

**185. Rudolf Pummerer und Emil Buchta:
Über eine Synthese des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons und über
2.5-Dibenzoyl-chinon.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 20. März 1936.)

Die Anfänge der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Reaktion — Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid + Aluminiumchlorid auf Benzol-Kohlenwasserstoffe — gaben dem Erstgenannten von uns vor mehreren Jahren Gelegenheit zu einer Diskussion mit Hrn. Dr. Otto Bayer der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen. Dieser wies damals auf die Möglichkeit hin, die Aufklärung des Pechmannschen roten Farbstoffs aus β -Benzoylacrylsäure in der Weise zu fördern, daß man eine Synthese des 2.5-Dibenzoylchinons aus der leicht zugänglichen¹⁾ Hydrochinon-2.5-dicarbonsäure über deren Diacetat und Chlorid mittels Aluminiumchlorids und Benzol versuche. Sei dann das Chinon vom Pechmannschen Farbstoff verschieden, so bleibe für diesen nur eine andere und in erster Linie die Dilacton-Formel übrig.

Nachdem jetzt in der voranstehenden Arbeit ein dem Pechmannschen Farbstoff durch Entstehung und Bau verwandtes Dilacton aufgefunden wurde, dessen Radikale stark gefärbte Lösungen bilden, war schon die Wahrscheinlichkeit der Dilacton-Formel für den Pechmannschen Körper bedeutend vergrößert. Infolgedessen haben wir uns im Juli 1935 entschlossen, die obige Anregung O. Bayers in die Tat umzusetzen.

Aus der Diacetylverbindung der Hydrochinon-2.5-dicarbonsäure ließ sich mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol sehr leicht das doppelte Säure-chlorid herstellen und daraus in sehr guter Ausbeute mittels Aluminiumchlorids in warmem Benzol das 2.5-Dibenzoylhydrochinon erhalten²⁾.

So weit waren unsere Arbeiten bereits gediehen, als in den Monatsheften der Chemie³⁾ die Veröffentlichungen von Dischendorfer erschienen, die auf dem Umweg des Abbaus von Kondensationsprodukten des Hydrochinons zu der Aufklärung bzw. Darstellung der drei verschiedenen Dibenzoylhydrochinone führten. Auch Dischendorfer hat sich bei dieser Arbeit die Frage nach der Konstitution des Pechmannschen roten Farbstoffs vorgelegt und kommt nach der Betrachtung der Eigenschaften des 2.6-Dibenzoylchinons⁴⁾ zu dem Schluß, daß dieser Körper außerordentlich verschieden vom Pechmannschen Farbstoff sei, dieser also unmöglich das noch unbekannte 2.5-Dibenzoylchinon sein könne. Dieses Chinon selbst haben Dischendorfer und Mitarbeiter offenbar nicht erhalten, obwohl sie das Hydrochinon beschreiben, und obwohl erst mit der wirklichen Darstellung dieses Chinons das bündige Alibi für den Pechmannschen Farbstoff erbracht gewesen wäre.

¹⁾ durch Anlagerung von Kohlendioxyd an Hydrochinon nach bekanntem Verfahren.

²⁾ Das Verfahren ist von R. Pummerer u. I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Leverkusen) am 3. 12. 35 zum Deutsch. Reichs-Pat. angemeldet worden (P. 72241 1V^a / 12g).

³⁾ Monatsh. Chem. **66**, 201 (Sept. 1935) und O. Dischendorfer u. A. Verdino, ebenda 268.

⁴⁾ Dieses war schon früher von M. T. Bogert und H. Pr. Howells erhalten worden; Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 837 [1930].

Wir haben diesen Schlußstein noch in den Beweis eingefügt: 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon läßt sich nur sehr schwer zum Chinon dehydrieren: Kochen mit Chromsäure in Eisessig, alkalisches Ferricyankalium, Kochen mit Bleidioxid in *o*-Dichlorbenzol versagten, bis wir mit dem von R. Willstätter für solche Zwecke eingeführten Silberoxyd in kochendem Benzol zum Erfolg kamen. Die Dehydrierung des orangegelben 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons führt unter Farbaufhellung zum blaß ocker-gelben Chinon, weil die auxochromen Hydroxylgruppen dadurch verschwinden, und nur mehr chromophore Carbonylgruppen vorhanden sind. Der rote Pechmannsche Farbstoff ist also bestimmt nicht 2.5-Dibenzoyl-chinon. Dieses unterscheidet sich von seinem Dihydroprodukt außerdem noch durch höheren Schmelzpunkt, durch die Unlöslichkeit in Natronlauge, die erst ganz allmählich mit hellroter Farbe aufnimmt, und durch den viel tieferen Farbton der Lösungen in aromatischen Basen (s. Versuche).

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

I) Diacetat der Hydrochinon-2.5-dicarbonsäure.

Diese Verbindung ist bereits von J. Thiele und F. Günther⁵⁾ beschrieben worden. Für unsere Versuche fanden wir folgende Darstellungsweise am zweckmäßigsten: 30 g (29.7 g = $\frac{3}{20}$ Mol) Hydrochinon-2.5-dicarbonsäure, 72 g (71.4 g = $\frac{7}{10}$ Mol) Essigsäure-anhydrid und 15 g konz. Schwefelsäure werden 8 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade unter zeitweiligem Umschwenken erhitzt. Nach ganz kurzer Zeit schlägt die grüngelbe Farbe der Hydrochinon-2.5-dicarbonsäure in die weiße des sich bildenden Diacetats um. Ist die Reaktionsmasse vollständig erkaltet, wird abfiltriert und nacheinander mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute an getrocknetem, rohem Diacetat beträgt 42.5 g (= 100% d. Th.).

II) Diacetat des Hydrochinon-2.5-dicarbonsäure-chlorids.

42.5 g (42.3 g = $\frac{3}{20}$ Mol) rohes Diacetat und 63 g (62.4 g = $\frac{3}{10}$ Mol) Phosphorpentachlorid werden in 200 ccm gut getrocknetem Benzol suspendiert und 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anfangs auftretende Salzsäure-Entwicklung ist nach etwa 1 Stde. beendet. Aus der heiß filtrierte benzolischen Lösung scheidet sich das gebildete Säure-chlorid nach dem Erkalten und Stehenlassen in Eis in Form schöner, weißer Blättchen aus, die nach dem Abfiltrieren, Nachwaschen mit Benzol und Trocknen für die Weiterverarbeitung rein genug sind. Rohausbeute: 29—30 g (= 60% d. Th.). Ein weiterer Anteil kann aus der Mutterlauge gewonnen werden. Für die Analyse wird ein Teil durch Umkrystallisieren aus Toluol oder Benzol gereinigt. Schmp. der reinen Sbst. nach kurzem Sintern bei 149°. Das Säure-chlorid ist unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther auch beim Erhitzen; Benzol und Toluol lösen kalt mäßig, heiß dagegen sehr leicht, Chloroform und Aceton kalt schon sehr leicht. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb mit intensiv grüner Fluorescenz.

5.720 mg Sbst.: 9.481 mg CO₂, 1.375 mg H₂O.

C₁₂H₈O₆Cl₂. Ber. C 45.14, H 2.53. Gef. C 45.20, H 2.69.

⁵⁾ A. 349, 61 [1906].

III) 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon.

In die Suspension von 16 g ($= \frac{1}{20}$ Mol) des rohen Säure-chlorids in 300 ccm trockenem Benzol trägt man bei 15—20° unter fortwährendem Rühren auf einmal 50 g (etwa $\frac{2}{5}$ Mol) fein gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid ein. Dann erhitzt man auf dem Wasserbade allmählich zum Sieden. Die Reaktionsmasse färbt sich zuerst gelb; die Farbe wechselt dann nach hellbraun, rotbraun, hellt nach kurzer Zeit nach ziegelrot auf und nimmt zum Schluß einen braunen Ton an. Sobald die Siedetemperatur des Benzols erreicht ist, tritt eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure-Gas ein. Nach 6-stdg. Rühren gießt man das abgekühlte Gemisch in verd. Salzsäure, wobei sich der größte Teil des entstandenen 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons als orangegelber Niederschlag abscheidet. Ein Teil bleibt im Benzol gelöst. Man filtriert und trocknet bei 90—100°. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig wird das 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon schon sehr rein erhalten. Das Filtrat trennt man im Scheidetrichter: die wäßrige untere Schicht wird abgelassen, die Benzol-Schicht mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Beim Verdunstenlassen in einer Porzellan-Schale werden orangegelbe Blättchen erhalten. Gesamtausbeute an reiner Substanz: 12 g ($= 75\%$ d. Th.).

Das 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon ist sehr schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte. Eisessig und Xylol lösen kalt mäßig, heiß ziemlich leicht. Alkohol löst auch in der Hitze schwer. Die Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Xylol orangegelbe Blättchen bis Nadeln, die bei 199° schmelzen und sich im Vakuum sublimieren lassen. Versuche, den Schmelzpunkt von 203° zu erreichen, wie ihn O. Dischendorfer von dem 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon beschreibt, das er auf anderem Wege erhielt⁶⁾, führten nicht zum Ziel⁷⁾. So wurde eine Probe folgendermaßen gereinigt: Umkrystallisieren nacheinander aus Eisessig, Xylol, Alkohol, Eisessig, Überführen des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons in die Acetylverbindung (diese wurde zuerst aus Essigsäure-anhydrid, dann aus Eisessig krystallisiert), Spaltung des Acetylproduktes mit methylalkohol. Kali. Das wieder zurückgewonnene 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon wurde nochmals aus Eisessig krystallisiert und zum Schluß im Vakuum sublimiert. Das Endergebnis: Schmp. 199°. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Körper tiefrot. Natronlauge löst mit derselben Farbe; verd. Mineralsäure fällt aus der alkalischen Lösung die Verbindung wieder als gelben Niederschlag. Die tiefrote Lösung in Alkali ist sehr beständig, so konnte nach 2-stdg. Kochen das 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon unverändert wieder ausgefällt werden.

Beim Erhitzen des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure oder mit Acetylchlorid und konz. Schwefelsäure bildet sich das schon von O. Dischendorfer dargestellte Diacetat vom Schmp. 205°. (O. Dischendorfer gibt einen solchen von

⁶⁾ a. a. O., S. 210.

⁷⁾ Wir können allerdings nicht mit absoluter Sicherheit ausschließen, daß die Hydrochinon-2.5-dicarbonensäure vielleicht Spuren einer isomeren Säure enthielt. Bei der chromatographischen Prüfung erwies sich unser Dibenzoyl-hydrochinon als rein.

209° an, erwähnt aber, daß bei langsamem Erhitzen der Schmelzpunkt etwas tiefer liegt.)

5.318, 4.795, 4.735 mg Sbst.: 14.660, 13.326, 13.139 mg CO₂, 2.177, 2.050, 1.993 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 75.45, H 4.43.
Gef. „, 75.18, 75.80, 75.68, „, 4.58, 4.78, 4.71.

IV) 2.5-Dibenzoyl-chinon.

1 g 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon wird in 100 ccm gut getrocknetem Benzol gelöst und mit 1.5 g (1.46 g = 2 Mol.) frisch bereitetem Silberoxyd 3 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und der Silberoxyd-Schlamm mit 50 ccm Benzol ausgekocht. Petroläther (Sdp. 40°) fällt aus den vereinigten benzolischen Lösungen das 2.5-Dibenzoyl-chinon als hellbraune, krystalline Blättchen. Roh-ausbeute: 0.7 g (= etwa 70% d. Th.). Zur Reinigung wird zuerst aus Aceton krystallisiert, dann in heißem Benzol gelöst und mit Petroläther (Sdp. 40°) ausgefällt. Zum Schluß krystallisiert man noch 2-mal aus Aceton und erhält die Substanz als ockergelbe Blättchen. Schmelzpunkt s. unten.

Das 2.5-Dibenzoyl-chinon ist unlöslich in Petroläther und Äther; Eisessig, Xylol und Alkohol lösen heiß mit gelber Farbe, Chloroform löst kalt mäßig, heiß sehr leicht. Pyridin, Dimethyl-anilin lösen schon kalt mit rotbrauner Farbe, Anilin mit roter. Die entsprechenden Lösungen des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons sind: Pyridin gelb, Dimethyl-anilin und Anilin hellbraun. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit dunkel-rotbrauner Farbe. Verd. Natronlauge greift das Chinon nur langsam an, die entstehenden Lösungen sind schwach rot gefärbt.

5.230, 4.790 mg Sbst.: 14.631, 13.385 mg CO₂, 1.832, 1.670 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O₄. Ber. C 75.93, H 3.83.
Gef. „, 76.30, 76.21, „, 3.92, 3.90.

Was den Schmelzpunkt betrifft, so erhält man nur beim Eingehen in ein vorgewärmtes Bad eindeutige Ergebnisse. Eine Probe, in ein auf 220° vorgeheiztes Bad gebracht, beginnt allmählich zu sintern und schmilzt bei einer Temperatur von 227—228° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammen. Eine Probe, in ein auf 225° vorgeheiztes Bad gebracht, sintert sofort und schmilzt bei 227—228° zusammen. Eine Probe, in ein auf 227° vorgeheiztes Bad gebracht, schmilzt zusammen, wenn das Thermometer 228° anzeigt.

Für die Überlassung von Präparaten, besonders von Hydrochinon-2.5-dicarbonensäure, sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Leverkusen) unseren verbindlichsten Dank aus.