

223. Wladimir Limontschew: Notiz über das 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz]

(Eingegangen am 7. August 1953)

Reinstes 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan geht mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure teilweise in das Diacetat des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons über. Zwei in der Literatur als Acetylierungs- und Benzoylierungsprodukte des 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furans beschriebene Verbindungen sind offensichtlich Derivate des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons.

R. Pummerer und Mitarbb.¹⁾ haben beim Erwärmen von 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan (V) mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade eine Substanz vom Schmp. 203° (korr.) und der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_6$ erhalten, also formelmäßig ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Essigsäureanhydrid an 1 Mol. Chino-furan $C_{20}H_{12}O_3$.

Mit Benzoylchlorid in Pyridin (1:1) erhielten sie aus Chino-furan farblose Kristalle vom Schmp. 225° (korr.). Die Analyse wies auch hier auf eine Formel $C_{34}H_{22}O_6$ hin, entspr. einer Addition von 1 Mol. Benzoesäureanhydrid an 1 Mol. Chino-furan.

Charakteristisch für das Chino-furan ist die blauviolette Farbe, mit der es sich in konz. Schwefelsäure löst. Dagegen lösten sich die erwähnten farblosen Substanzen vom Schmp. 203° und 225° in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe wie 2.5- bzw. 2.6-Diaroyl-hydrochinone.

Die Konstitution der Verbindungen konnte von Pummerer wegen Abbruchs der Arbeiten nicht mehr genau untersucht werden. Seine Angaben haben einer Nachprüfung nicht standgehalten.

Bei der Behandlung von reinstem 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan mit Benzoylchlorid und Pyridin nach der Vorschrift von Pummerer erhielt ich nicht die von ihm beschriebene farblose Substanz vom Schmp. 225°, sondern größtenteils eine braune, amorphe Substanz neben unverändertem Ausgangsmaterial.

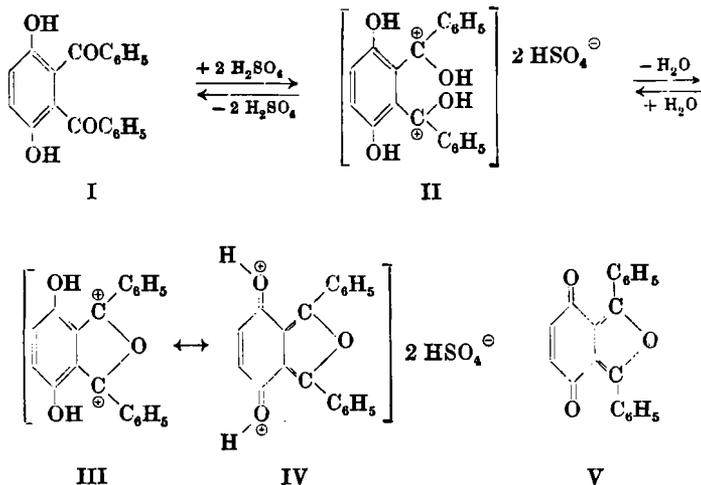
Die Acetylierung des Chino-furans mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure in der von R. Pummerer angegebenen Weise lieferte ebenfalls nicht das beschriebene farblose Produkt vom Schmp. 203°, sondern eine braune Substanz, die bei der Vakuumdestillation wenig farblose Kristalle vom Schmp. 167° ergab. Letztere lösten sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter Farbe und gaben beim Eingießen in Wasser gelbes 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan. Verseifte man die Kristalle vom Schmp. 167° dagegen alkalisch, so wurde neben Essigsäure das schon von O. Dischendorfer²⁾ beschriebene 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon erhalten. Die Substanz vom Schmp. 167° wurde durch Elementaranalyse, Acetylbestimmung sowie durch Mischschmelzpunkt einwandfrei als 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat erkannt³⁾.

Zur Erklärung seines Auftretens kann man das von Pummerer¹⁾ vorgeschlagene Bildungsschema für die Entstehung des Chino-furans anwenden. Demzufolge gibt das 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon I mit der Schwefelsäure ein doppeltes Carbenium-Ion II. Das primär entstandene Carbenium-Ion II spaltet

¹⁾ R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler u. E. Singer, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1976 [1942]. ²⁾ Mh. Chem. 66, 201 [1935].

³⁾ O. Dischendorfer u. W. Limontschew, Mh. Chem. 80, 58 [1949].

in 1.4-Stellung Wasser ab und kann in das Carbenium-Ion III übergehen, bei dem Mesomerie mit dem doppelten Oxonium-Ion IV besteht. Unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß dieser Vorgang reversibel, also ein Gleichgewichtsvorgang ist, ist die Entstehung einer kleinen Menge des Diacetates des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons leicht verständlich.



Die Analysen, die Schmelzpunkte sowie die sonstigen Eigenschaften der beiden von Pummerer beim Benzoylieren und Acetylieren des Chinofurans isolierten Verbindungen vom Schmp. 225° und 203° passen auffallend gut auf das Dibenzolat und Diacetat des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons vom Schmp. 224° (korr.) und 205° (korr.). Es scheint mir daher wahrscheinlich, daß das zum Versuch gelangte Chinofuran nicht völlig von dem stets bei seiner Darstellung gleichzeitig vorhandenen 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon befreit wurde. Benzoylierungs- und Acetylierungsversuche mit einem Chinofuran, dem einige Prozent 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon beigemengt waren, lieferten wie zu erwarten die von Pummerer beschriebenen Ergebnisse.

Beschreibung der Versuche

Behandeln des 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furans mit Essigsäureanhydrid (nach Pummerer¹⁾): 0.1 g reinstes 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan wurde in eine Mischung von 2 ccm Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure anteilweise im Wasserbad binnen 2 Stdn. eingetragen. Die Substanz löste sich mit orange-gelber Farbe, die in einigen Minuten verblaßte und in Gelb-Grün überging. Man wartete bei jeder Zugabe den Farbumschlag von Gelb in Grün ab. Nach noch 3stdg. Erwärmen wurde die Lösung, wie Pummerer angibt, dunkelolivbraun, aber nach dem Zusatz des gleichen Volumens (2 ccm) Eisessig und Stehenlassen über Nacht schieden sich keine Kristalle aus. Die Lösung wurde mit etwa 300 ccm Wasser gefällt. Die so erhaltene Mischung eines grünlich-braunen amorphen Niederschlages mit einer weißen krist. Substanz wurde abgutscht, mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gut gewaschen, getrocknet und im CO₂-Strom bei 1 Torr und 140–150° C sublimiert. Die weiße, kristalline Substanz wurde von wenig beigemengtem, unverändertem Chinofuran durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol getrennt. Die farblosen Blättchen von rhombischem Umriß

schmolzen bei 167° (korr.); Ausb. etwa 0.02 g. Die Substanz löste sich in konz. Schwefelsäure mit blavioletter Farbe. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Diacetat des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons zeigte keine Erniedrigung.

$C_{24}H_{16}O_6$ (402.4) Ber. C 71.63 H 4.51 $COCH_3$ 21.39 Gef. C 71.69 H 4.55 $COCH_3$ 21.18

0.1 g von dieser Substanz (Schmp. 167°) wurde in 5 ccm 5-proz. methanol. Alkalilauge gelöst; die kirschrote Lösung mit 5 ccm Wasser versetzt und der Alkohol im Wasserbade möglichst abdestilliert. Nach Ausfällen mit verd. Salzsäure wurde die Verbindung aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 187° (korr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon³⁾ zeigte keine Erniedrigung.

$C_{20}H_{14}O_4$ (318.3) Ber. C 75.45 H 4.43 Gef. C 75.42 H 4.50

224. Kurt Alder, Karl Heimbach und Engelbert Kühle: *tert.*-Butylbutadien und Acrylsäure (Ein Beitrag zur Kenntnis der Dien-Synthese mit unsymmetrischen Addenden*)

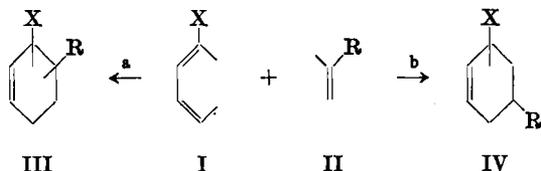
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 10. August 1953)

Während bei den bisher untersuchten 1-substituierten Butadienen die Addition von Acrylsäure praktisch ausschließlich zu Addukten mit *ortho*-ständigen Substituenten führt, ergibt das 1-*tert.*-Butylbutadien neben dem normalen *ortho*-Addukt auch die *meta*-Form in präparativ nachweisbaren Mengen.

Das 2-*tert.*-Butylbutadien verhält sich bei der Dien-Synthese mit Acrylsäure normal und liefert neben der *para*-Form als Hauptprodukt wenig des *meta*-Isomeren.

In der vorangehenden Mitteilung*) wurde gezeigt, daß die für Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden gültige Regel, wonach einfach in der 1-Stellung substituierte Diene (I) mit Philodienen vom Typus II *ortho*-Addukte (III) liefern, eine charakteristische Gültigkeitsgrenze findet, wenn man die Säuren (I, X = -COOH und II, R = -COOH) in Form ihrer Anionen addiert:



Durch diese Maßnahme ist es möglich, den Vorgang b und die Entstehung des „anormalen“ *meta*-Adduktes IV auf Kosten der üblicherweise praktisch allein gebildeten *ortho*-Form III zu fördern.

Wir versuchten, noch auf einem zweiten Wege durch Variation der Faktoren, von denen die Orientierung der Substituenten X und R abhängt, den Geltungsbereich der eingangs formulierten Regel zu prüfen. Dabei haben wir zunächst R konstant gehalten und uns auf Additionen der Acrylsäure beschränkt. Wenn man die bisher vorliegenden Fälle miteinander vergleicht,

*) Zur Kenntnis der Dien-Synthese, XXXVIII. Mittel.; XXXVII. Mittel.: Chem. Ber. 86, 1312.