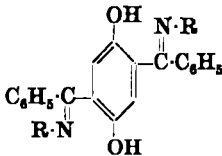


88. Rudolf Pummerer, Emil Buchta und Edith Deimler: Über Diaroylhydrochinone, III. Mitteilung*)

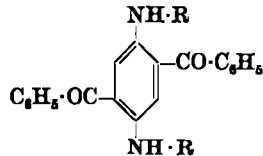
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 29. März 1951)

Die leicht zugängliche Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5) ließ sich nach Acetylierung und Umwandlung in das Chlorid einer doppelten Friedel-Crafts-Synthese unterwerfen, nach der wie früher beschriebenen 2.5-Dibenzoyl-, Ditoluylyl- und Dixyloyl-hydrochinon dargestellt worden sind.

Durch Einwirkung stickstoff-haltiger Ketonreagenzien, wie Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin, wurden aus Dibenzoylhydrochinon (und aus Ditoluylylhydrochinon), wie an sich zu erwarten, ein Dianil, Dihydrazon und Di-phenylhydrazon (Ia–c) erhalten. Diese Verbindungen sind, obwohl sie nach Formel I zwei phenolische Oxygruppen enthalten, in wäßrigen oder kalten alkoholischen Alkalien unlöslich. Das ist eine Eigenschaft, die auch verschiedenen schon länger bekannten Hydrazonen und Anilen von *o*-Oxy-aldehyden und Ketonen der Benzol- und Naphthalinreihe zukommt¹⁻⁵⁾ und in ihren Ursachen auch dort nicht geklärt ist. Bei den vorliegenden Verbindungen wäre es aber auch möglich, daß nicht die Ketogruppen mit den Ketonreagenzien reagiert haben, sondern die phenolischen Oxygruppen, wodurch dann isomere Verbindungen (II) ohne Oxygruppen hätten entstehen können.



I

Ia u. IIa : R = C₆H₅Ib u. IIb : R = NH₂

II

Ic u. IIc : R = NHC₆H₅Id u. IId : R = N:CHC₆H₅

Ein eindeutiger Nachweis der freien OH-Gruppen in I gelang nicht. Das Dianil Ia und das Di-phenylhydrazon Ic ließen sich zwar acetylieren, wobei beim Dianil 2, beim Di-phenylhydrazon 4 Acetylreste in das Molekül eintraten, aber es ließ sich nicht einwandfrei zwischen *N*-Acetyl und *O*-Acetyl unterscheiden. Eine Methylierung oder Äthylierung der OH-Gruppen im Di-phenylhydrazon Ic war nicht möglich. Es glückte auch nicht das Dibenzoylhydrochinon-diacetat unter Erhaltung der Acetylreste mit Anilin oder Phenylhydrazin in kochendem Xylol umzusetzen. In beiden Fällen wurde unter Ab-

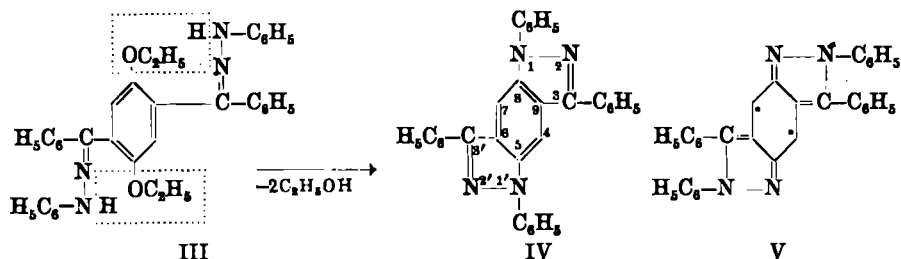
*) II. Mittel.: B. 75, 1976 [1942]. Herr Dr. Buchta hat die Hydrazone und Anil-Derivate der Formel I zuerst dargestellt und ihre Unlöslichkeit in Alkali beobachtet. Die weitere Bearbeitung stammt von Frln. Dr. Deimler.

¹⁾ H. A. Torrey u. C. M. Brewster, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 426 [1913], 31, 1322 [1909]. ²⁾ H. A. Torrey u. R. Adams, B. 43, 3227 [1910].

³⁾ H. A. Torrey u. H. B. Kipper, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 77 [1907], 30, 836 [1908]. ⁴⁾ O. Anselmino, B. 35, 4099 [1902]. ⁵⁾ G. Iglesias, C. 1936 I, 4566.

spaltung von 2 Moll. Essigsäure das gleiche Reaktionsprodukt erhalten wie bei der Umsetzung des nicht acetylierten Dibenzoylhydrochinons mit Anilin oder Phenylhydrazin.

Wenn aber auch diese Tatsachen eher für Formel II sprachen, so muß doch nach folgenden Versuchsergebnissen Formel I für die fraglichen Verbindungen angenommen werden: während vergeblich versucht wurde, den Diäthyläther des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Anilin oder Hydrazin in Reaktion zu bringen — es wurde immer der Äther unverändert zurückerhalten —, gelang es, aus dem Diäthyläther ohne Abspaltung der Äthylgruppen ein Di-phenylhydrazon (III) in gleicher Weise wie bei der Dioxyverbindung zu erhalten, was als Beweis für die Reaktion der Ketogruppen in dieser Verbindung dienen kann. Allerdings bestand noch die Möglichkeit, daß Phenylhydrazin mit der Dioxyverbindung zu II, mit der Diäthoxyverbindung aber zu III (also entsprechend dem Typ I) reagiert. Deshalb haben wir uns sehr bemüht, die Äthylgruppen aus III so schonend abzuspalten, daß daraus das Di-phenylhydrazon Ic entsteht. Das ist uns aber weder mit Aluminiumchlorid, noch -bromid, noch Pyridiniumhydrochlorid gelungen. Mit dem letzteren Reagens entsteht bei 200–220° aber nicht wie in den anderen Fällen nur das freie Dibenzoylhydrochinon, sondern zu etwa 80% bleiben die Phenylhydrazinreste im Molekül, indem durch Abspaltung von 2 Moll. Alkohol ein 1.3.1'.3'-Tetraphenyl-[pyrazo-4'.5':5.6]-benzopyrazol⁶⁾ (IV) entsteht. Da dieselbe Verbindung mit Pyridiniumhydrochlorid aus der freien Dioxyverbindung, also dem Di-phenylhydrazon des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons (Ic) in gleicher Ausbeute erhalten wird (Misch-Schmelzpunkt), ist damit gezeigt, daß die Phenylhydrazongruppen in der freien und diäthylierten Verbindung an derselben Stelle, nämlich den Ketogruppen, sitzen. Aus einer *p*-Bis-phenylhydrazin-Verbindung (IIc), aus dem freien Dibenzoylhydrochinon vom Typ II gebildet, könnte zwar auch ein Tetraphenyl-dipyrazobenzol entstehen, aber nur unter Umlagerung und Annahme eines 1.2.4.5-Dichinoylkernes (V). Hier wären die Phenylsubstituenten in den Pyrazolringen benachbart, es müßte also eine andere



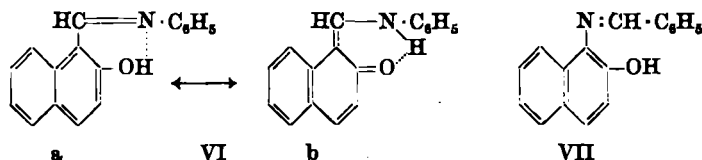
Verbindung aus IIc als aus III entstehen. Daß aber die gleiche entsteht, ist ein Beweis für die gleiche Reaktionsweise der äthylierten und nicht äthylierten Verbindung an der Ketogruppe.

⁶⁾ Bezifferung des Benzopyrazols s. Beilsteins Handb. d. organ. Chem., Hptw. XXIII, S. 122.

Während es nicht gelang, aus dem Di-phenylhydrazon des 2.5-Dibenzoylhydrochinons (Ic) mit Silberoxyd ein definiertes Oxydationsprodukt zu erhalten, konnte das Dianil des Dibenzoylhydrochinons (Ia) mit Silberoxyd oder Bleidioxyd zum α,α' -Dianil des früher beschriebenen 2.5-Dibenzoylchinons⁷⁾ dehydriert werden. Diese Verbindung tritt in orangegelben bis tiefroten Kristallen auf, die auch aus dem gleichen Lösungsmittel nebeneinander herauskommen können, sich aber chemisch nicht unterscheiden.

Von den beiden isomeren Ditoluyhydrochinonen^{*)} wurden mit den genannten Ketonreagenzien verschiedene entsprechende Verbindungen mit gleichartigem Verhalten (Alkaliunlöslichkeit) dargestellt, vom gelben 2.5-Di-*p*-toluyhydrochinon auch ein Di-phenylhydrazon des Dimethyläthers und ein Di-phenyl-ditolyl-pyrazo-benzopyrazol.

Aus der Arbeit von R. Fosse⁸⁾ geht hervor, daß das Anil des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) unlöslich in Alkali ist, was wir bestätigen können. Das Anil des 1-Oxy-naphthaldehyds-(4) ist dagegen löslich. Wir haben uns weiter überzeugt, daß auch das 1-Benzalamino-naphthol-(2) (VII) alkalilöslich ist. Alle von uns oben, wie die früher in der Literatur beschriebenen alkalilöslichen Oxyanile und Oxyphenylhydrazone entsprechen dem Typ VI, wo Sauerstoff und Stickstoff in 1.5-Stellung stehen. Die Annahme einer Wasserstoffbrücke, also eines Nebenvalenzsechsrings ist berechtigt; eine Mesomerie durch „Scherenbeziehung“ zwischen VIa und b ist möglich, gibt aber nur dann eine gute Erklärung für die Alkaliunlöslichkeit dieser Naphthole, wenn der Zwischenzustand sehr nahe an VIb liegt, wie es beim analog gebauten Benzol-azonaphthol-(2) der Fall ist. Die Übertragung der Formulierung VIb auf das Dianil des 2.5-Dibenzoylhydrochinons würde aber zu einer unwahrscheinlichen Dichinoylformel mit 2 freien Elektronen führen (analog V⁹⁾).



Beim Dibenzoylhydrochinon selbst wäre eine ähnliche Wasserstoffbrücke wie oben, nur vom Hydrochinon-H zum α,α' -ständigen Carbonyl, auch denkbar. Eine Neigung zur Bildung von schwer löslichen inneren Komplexsalzen mit zweiwertigen Metallen, die bei diesem Hydrochinon fast zu erwarten wäre, wurde aber nicht beobachtet. Das Fe(III)-Salz ist jedoch schwer löslich.

⁷⁾ B. 69, 1018 [1936].

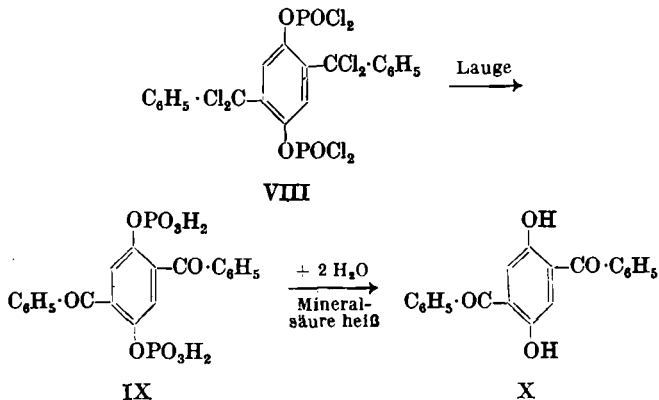
⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 25, 375 [1901]. Merkwürdigerweise ist im Zentralblattreferat d. späteren Arbeit von Iglesias⁸⁾ angegeben, daß die Verbindung alkalilöslich sei.

⁹⁾ Vergl. auch die neuesten Arbeiten über behinderte (alkaliunlösliche), allerdings stickstofffreie Phenole, wo die Bedeutung von H-Brücken und sterischer Hinderung diskutiert wird: N. D. Coggeshall, Journ. Amer. chem. Soc. 60, 1620 [1947] (C. 1948, I. 27); G. H. Stillson, D. W. Sawyer u. Ch. K. Hunt, Journ. Amer. chem. Soc. 67, 303 [1945]; P. Rumpf u. H. Lumbroso, C. 1951 I, 838.

Schließlich sei noch ein Typus von roten abnorm zusammengesetzten Hydrazin-Derivaten erwähnt. Nach Ib erhält man das gelbe Dihydrizon des Dibenzoylhydrochinons. Arbeitet man nur mit 1 Mol. Hydrazin in alkoholischer Lösung und dampft dann das Lösungsmittel ab, so erhält man manchmal in sehr schlechter Ausbeute rote, alkaliunlösliche, höchstens mikrokristalline Körper, deren Analyse ungefähr der Zusammensetzung 3 Moll. Diaroylhydrochinon + 2 Moll. Hydrazin minus 4 Wasser entspricht. Es ist noch nicht klar, wie hier 4 Stickstoff-Atome genügen, um die saure Funktion von 6 Hydrochinonhydroxylen aufzuheben. Da die Darstellung der Verbindungen in obiger Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit reproduziert werden kann, sehen wir von der Wiedergabe der Analysenergebnisse ab, die beim Derivat des Dibenzoyl- und eines Ditoluyldhydrochinons erhalten worden sind.

Dibenzoylhydrochinon und Phosphorpentachlorid

Beim kurzen Kochen kleiner Ansätze von Dibenzoylhydrochinon (X) mit Phosphorpentachlorid in Benzol entsteht unter Chlorwasserstoff-Entwicklung ein farbloses Reaktionsprodukt, das in der Kälte auskristallisiert. Nach der Analyse sind 2 H-Atome durch PCl_4 -Gruppen ersetzt, doch sind diese Gruppen,



an die Hydrochinonsauerstoffatome gebunden, kaum anzunehmen. Sie dürften gleich mit den *o*-ständigen Ketogruppen unter Bildung etwa der Verbindung VIII weiterreagiert haben. Diese geht durch Laugen in den Diphosphorsäureester IX des Dibenzoylhydrochinons über, das selbst erst durch heiße Mineralsäure daraus zurückgebildet wird.

Beschreibung der Versuche

Dianil des 2.5-Dibenzoylhydrochinons (Ia)

2 g 2.5-Dibenzoylhydrochinon wurden in 30 ccm Eisessig mit 10 g Anilin versetzt und unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle, deren Ausscheidung schon in der Hitze begonnen hatte, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen, wenn nötig digeriert, bis eine Substanzprobe keine Rotfärbung mehr an Lauge (Ausgangsmaterial) abgab. Rohprodukt 2 g (68% d.Th.). Aus der Mutterlauge schied sich noch Ausgangsmaterial aus. Das Dianil kristallisierte aus *o*-Dichlorbenzol, das heiß ziemlich leicht löst, in dunkelorange-roten Kristallen vom Schmp. 320° (korr.) nach Sintern und Dunkelfärbung. Äther und Alkohol lösen sehr schwer, Benzol und Eisessig mäßig, konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; in wäsr. Alkali ist die Verbindung unlöslich.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (468.5) Ber. C 82.03 H 5.16 N 5.98 Gef. C 81.90 H 5.21 N 5.93

Diacetyl-Derivat: 2 g Dianil Ia wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht und die gelb gewordene Lösung nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Aus Alkohol gelbliche Kristalle vom Schmp. 170° (korr.); Ausb. 1.8 g (76% d. Th.) an reinem Produkt.

$C_{24}H_{20}O_4N_2$ (552.6) Ber. C 78.24 H 5.11 N 5.07 Gef. C 78.12 H 5.19 N 5.09

Die Diacetylverbindung ist in den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln leicht löslich; konz. Schwefelsäure löst sie dunkelgelb.

Dianil des 2.5-Dibenzoyl-chinons

1 g Dianil des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons (Ia) wurde in 70 ccm trockenem Chlorbenzol mit 1.5 g (etwa dem Dreifachen der Th.) frisch dargestelltem Silberoxyd 3 Stdn. unter Rückfluß und Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, dann heiß filtriert und mit Petroläther versetzt, wobei sich ein braunrotes Rohprodukt (0.8–0.9 g) abschied. Aus *o*-Dichlor-benzol oder Toluol orange bis rot gefärbte Kristalle vom Schmp. 212 – 213° (korr.). Mit Bleidioxyd gelingt die Darstellung analog, doch ist die Ausbeute an Rohprodukt statt 80–90% dann nur 60% d. Theorie.

$C_{32}H_{24}O_2N_2$ (466.5) Ber. C 82.38 H 4.75 N 6.01

Gef. C 82.04, 82.03 H 4.90, 4.78 N 6.04, 6.12

Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig; leicht löslich in kaltem Pyridin oder Chloroform oder in heißem Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und *o*-Dichlor-benzol, unlöslich in wäbr. Alkali. Die Farbe der Kristalle dieses Dianils kann von Orangegelb bis zum tiefsten Rot gehen, auch wenn sie aus dem gleichen Lösungsmittel herauskommen. Unter dem Mikroskop zeigen sich keine verschiedenen Kristallformen, die Auslöschung ist nicht einheitlich. Angaben darüber, wovon das Auftreten der orangefarbenen oder roten Kristalle abhängt, sind vorerst nicht zu machen¹⁰⁾; chemische Unterschiede sind nicht feststellbar.

Dihydrazon des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons (Ib)

a) Darstellung in gelber Form mit Hydrazinhydrat: 4 g Dibenzoylhydrochinon wurden in 50 ccm Hydrazinhydrat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe der ungelösten Substanz bald nach Gelb umschlug. Das Rohprodukt wurde nach dem Erkalten mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen; 3.5 g (80% d. Th.). Aus ziemlich viel heißem *o*-Dichlor-benzol oder Pyridin lange, gelbe Nadeln, die bei 300° , ohne zu schmelzen, unter Ammoniakabspaltung in einen dunkelroten, nicht kristallisierten Körper übergehen.

$C_{20}H_{18}O_2N_4$ (346.4) Ber. C 69.34 H 5.24 N 16.18 Gef. C 69.03 H 5.21 N 16.03

Die meisten organ. Lösungsmittel lösen schwer. Konz. Schwefelsäure löst mit ponceauroter Farbe; unlöslich in wäbr. Alkali.

b) Darstellung in orangefarbener Form mit Hydrazinsulfat: 5 g Dibenzoylhydrochinon wurden mit 15 g Natriumhydroxyd (in 20 ccm Wasser gelöst), 10 g fein gepulvertem Hydrazinsulfat und 100 ccm Alkohol 1–2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erst rote Farbe der Suspension ging dabei in Orangebraun über. Es wurde abfiltriert, zur Entfernung des ausgefallenen Natriumsulfats mehrmals mit Wasser ausgekocht und der Rückstand (4.7 g) aus *o*-Dichlor-benzol und Pyridin umkristallisiert. Orangefarbene, in wäbr. Alkali unlösliche Kristalle; Verhalten beim Erhitzen wie unter a) angegeben. Die Ursache des Farbunterschiedes zu a) ist noch nicht geklärt.

$C_{20}H_{18}O_2N_4$ (346.4) Ber. C 69.34 H 5.24 N 16.18 Gef. C 68.90 H 5.15 N 16.40

Dibenzal-Derivat: 2 g gelbes Dihydrazon wurden zum Nachweis der zwei freien NH_2 -Gruppen in 35 ccm Pyridin mit 1.5 g frisch dest. Benzaldehyd (etwas mehr als 2 Moll.) $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht und die beim Erkalten abgeschiedenen orangefarbenen Kristalle (1.4 g) aus Xylol umkristallisiert; Schmp. 283 – 284° (korr.). Aus der Pyridin-Mutterlauge ließen sich noch 0.4 g des Dibenzal-Derivates mit Petroläther fällen;

¹⁰⁾ Vergl. dagegen das Auftreten gelber und roter Formen beim 2.5-Di-tolyl- und Diphenetyl-chinon (R. Pummerer u. E. Prell bzw. H. Fiedler, B. 55, 3105 [1922] bzw. B. 60, 1439 [1927]).

Gesamtausb. 1.8 g (60% d.Th.). Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig und Äther, leicht in heißem Benzol, Xylol und *o*-Dichlor-benzol; konz. Schwefelsäure löst tiefrot. Unlöslich in wäbr. Alkali.

$C_{34}H_{28}O_2N_4$ (522.6) Ber. C 78.14 H 5.01 N 10.72 Gef. C 78.31 H 4.95 N 10.89

Di-phenylhydrazon des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons (Ic)

2 g Dibenzoylhydrochinon wurden in 20 ccm Xylol mit 10 g frisch dest. Phenylhydrazin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht; beim Erkalten schieden sich 2.1 g (67% d.Th.) kanariengelbe Kristalle des Di-phenylhydrazons Ic ab, die nach dem Umkristallisieren aus *o*-Dichlor-benzol bei 279–280° (korr.) schmolzen (vorher Dunkelfärbung).

$C_{32}H_{28}O_2N_4$ (498.6) Ber. C 77.11 H 5.22 N 11.24 Gef. C 77.45 H 5.28 N 11.00

Die Verbindung ist mäßig löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol, heißem Toluol, Eisessig und *o*-Dichlor-benzol. Konz. Schwefelsäure löst braunrot, beim Stehenlassen bald braun. Unlöslich in wäbr. Alkali.

Tetraacetyl-Verbindung: 0.2 g des Di-phenylhydrazons Ic wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es ging alles in Lösung und beim Erkalten trat keine Abscheidung ein; daher wurde in Wasser gegossen und die gelbe Fällung aus *o*-Dichlor-benzol umkristallisiert; Schmp. 239 bis 241° (korr.).

$C_{40}H_{34}O_6N_4$ (666.7) Ber. C 72.06 H 5.14 N 8.40 Gef. C 71.93 H 5.06 N 8.43

2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläther

Die rote Lösung von 1 g Dibenzoylhydrochinon in 50 ccm 20-proz. Natronlauge wurde unter Rühren 1 Stde. mit 20 ccm Diäthylsulfat gekocht, wobei bald unter Farbumschlag nach Gelb der Diäthyläther nahezu quantitativ in blaßgelben großen Kristallen ausfiel; Ausb. 1.15 g (98% d.Th.). Aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert Schmp. 173–174° (korr.).

$C_{24}H_{22}O_4$ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.86 H 5.92

Die Verbindung anhaftende schwach gelbgrüne Farbe ließ sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Tierkohle nicht entfernen; nur durch 3stdg. Kochen mit Eisessig ließen sich schneeweiße Kristallnadeln vom gleichen Schmelzpunkt gewinnen, die beim Erwärmen schnell, bei Zimmertemperatur in einigen Wochen wieder die blaß gelblich-grüne Farbe annahmen. Der Diäthyläther ist unlöslich in Alkali, schwer löslich in Petroläther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, Xylol und Eisessig; konz. Schwefelsäure löst intensiv rot.

2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther

Die Darstellung erfolgte analog der der Diäthylverbindung. Aus Eisessig oder Alkohol weiße Kristalle vom Schmp. 208–209° (korr.); Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.24 Gef. C 75.90 H 5.33

Di-phenylhydrazon des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläthers (III)

4.4 g Diäthyläther des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons wurden in 50 ccm Eisessig mit 20 ccm Phenylhydrazin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei das Di-phenylhydrazon III als gelbes Pulver ausfiel. Ausb. an Rohprodukt 5.8 g (89% d.Th.). Aus Eisessig hellgelbe Kristalle, die bei 222–224° (korr.) zu sintern beginnen, aber erst bei 227° (korr.) eine klare Schmelze ergeben.

$C_{36}H_{34}O_2N_4$ (554.7) Ber. C 77.95 H 6.18 N 10.10 Gef. C 77.63 H 6.22 N 9.84

In wäbr. Alkali unlöslich; konz. Schwefelsäure löst tiefrot.

1.3.1'.3'-Tetraphenyl-(pyrazo-4'.5':5.6)-benzopyrazol (IV)

5 g Di-phenylhydrazon des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläthers (III) wurden mit 25 g Pyridiniumhydrochlorid¹¹⁾ etwa 7 Stdn. im Ölbad auf 200–220°

¹¹⁾ Phenoläther-Spaltungsmethode von V. Prey, B. 74, 1219 [1941].

(Badtemp.) erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, filtriert, der Rückstand mit 20-proz. wäbr. Natronlauge ausgekocht, heiß durch ein Filter gegossen und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abließ. Aus dem dunkelroten Filtrat schieden sich beim Ansäuern mit verd. Salzsäure etwa 20% d.Th. 2.5-Dibenzoylhydrochinon aus. Der in Natronlauge unlösliche Filtrerrückstand wurde im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Aus dem dunkelbraunen Rohprodukt (etwa 80% d.Th.) erhielt man durch Vakuumsublimation (Wasserstrahlvak.) bei 300–330° eine gelbe Substanz, die nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Pyridin oder Toluol (Nachwaschen mit Äther) bei 329–330° (korr.) schmolz.

Die gleiche Verbindung IV wurde durch 7stdg. Erhitzen des Di-phenylhydrazons des 2.5-Dibenzoylhydrochinons (Ic) mit der fünffachen Gewichtsmenge Pyridinhydrochlorid und gleiche Aufarbeitung in einer Ausbeute von etwa 80% Rohprodukt neben etwa 20% 2.5-Dibenzoylhydrochinon erhalten (durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert).

$C_{32}H_{22}N_4$ (462.5) Ber. C 83.09 H 4.79 N 12.11
Gef. C 82.84, 82.98, 83.00 H 4.83, 4.81, 5.02 N 11.90, 12.25

Die Lösungsfarbe der Substanz in organ. Lösungsmitteln ist gelb mit intensiv blauer Fluoreszenz. Sie löst sich schwer in Äther, Alkohol, Petroläther und Eisessig; konz. Schwefelsäure löst braungelb.

Reaktionsprodukt des 2.5-Dibenzoylhydrochinons mit Phosphor-pentachlorid (VIII)

2 g Dibenzoylhydrochinon wurden in kleinen Anteilen im Reagenzglas in Benzol in der Hitze gelöst und mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid versetzt (Aufschäumen!). Es wurde nur so lange weiter erhitzt, bis die orangefarbene Lösungsfarbe nach Gelb umgeschlagen war, heiß abfiltriert und erkalten gelassen. Dabei schieden sich allmählich weiße Kristalle ab, im ganzen 2.9 g (70% d.Th.), die aus Benzol umkristallisiert und i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet den Schmp. 196–197° (korr.) zeigten. Längeres Erhitzen bei der Darstellung führt zu Rotfärbung, die vermieden werden muß. Schon bei mäßigem Erhitzen der trockenen Verbindung tritt unter Gewichtsverlust Verfärbung ein.

$C_{20}H_{12}O_4Cl_5P_2$ (662) Ber. C 36.28 H 1.83 Cl 42.75 P 9.37
Gef. C 36.36 H 2.02 Cl 42.51 P 9.17

Hydrolyse zur 2.5-Dibenzoylhydrochinon-diphosphorsäure (IX): Das Reaktionsprodukt VIII aus Dibenzoylhydrochinon und PCl₅ wurde mit 10-proz. wäbr. Natronlauge erhitzt, die entstandene gelbe Lösung von einer geringen Trübung abfiltriert und nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure neutralisiert, wobei die 2.5-Dibenzoylhydrochinon-diphosphorsäure in weißen Kristallen ausfiel. Da sie wasserlöslich ist, muß in ziemlich konz. Lösung gearbeitet werden. Es wurde mit sehr wenig Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; Schmp. 213°.

$C_{22}H_{16}O_{10}P_2$ (478.4) Ber. C 50.21 H 3.37 P 12.97
Gef. C 49.94, 49.74 H 3.88, 3.64 P 13.23

Die Verbindung verbrennt außerordentlich schwer. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, Benzol, Chlorbenzol, Chloroform, Eisessig, Pyridin, auch in der Hitze. Sie gibt ein schwer lösliches Bariumsalz. Beim Erhitzen mit Säure entsteht daraus 2.5-Dibenzoylhydrochinon (X).

Dianil des 2.5-Di-*p*-toluylhydrochinons (des gelben Isomeren)

Es wurde erhalten durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 0.5 g Di-*p*-toluylhydrochinon mit 3 ccm Anilin in 8 ccm Xylol und etwas Einengen der Lösung; Ausb. an Rohprodukt 0.6 g (77% d.Th.). Aus Xylol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 315° (korr.); unlöslich in wäbr. Alkali.

$C_{94}H_{28}O_2N_2$ (496.6) Ber. C 82.23 H 5.68 N 5.64 Gef. C 81.95 H 5.80 N 5.83

Dihydraton des 2.5-Di-*p*-toluylhydrochinons

a) Blaßgelbe Form: Diese wurde erhalten durch 2stdg. Erhitzen des 2.5-Di-*p*-toluylhydrochinons mit einem Überschuß an Hydrazinhydrat. Sie ist unlöslich

in wäbr. Alkali und schmilzt beim schnellen Erhitzen im Reagenaglas; beim langsamen Erhitzen im Kupfer-Block schmilzt sie bis 360° nicht, geht dabei jedoch in einen dunkelroten Körper über.

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.59 H 5.94 N 14.89

b) Die orangefarbene Form bildet sich mit Hydrazinsulfat analog der entsprechenden Dibenzoylverbindung. Kristalle aus *o*-Dichlor-benzol, unlöslich in wäbr. Alkali; Verhalten beim Erhitzen wie unter a).

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.41 H 5.60 N 15.13

Dihydrazon des orangefarbenen 2.5-Ditoluyl-hydrochinons
(wahrscheinlich 2-*o*-Toluyl-5-*p*-toluyl-hydrochinons*)

Es wurde erhalten a) in gelber Form durch 2stdg. Erhitzen des orangefarbenen 2.5-Ditoluyl-hydrochinons mit Hydrazinhydrat im Überschuß. Aus Benzol Kristalle, die beim schnellen Erhitzen im Kupfer-Block zwischen 230 und 233° schmelzen; beim langsamen Erhitzen beobachtet man keine klare Schmelze mehr. Unlöslich in wäbr. Alkali.

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.84 H 6.03 N 15.22

b) in orangefarbener Form mit Hydrazinsulfat analog der entsprechenden Dibenzoylverbindung. Aus Benzol Kristalle; Schmp. bei schnellem Erhitzen im Kupfer-Block zwischen 215 und 220°, beim langsamen Erhitzen bildet sich keine klare Schmelze. Unlöslich in wäbr. Alkali.

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.68 H 6.11 N 14.71

Di-phenylhydrazon des 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinons

Es wurde erhalten durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 2 g Di-*p*-toluyl-hydrochinon mit 10 ccm Phenylhydrasin in 40 ccm Xylol und Einengen der Lösung; Ausb. an Rohprodukt 2.35 g (73% d.Th.). Aus Toluol orangefarbene bis grünlichbraune Kristalle. Die Farbe der Kristalle wird bei mehrmaligem Umkristallisieren immer grünlicher und dunkler; Schmp. 276–277° (korr.) nach Sintern. Unlöslich in wäbr. Alkali.

$C_{34}H_{30}O_2N_4$ (536.6) Ber. C 77.54 H 5.74 N 10.64

Gef. C 77.57, 77.84 H 5.88, 5.74 N 10.83

2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinon-dimethyläther

Die Darstellung erfolgt wie beim Äther des Dibenzoylhydrochinons; Ausb. nahezu quantitativ. Aus Xylol weiße Kristalle vom Schmp. 234–235° (korr.).

$C_{24}H_{22}O_2$ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 77.11 H 6.10

Di-phenylhydrazon des 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinon-dimethyläthers

Es wurde erhalten durch ½stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 10.9 g 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinon-dimethyläther mit 20 ccm Phenylhydrasin in 50 ccm Eisessig und Eingießen in Wasser. Zur Reinigung wird mit Petroläther ausgekocht, in dem das Di-phenylhydrazon sehr schwer löslich ist. Aus Benzol gelblichweißes Kristallpulver; Ausb. an reinem Produkt 10 g (62% d.Th.) vom Schmp. 228–229° (korr.) nach Sintern. Unlöslich in wäbr. Alkali.

$C_{32}H_{34}O_2N_4$ (554.8) Ber. C 78.00 H 6.20 N 10.10 Gef. C 77.73 H 6.36 N 10.27

1.1'-Diphenyl-3.3'-di-*p*-toluyl-(pyrazo-4'.5':5.6)-benzopyrazol

Es wurde erhalten a) aus dem Di-phenylhydrazon des 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinon-dimethyläthers mit der fünffachen Gewichtsmenge Pyridiniumhydrochlorid nach der bei der entsprechenden Dibenzoylverbindung angegebenen Arbeitsmethode neben 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinon. Reinigung durch Vakuumsublimation bei 300–330° und Umkristallisieren aus *o*-Dichlor-benzol. Intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 329–331° (korr.).

$C_{36}H_{28}N_4$ (490.6) Ber. C 83.24 H 5.34 N 11.42 Gef. C 83.11 H 5.53 N 11.61, 11.25

Die Substanz löst sich in organ. Lösungsmitteln gelb mit intensiv blauer Fluorescenz; konz. Schwefelsäure löst braungelb.

b) aus dem Di-phenylhydrazon des 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinons in gleicher Weise, wenn auch noch nicht ganz analysenrein.

$C_{36}H_{28}N_4$ (490.6) Ber. C 83.24 H 5.34 N 11.42 Gef. C 82.68 H 5.54 N 11.62