeln, die sich wegen ihrer größeren Oberfläche rasch ausscheiden können, während das in geringer Menge noch vorhandene lineare Kondensationsprodukt aus dem gleichen Lösungsmittel in kompakten, nach den drei Dimensionen des Raumes annähernd gleich entwickelten Kristallen herauskommt, deren Abscheidung längere Zeit in Anspruch nimmt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses verlustreichen Verfahrens erhielten wir schließlich eine kleine Menge (ungefähr 2% d. Theorie) farbloser Nadeln, die bei 215° nach kurzer Sinterung schmolzen.

3'983 mg Subst.: 12'86 mg CO₂, 1'91 mg H₂O.

C₃₅H₃₄O₂. Ber. C 88'20, H 5'08.

Gef. „ 88'06, „ 5'37.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, sie löst sich schwer in siedendem Alkohol, etwas besser in siedendem Eisessig (1:100), Amylalkohol und Essigsäureanhydrid. Sie löst sich schon in der Kälte leicht in Äther, Aceton Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Essigester und Pyridin. Sie kristallisiert meist in Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verharzen die Substanzteilchen und lösen sich teilweise mit rotgelber Farbe. Die Lösungen der Substanz fluorescieren mehr oder weniger. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle violett auf.

Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin + Orcin

Orcin %	Benzoin %	Klärungs-(Sinterungs-)Punkte
100	0	109°
75'3	24'7	97°
66'5	33'5	91° (83°)
59'9	40'1	85° (83°)
58'3	41'7	83°
55'6	44'4	86'5° (83°)
46'3	53'7	97'5° (83°)
36'9	63'1	107'5°
25'5	74'5	117°
0	100	133'5°