

# Über die Kondensation von Benzoin und Resorzin

Von

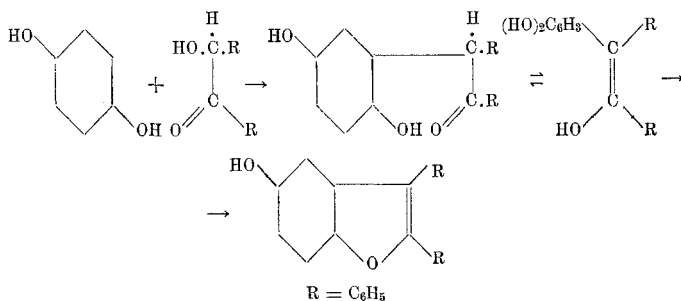
OTTO DISCHENDORFER

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

(Mit 1 Textfigur).

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

F. R. JAPP und A. N. MELDRUM<sup>1</sup> haben gezeigt, daß sich Benzoin mit einwertigen Phenolen, wie Phenol oder Thymol, sowie mit zwei- und dreiwertigen Phenolen, wie Hydrochinon, Resorzin, Brenzkatechin oder Phlorogluzin, unter der Einwirkung von 73%iger Schwefelsäure bei Temperaturen von 120—160° kondensieren läßt. Die Verknüpfung der Kohlenstoffatome erfolgt hierbei entweder in Parastellung oder in Orthostellung zu einer phenolischen Hydroxylgruppe. Während Phenol selbst mit Benzoin in *p*-Stellung nur zu *p*-Desylphenol, also ohne neue Ringbildung reagiert, wird in den anderen Fällen in mehr minder großer Ausbeute Benzoin auch in *o*-Stellung zu den betreffenden Hydroxylgruppen der Phenole eingeführt. Es entstehen hier offenbar primär unter Wasseraustritt nicht isolierbare *o*-Desylverbindungen, die rasch unter Abspaltung von einem weiteren Molekül Wasser und Bildung neuer sauerstoffhaltiger Ringe in die entsprechenden Benzofurane übergehen:

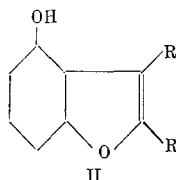
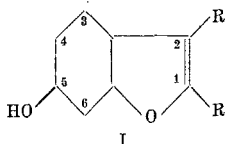


Bei Vorhandensein genügender Mengen Benzoin kann sich dieser Vorgang eventuell an einer zweiten und dritten Hydroxyl-

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. London 75, 1899, S. 1035.

gruppe wiederholen. So lieferte die Kondensation von Benzoin mit Resorzin den genannten Autoren je nach den angewandten Molverhältnissen — von Resorzin muß immer ein Überschuß genommen werden — *Metahydroxybenzodiphenylfurfuran*  $C_{20}H_{14}O_2$  (Benzoin : Resorzin zirka 1 : 3) vom Fp.  $117.5^{\circ}$  (Azetylderivat Fp.  $117^{\circ}$ ) und *Metabenzotetraphenyldifurfuran*  $C_{34}H_{22}O_2$  (Benzoin zu Resorzin zirka 1 : 1) vom Fp. 217—219°.

Der ersteren Verbindung sollte dabei nach Analogien die Konstitution I zukommen. Es sollte somit der Eintritt des Benzoinkomplexes in *o*- bzw. *p*-Stellung zu den Hydroxylgruppen erfolgt sein. Ein Beweis dafür, daß dies so ist, daß mithin der neue Ring nicht in *o*,*o*-Stellung (II) zu den beiden Hydroxylen eingreift, wurde jedoch nicht erbracht.



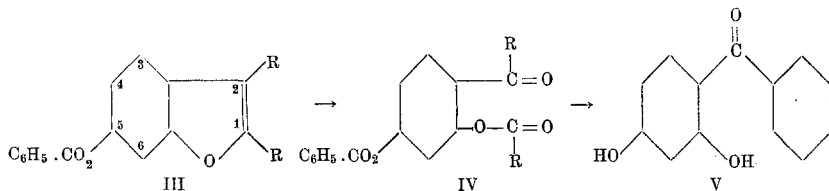
Die Konstitution der zweiten obgenannten Verbindung vom Fp. 217—219° wurde von den genannten Autoren nicht diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit sind diese Substanzen konstitutiv geklärt worden.

Der *einseitig kondensierte Körper* vom Fp. 118—120° (J. u. M.  $117.5^{\circ}$ ) wurde nach JAPP und MELDRUM dargestellt. Seine Aufarbeitung ist aber, wie schon letztere fanden, wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln mit großen Verlusten verbunden. Man erhält nur 7.4% der Theorie an reinem Produkt. Weitaus größere Mengen dieser Substanz, nämlich zirka 80% der Theorie, erhält man in reinem Zustande, wenn man das noch nicht völlig gereinigte Produkt in Pyridin mit Benzoylchlorid benzoylet. Das so erhaltene Benzoat  $C_{27}H_{18}O_3$  vom Fp. 160—162° (III), ist bedeutend schwerer löslich und läßt sich daher (im Gegensatze zum unveresterten Produkte) außerordentlich leicht von einer kleinen Menge leicht löslicher harzartiger Verunreinigungen befreien.

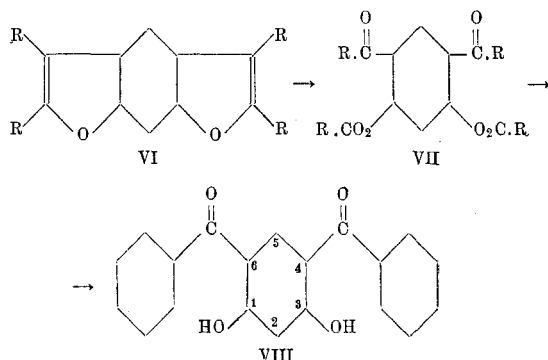
Die Struktur dieses Benzoates (III) läßt sich durch Oxydation mittels Chromsäureanhydrids erkennen. Man erhält hiebei in guter Ausbeute ein Monobenzoylresorzindibenzoat  $C_{27}H_{18}O_5$  vom Fp. 143—144° (IV). Es wurde also die Doppelbindung des Furanringes zwischen den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 2 aufgespal-

ten. Das Benzoat gab bei der Verseifung einen Körper  $C_{13}H_{10}O_5$ , vom Fp. 145—146° (V), der durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als 4-Benzoylresorzin erkannt wurde. Das zum Vergleiche herangezogene synthetische 4-Benzoylresorzin wurde auf einem neuen Wege, durch Behandlung von Resorzin mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, gewonnen.



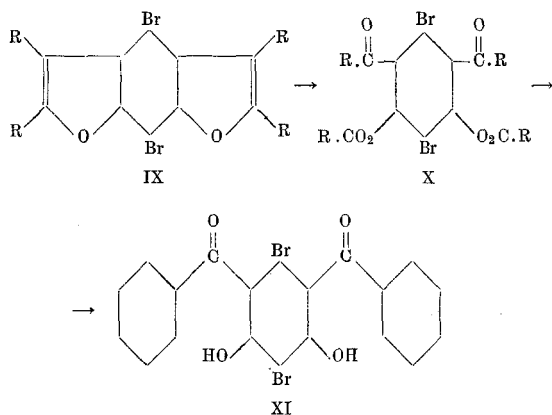
Damit ist das Kondensationsprodukt vom Fp. 118—120° einwandfrei als 1, 2-Diphenyl-5-oxycumaron (I) bestimmt. Struktur II ist ausgeschlossen, da in diesem Falle bei gleicher Behandlung (Oxydation und nachfolgende Verseifung) das bislang unbekannt 2-Benzoyl-resorzin hätte entstehen müssen.

Das beiderseitig kondensierte Metabenzotetraphenyldifurfuran  $C_{34}H_{22}O_2$  vom Fp. 221—222° (Fp. nach J. u. M. 217—219°) wird in einer Ausbeute von 14% der Theorie erhalten. Es liefert bei seiner Oxydation mit Chromsäureanhydrid in guter Ausbeute das Dibenzoat des 4, 6-Dibenzoresorzins  $C_{34}H_{22}O_6$  vom Fp. 151—152° (VII). Letzteres gibt bei seiner Verseifung 4, 6-Dibenzoresorzin  $C_{20}H_{14}O_4$  vom Fp. 149—150° (VIII). Die entsprechenden Vergleichspräparate, das 4, 6-Dibenzoresorzin und sein Benzoat, nach DOEBNER<sup>2</sup> dargestellt, erwiesen sich in jeder Hinsicht gleich mit den hier erhaltenen Abbauprodukten. Das Kondensationsprodukt vom Fp. 221—222° besitzt daher linearen Bau (VI) und ist als lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran zu bezeichnen:



<sup>2</sup> Ber. D. ch. G. 11, S. 2269; Liebigs Ann. 210, S. 259.

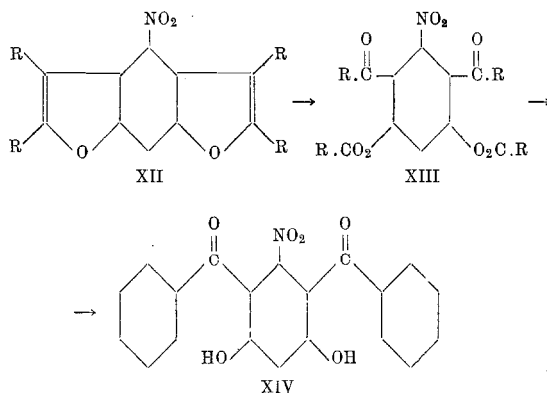
Die Bromierung des linearen Kondensationsproduktes in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur führte zu einem *ms-Dibromderivat*  $C_{34}H_{20}Br_2O_2$  vom Fp. 291—292° (IX), dessen Struktur durch oxydativen Abbau mittels Chromsäureanhydrid in Eisessig bewiesen werden konnte. Es entstand das bislang unbekannte 2, 5-Dibrom-4, 6-dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{34}H_{20}O_6Br_2$  vom Fp. 246—247° (X). Letzteres lieferte bei der Verseifung das bisher unbekannte 2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol  $C_{20}H_{12}O_4Br_2$  vom Fp. 256° (XI). Die Stellung der Bromatome in letzterem ließ sich leicht durch Oxydation desselben mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung feststellen. Es entstand als einzig faßbares Abbauprodukt Benzoesäure. Der wegen seiner Hydroxylgruppen oxydativ angreifbare mittlere Benzolring enthält also auch die Bromatome, die somit im Kondensationsprodukte nur die *Mesostellungen* eingenommen haben konnten.



Der Versuch, das 2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol synthetisch aus 4, 6-Dibenzoresorzin durch Bromierung bei Zimmertemperatur darzustellen, führte auch bei Anwendung eines Überschusses an Brom nur zu einem Monobromderivat  $C_{20}H_{12}O_4Br$  vom Fp. 208°, dessen Brom die 2- oder 5-Stellung im mittleren Benzolringe einnimmt.

Die Einwirkung von wenig konzentrierter Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des linearen Kondensationsproduktes lieferte ein *Mononitroderivat*  $C_{34}H_{21}NO_4$  vom Fp. 281° (XII), dessen Nitrogruppe sicher in Mesostellung steht. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid ergab nämlich das Dibenzoat eines Mononitro-4, 6-dibenzoylresorzins  $C_{34}H_{21}NO_8$  vom Fp. 255° (XIII), das bei seiner Verseifung ein Mononitro-4, 6-dibenzoylresorzin  $C_{20}H_{13}NO_6$  (XIV)

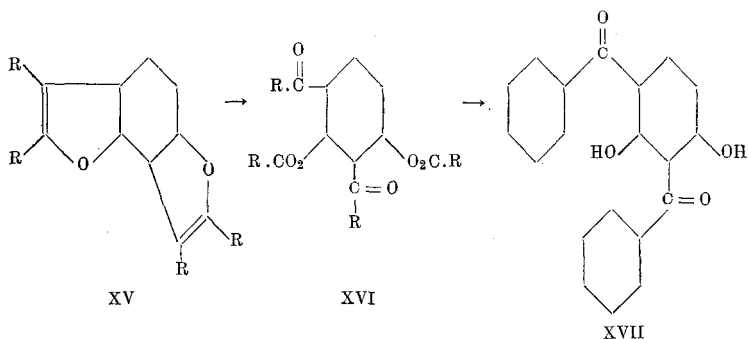
lieferte, das seinerseits bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung nur Benzoesäure gab. Die Nitrogruppe muß also in dem hydroxylhaltigen und daher oxydativ zerstörten mittleren Kerne gestanden haben. Die Nitrierung des linearen Kondensationsproduktes verläuft also wie die Bromierung in Mesostellung (im mittleren Benzolringe), was auf anthrazenartige Bindungsverhältnisse im Moleküle schließen läßt. Auch welche der beiden in Betracht kommenden *ms*-Stellungen von der Nitrogruppe eingenommen wird, kann mit großer Wahrscheinlichkeit entschieden werden. 2-Nitro-resorzin ist orangerot gefärbt, das erhaltene Nitro-dibenzoylresorzin aber bloß schwach gelblich. Es ist daher als fast sicher anzunehmen, daß es sich hier nicht um 2-Nitro-, sondern um 5-Nitro-4, 6-Dibenzoylresorzin (XIV) und dessen Benzoat (XIII) handelt, daß also die Nitrogruppe im linearen Kondensationsprodukte nicht die zwischen den beiden Äthersauerstoffatomen gelegene *ms*-Stellung besetzt, sondern vielmehr die zu letzterer paraständige (XII).



Durch Reduktion des *ms*-Nitro-lin.-metabenzotetraphenyldifurfurans mittels Phenylhydrazins läßt sich leicht das *ms*-Aminolin.-metabenzotetraphenyldifurfuran  $C_{34}H_{23}NO_2$  erhalten. Die Nitrierung des linearen Kondensationsproduktes in Eisessig mit einem großen Überschuße von konzentrierter Salpetersäure liefert in geringer Ausbeute ein in hellgelben flachen Stäbchen kristallisierendes *Tetranitroderivat*  $C_{34}H_{18}N_4O_{10}$  vom Fp. 242—243°, bei dem die Stellung der Nitrogruppen noch unsicher ist.

Von großem Interesse ist, daß sich durch ein allerdings recht mühsames und verlustreiches fraktioniertes Kristallisieren aus den Eisessigmutterlaugen des lin.-Metabenzotetraphenyldifur-

furans auch das zweite theoretisch vorherzusehende bisher unbekannt gewesene *anguläre Metabenzotetraphenyldifurfuran*  $C_{34}H_{22}O_2$  vom Fp. 203—204° (XV) in kleinen Mengen in reinem, kristallisiertem Zustande gewinnen läßt. Dasselbe wird durch Chromsäureanhydrid in das allerdings bisher nicht in kristallisiertem Zustande erhältliche 2, 4-Dibenzoylresorzindibenzoat (XVI) übergeführt, das bei seiner Verseifung das in lichtgelben Nadelchen kristallisierende 2, 4-Dibenzoylresorzin  $C_{20}H_{14}O_4$  (XVII) gibt.



Zusammenfassend läßt sich über die Kondensation von Benzoin und Resorzin sagen, daß *der erste Benzoinkomplex* sicherlich in weitaus überwiegender Menge in die *4-Stellung des Resorzins*, also in *o-, p-Stellung* zu den beiden Hydroxylen in den Kern eingreift, daß aber bei Verwendung einer größeren Benzoin-

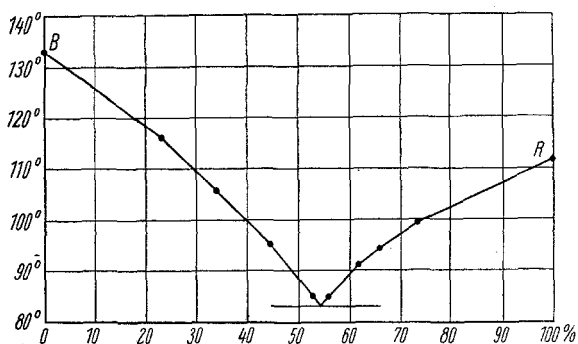


Fig. 1.

menge ein *zweiter Benzoinkomplex* neben der *6-Stelle* (lineares Kondensationsprodukt) auch die *2-Stelle im Resorzin*, also auch die *o, o-Stellung* zu den beiden Hydroxylgruppen besetzt (anguläres Kondensationsprodukt).

Um auch über eine eventuell vorhandene Molekülverbindung zwischen Benzoin und Resorzin Klarheit zu gewinnen, wurde eine *Mischschmelzpunktkurve* der beiden Komponenten aufgenommen. Sie zeigte ein Eutektikum von  $83^{\circ}$  bei einer Zusammensetzung der Schmelze aus 54% Resorzin und 46% Benzoin, aber keinerlei Andeutung der Existenz einer Molekülverbindung.

### Experimenteller Teil.

1, 2 - D i p h e n y l - 5 - o x y - k u m a r o n,  
Metahydroxybenzodiphenylfurfuran,  $C_{20}H_{14}O_2$  (Formel I).

20 g Benzoin und 31 g Resorzin werden in einem Kölbchen unter Umschwenken und vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme zusammengeschmolzen; nach dem Abkühlen auf Handwärme werden 80 g 73%ige Schwefelsäure hinzugegeben, wobei sich die erst hellgelbe klare Schmelze sofort rot färbt. Die Mischung wurde in einem Paraffinbad unter häufigem Umschütteln durch 15 Minuten auf  $120\text{--}130^{\circ}$  erwärmt, dann etwas abkühlen gelassen und in einen  $\frac{1}{2}$  l Wasser eingegossen. Die abgeschiedene, rasch erstarrende, tief dunkelrote Harzmasse wurde abgesaugt und in  $560\text{ cm}^3$  2%iger wässriger Natronlauge heiß gelöst. Die tiefrote Lösung wurde zur Entfernung geringer Mengen bräunlicher Substanz im Heißwassertrichter filtriert. Aus dem Filtrate fällt das Natriumsalz des 1, 2-Diphenyl-5-oxo-kumarons in rötlichen, sehr dünnen, glänzenden Blättchen aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 2%iger Natronlauge wird in verdünntem Alkohol heiß gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit heißem Wasser versetzt. Es fällt eine hellbraune, dicke, sehr zähe Masse aus. Durch Lösen des Harzes in Chloroform und Fällen von harzigen Verunreinigungen mit Petroläther erhält man nach dem Filtrieren und Eindunsten nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation eine kleine Menge (zirka 2 g) weißer Nadelbüschel vom Fp.  $118\text{--}120^{\circ}$ .

5.064 mg Substanz gaben  $15.62\text{ mg CO}_2$  und  $2.17\text{ mg H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $C_{20}H_{14}O_2$ : C 83.88, H 4.93%.

Gef.: C 84.12, H 4.80%.

Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Petroläther. Sie löst sich leicht in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluoreszieren mehr minder. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst beim Erwärmen mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Orange gelb übergeht.

Eine große Menge — zirka 20 g — der Substanz läßt sich in Form ihres Benzoates (siehe unten) gewinnen, wenn man die unreinen Fraktionen des obigen Produktes in Benzol löst, unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Pyridin mittels Benzoylchlorids benzoyliert und aus der ungefähr zehnfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die Gesamtausbeute an nachweisbar entstandenem und isolierbarem 1,2-Diphenyl-5-oxy-cumaron steigt so auf etwa 80% der Theorie.

1, 2 - D i p h e n y l - 5 - a z e t o x y - k u m a r o n,  
Meta-acetoxo-benzodiphenylfuran,  $C_{22}H_{16}O_3$ .

Durch zweistündiges Erhitzen des 1,2-Diphenyl-5-oxy-kumarons mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, Eingießen in Wasser und dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das 1,2-Diphenyl-5-azetoxo-kumaron in farblosen, schräg abgeschnittenen Stäbchen vom Fp. 112°.

Der Körper löst sich beim Erhitzen in Petroläther, Eisessig und Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht. Aus Petroläther erhält man beim Abdunsten, aus verdünntem Azeton oder Pyridin beim Abkühlen lange, dünne, farblose Nadelchen. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grüngelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Gelbrot umschlägt.

5·120 mg Substanz gaben 15·081 mg  $CO_2$  und 2·326 mg  $H_2O$ .

Ber. für  $C_{22}H_{16}O_3$ : C 80·49, H 4·88%.

Gef.: C 79·91, H 5·08%.

1, 2 - D i p h e n y l - 5 - b e n z o y l o x y - k u m a r o n,  
Meta-benzoyloxy-benzodiphenylfuran,  $C_{27}H_{18}O_3$  (Formel III).

1·4 g 1,2-Diphenyl-5-oxy-kumaron werden in einem Gemisch von 10 g Benzol und 2 g Pyridin gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid zwei Stunden am Wasserbad gekocht. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das letztere abgegossen, dann wird mit ungefähr 20  $cm^3$  Alkohol eine Stunde gekocht, erkalten gelassen und abgegossen. Der Rückstand wird nunmehr aus ungefähr 250  $cm^3$  Alkohol oder aus ungefähr 20  $cm^3$  Eisessig umkristallisiert. Die schneeweißen Nadelchen schmelzen bei 160—162° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Die Substanz ist ziemlich löslich in Äther und Petroläther, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Azeton, Tetrachlor-



kohlenstoff, Benzol und heißem Eisessig. Sie läßt sich aus Alkohol (1:200), aus wenig Eisessig sowie aus verdünntem Azeton mit Vorteil umkristallisieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen mit grünelber Farbe, die auf Zusatz von sehr wenig konzentrierter Salpetersäure in Rot umschlägt.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

4·096 mg Substanz gaben 12·500 mg CO<sub>2</sub> und 1·775 mg H<sub>2</sub>O

4·013 mg „ „ 12·256 mg CO<sub>2</sub> und 1·788 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C 83·05, H 4·65%.

Gef.: C 83·23, 83·36, H 4·85, 4·98%.

2, 4 - D i b e n z o y l o x y - b e n z o p h e n o n,  
4-Benzoyl-resorzindibenzoat, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (Formel IV).

0·4 g 1, 2-Diphenyl-5-benzoyloxy-kumaron werden in 12 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und mit 0·8 g Chromsäureanhydrid zwei Stunden am Drahtnetz erhitzt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig schmelzen die glänzenden, farblosen, flachen Stäbchen bei 143—144°. Ausbeute 0·3 g.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Azeton, Alkohol und Eisessig erhält man Nadelchen bis Stäbchen. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4·112 mg Substanz gaben 11·588 mg CO<sub>2</sub> und 1·675 mg H<sub>2</sub>O

3·983 mg „ „ 11·219 mg CO<sub>2</sub> und 1·624 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C 76·75, H 4·30%.

Gef.: C 76·85, 76·82, H 4·50, 4·56%.

2, 4 - D i o x y - b e n z o p h e n o n,  
4-Benzoyl-resorzin, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (Formel V).

I. 0·66 g 2, 4-Dibenzoyloxy-benzophenon werden in 30 cm<sup>3</sup> 10%iger alkoholischer Natronlauge zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol und schließlich aus ungefähr 200 cm<sup>3</sup> Wasser mehrmals umkristallisiert. Die langen, schwach gelblichen, seidig glänzenden Nadeln schmelzen bei 146°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr leicht löslich in Äther, Azeton, Alkohol und Eisessig. Aus konzentrierten Lösungen von Chloroform und Schwefelkohlenstoff sowie aus mit Wasser verdünntem Alkohol erhält man sie in Nadeln. Kalte,

konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht mit lichtgelber, wässrige Lauge mit intensiv gelber Farbe.

Die Substanz wurde bei 90° im Vakuum getrocknet.

4·262 mg Substanz gaben 11·34 mg CO<sub>2</sub> und 1·89 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 72·87, H 4·71%.

Gef.: C 72·57, H 4·96%.

II. 11 g Resorzin werden mit 22 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid gemischt und mit 100 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Hierzu werden 28 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Wenn die Hauptentwicklung des Salzsäuregases vorbei ist, wird noch vier Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Zersetzen der Masse mit Wasser wird der Schwefelkohlenstoff möglichst verjagt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die bei 146° schmelzenden Nadeln verhalten sich genau so wie die unter I. erhaltenen. Ihr Mischschmelzpunkt zeigt keinerlei Depression. Zur Analyse wurde aus der 1000fachen Menge Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 90° getrocknet.

4·862 mg Substanz gaben 12·900 mg CO<sub>2</sub>, 2·150 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 72·87, H 4·71%.

Gef.: C 72·36, H 4·95%.

lin. - Metabenzotetraphenyldifurfuran, C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>  
(Formel VI).

Die Darstellung des Körpers erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von JAPP und MELDRUM: 15 g reinstes Benzoin und 10 g Resorzin wurden durch Erhitzen in einem Kölbchen über freier Flamme unter Umschwenken zusammen geschmolzen. Zu der auf Handwärme abgekühlten Schmelze wurden 120 g 73%ige Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung wurde nun in einem Paraffinbade durch 15 Minuten auf 160° erhitzt, wobei unter öfterem Umschütteln weitere 15 g Benzoin portionenweise hinzugefügt wurden. Die Schmelze wurde dann in viel kaltes Wasser eingegossen und erst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge am Wasserbade durch einige Stunden unter häufigem Durchkneten behandelt. Nach dem Abfiltrieren der in Alkali löslichen phenolischen Verbindungen und nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde der Rückstand mit Alkohol bedeckt und am siedenden Wasserbade stehen gelassen, wobei viel in Lösung geht. Nach dem Absaugen in der Hitze erhält man so ungefähr 13 g

eines rötlich-gelben Pulvers. Dasselbe wurde in  $300\text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten fallen  $4.8\text{ g}$  (zirka 15% d. Th.) des Kondensationsproduktes vom unscharfen Schmelzpunkte  $203$  bis  $208^\circ$  in grauen Kristallen aus. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle und aus Pyridin erhält man das lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran in fast weißen, flachen Nadeln mit schrägen Enden. Es schmilzt in ganz reinem Zustande bei  $221\text{--}222^\circ$ . (JAPP und MELDRUM fanden  $217\text{--}219^\circ$ .) Ausbeute an reinem Produkte  $4.5\text{ g}$  (zirka 14% d. Th.).

Die in Eisessig leichter löslichen Anteile der Mutterlaugen wurden auf ang.-Metabenzotetraphenyldifurfuran (siehe unten) verarbeitet.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in Azeton und Amylalkohol, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin. Aus Benzol kristallisiert sie in schiefen Prismen oder Platten, aus Eisessig in oft unregelmäßig eckig begrenzten, langen, dünnen Platten bis Nadeln, aus Alkohol und wässrigem Pyridin in Nadelbüscheln. Alle Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger intensiv violett. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper nur wenig und erst bei schwachem Erwärmen unter intensiver Grünfärbung. Letztere geht auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein tiefes Rot über, wobei viel mehr Substanz in Lösung geht.

Zur Analyse wurde bei  $110^\circ$  im Vakuum getrocknet.

$4.008\text{ mg}$  Substanz gaben  $12.98\text{ mg CO}_2$ ,  $1.75\text{ mg H}_2\text{O}$ .

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

Gef.: C 88.32, H 4.88%.

4, 6 - D i b e n z o y l o x y - 1, 3 - d i b e n z o y l b e n z o l,  
Dibenzoat des 4, 6-Dibenzoresorzins,  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (Formel VII).

$1\text{ g}$  lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran wird in  $150\text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst und im Laufe von fünf Minuten mit  $2\text{ g}$  Chromsäureanhydrid versetzt. Nach halbstündigem Sieden am Drahtnetz wird heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt und nach mäßigem Erwärmen am siedenden Wasserbade zum Kristallinschwerden des Niederschlages erkalten gelassen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man Nadeln, mitunter auch kompakte, dreidimensional entwickelte Kristalle, die nach schwachem Sintern bei  $151\text{--}152^\circ$  schmelzen.

Die Substanz löst sich nur sehr wenig in Ligroin, wenig auch in kaltem Alkohol, gut dagegen in siedendem. Aus letzterem kommt sie in feinen, farblosen Nadeln heraus, ebenso auch aus verdünntem Eisessig. In Äther ist sie ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Azeton, Benzol und Pyridin. Auch in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit lichtgelber Farbe; eine Verfärbung auf Zusatz von Spuren Salpetersäure findet nicht statt.

Die Substanz wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4·297 mg Substanz gaben 12·26 mg CO<sub>2</sub>, 1·48 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C 77·54, H 4·21 %.

Gef.: C 77·81, H 3·85 %.

4, 6 - D i o x y - 1, 3 - d i b e n z o y l b e n z o l,  
4, 6-Dibenzoresorzin, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (Formel VIII).

0·2 g 4, 6-Dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzol werden mit 30 cm<sup>3</sup> 10%iger alkoholischer Kalilauge zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt, angesäuert, abfiltriert und dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Die weißen Nadelchen schmelzen bei 149—150°.

Der Körper löst sich wenig in Ligroin, leicht dagegen in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Aus den genannten Lösungsmitteln kommt er beim Abdunsten in Nadeln heraus, ebenso auch aus mit Wasser verdünntem Pyridin. Aus verdünntem Eisessig erhält man bei langsamer Kristallisation sehr dünne Blättchen, aus Alkohol Tafeln von rhombischem Umrisse, bei schneller Kristallisation Nadelchen. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst leicht. In siedendem Wasser ist der Körper nur sehr wenig löslich, er kommt daraus in außerordentlich dünnen, nur zwischen gekreuzten Nikols gut sichtbaren Blättchen wieder heraus. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung blutrot.

Die Substanz wurde bei 105° im Vakuum getrocknet.

4·060 mg Substanz gaben 11·21 mg CO<sub>2</sub>, 1·50 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C 75·45, H 4·44 %.

Gef.: C 75·30, H 4·13 %.

Um die Konstitution der Verbindung sicherzustellen, wurde nach dem Verfahren von DOEBNER (l. c.) 4, 6-Dibenzoresorzindibenzoat dargestellt. Dasselbe stimmte mit dem durch oxydativen

Abbau von lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran erhaltenen im Schmelzpunkte überein. Nach ihrer Verseifung und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gibt die Substanz das schön kristallisierende 4, 6-Dibenzo-resorzin vom Fp. 149°.

4·109 mg Substanz gaben 11·31 mg CO<sub>2</sub>, 1·50 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C 75·45, H 4·44%.

Gef.: C 75·07, H 4·09%.

Das 4, 6-Dibenzo-resorzin nach DOEBNER zeigte das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel wie die hier beschriebene, durch oxydativen Abbau des linearen Kondensationsproduktes und nachfolgende Verseifung erhaltene Substanz. Auch ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression.

*ms* - Dibrom-lin. - Metabenzotetraphenyldifurfuran, C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Formel IX).

1 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran wurde in 30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2 g Brom in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Alsbald entweicht deutlich sichtbar Bromwasserstoff. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird das Lösungsmittel und das überschüssige Brom durch Absaugen der Dämpfe bei Zimmertemperatur unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche abgedunstet. Der Rückstand wird mit 5 cm<sup>3</sup> Benzol erwärmt und dann mit Eisessig versetzt. Das abgesaugte und mit Eisessig gewaschene Produkt erhält man aus sehr viel Eisessig in sehr schwach gelblichen, rechtwinkligen Täfelchen, oder besser aus Essigsäureanhydrid (1 : 140) in an den Enden zugespitzten, langgestreckten Blättern vom Fp. 291—292° in einer Ausbeute von 1·25 g (zirka 93% d. Th.).

Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin und Äther, nur sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, besser in Essigsäureanhydrid und in Azeton, sie löst sich leicht in Pyridin, Benzol, Chloroform (zirka 1 : 30) und Schwefelkohlenstoff und kommt aus letzterem beim Abdunsten in dünnen Nadeln heraus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure färben sich die Kristalle orangerot.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·002 mg Substanz gaben 9·69 mg CO<sub>2</sub>, 1·47 mg H<sub>2</sub>O

2·003 mg „ „ 1·20 mg AgBr

3·600 mg „ „ 2·12 mg AgBr.

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: C 65·81, H 3·25, Br 25·78%.

Gef.: C 66·03, H 4·13, Br 25·49, 25·06%.

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

Dibenzoat des 2,5-Dibrom-4,6-dibenzoresorzins,  $C_{34}H_{20}Br_2O_6$   
(Formel X).

0·8 g *ms*-Dibrom-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 60  $cm^3$  siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, im Laufe von ungefähr zwanzig Minuten mit 1·6 g Chromsäureanhydrid portionenweise versetzt und eine Stunde am Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene gelbe, kristallinische Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig und schließlich aus sehr wenig Pyridin mit geringem Wasserzusatz umkristallisiert. Man erhält so ein weißes, kristallinisches Pulver vom Fp. 246—247°.

Es ist unlöslich in Ligroin und Äther, nur sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, gut in siedendem Eisessig und Azeton. Es löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Pyridin. Aus Alkohol erhält man kleine Blättchen von rhombischem Umriss, aus Eisessig sternförmig angeordnete Nadelchen, aus Schwefelkohlenstoff beim Abdunsten sechsseitige, kurze, schräg abgeschnittene Prismen. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz fast unlöslich, in heißer löst sie sich mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·264 mg Substanz gaben 9·31 mg  $CO_2$ , 0·99 mg  $H_2O$

6·549 mg „ „ 1·93  $cm^3$  *n*/100 Lauge (nach ZACHERL u. KRAINICK).

Ber. für  $C_{34}H_{20}Br_2O_6$ : C 59·65, H 2·94, Br 23·37%.

Gef.: C 59·55, H 2·60, Br 23·57%.

2,5-Dibrom-4,6-dioxy-1,3-dibenzoylbenzol,  
2,5-Dibrom-4,6-dibenzoylresorzin,  $C_{20}H_{12}Br_2O_4$  (Formel XI).

0·7 g 2,5-Dibrom-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol wurden mit 30  $cm^3$  10%iger alkoholischer Kalilauge durch zwei Stunden am Wasserbade verseift, dann wurde mit Wasser verdünnt und angesäuert. Die entstandene Fällung gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol flache, an den Enden zugespitzte, farblose Stäbchen vom Fp. 256°.

Der Körper ist fast unlöslich in siedendem Wasser und in Ligroin, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas besser in Äther und Benzol. Siedender Eisessig löst ihn ziemlich leicht, Pyridin und Azeton schon bei Zimmertempera-

tur sehr leicht, ebenso konzentrierte Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. Aus Benzol, Eisessig, Chloroform sowie aus wässrigem Azeton erhält man lange Nadeln, aus wässrigem Pyridin kleine, dreidimensional entwickelte, kompakte Kristalle.

4·271 mg Substanz gaben 7·98 mg CO<sub>2</sub>, 1·03 mg H<sub>2</sub>O

5·086 mg „ „ 2·10 mg AgBr.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 50·43, H 2·54, Br 33·58%.

Gef.: C 50·96, H 2·69, Br 33·90%.

Um die Stellung der Bromatome im Molekül aufzuklären, wurde 0·1 g 2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> 10%iger wässriger Natronlauge, mit 40 cm<sup>3</sup> 1%iger Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Violettfärbung versetzt, dann wurde der Überschuß an Kaliumpermanganat sowie der Braunstein mit schwefliger Säure bis zur Klärung reduziert. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des letzteren erhält man eine Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 121—122° schmilzt und keine Beilsteinreaktion auf Halogen gibt. Es handelt sich nach allen Eigenschaften und nach dem Mischschmelzpunkte um *Benzoessäure*.

Damit ist bewiesen, daß die beiden Bromatome im mittelständigen Benzolringe gestanden haben mußten, der wegen seiner freien Hydroxylgruppen der Oxydation zugänglich ist, und daß mithin das Produkt tatsächlich die angegebene Struktur besitzt. Weiters ist dadurch aber auch die Mesostellung der Bromatome im *ms*-Dibrom-*lin*-.*metabenzotetraphenyldifurfuran* einwandfrei bewiesen.

2- (oder 5-) Brom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol,  
2- (oder 5-) Brom-4, 6-dibenzoylresorzin, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub>.

0·5 g 4, 6-Dibenzoylresorzin wurden in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 2·5 g Brom in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform drei Stunden bei 0° behandelt. Nach dem raschen Verdunsten des Chloroforms durch Absaugen der Dämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe wurde der Körper mit viel siedendem Alkohol in Lösung gebracht. Die ausgefallenen, farblosen, flachen, langen Nadeln schmelzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 212°.

Das Produkt ist unlöslich in Ligroin, es löst sich nur sehr wenig in siedendem Alkohol, wenig auch in Eisessig, ziemlich leicht dagegen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Äther, Azeton, Benzol und Pyridin. Aus Äther erhält man

beim Abdunsten rechtwinkelige Tafeln von Sargdeckelform, aus Azeton, Benzol und Schwefelkohlenstoff sechseckige Blätter, aus Chloroform Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz unlöslich. Wässrige Natronlauge löst mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung blutrot.

Zur Analyse wurde bei  $110^{\circ}$  im Vakuum getrocknet.

4·089 mg Substanz gaben 9·12 mg  $\text{CO}_2$ , 1·22 mg  $\text{H}_2\text{O}$

7·210 mg „ „ 3·38 mg AgBr.

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ : C 60·45, H 3·30, Br 20·13%.

Gef.: C 60·83, H 3·34, Br 19·99%.

*ms*-Nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran,  $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  (Formel XII).

1 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran wird in  $100\text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst und in der Hitze mit einer Mischung von  $1\text{ cm}^3$  konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1·4) und  $5\text{ cm}^3$  Eisessig versetzt. Die Lösung wird hierbei unter Wärmeentwicklung rot und scheidet alsbald hellrote, glänzende Blätter ab, die sich beim Abkühlen vermehren. Dieselben werden aus Eisessig mehrmals umkristallisiert und schmelzen dann bei  $281^{\circ}$  zu einer klaren, dunkelroten Flüssigkeit zusammen. Sie sind hellgelb, werden aber bei längerem Liegen an der Luft rötlich.

Sie sind unlöslich in Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich auch in Azeton, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Pyridin. Aus Alkohol und Eisessig kommen rechtwinkelige Tafeln und vierkantige, schräg abgeschnittene Stäbchen heraus, ebenso beim Abdunsten der Schwefelkohlenstofflösungen. Aus Azeton erhält man dünne Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz nicht.

4·095 mg Substanz gaben 12·01 mg  $\text{CO}_2$ , 1·41 mg  $\text{H}_2\text{O}$

4·450 mg „ „ 0·122  $\text{cm}^3$  N ( $17^{\circ}$ , 729 mm)

6·088 mg „ „ 0·162  $\text{cm}^3$  N ( $16^{\circ}$ , 729 mm).

Ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ : C 80·45, H 4·18, N 2·76%.

Gef.: C 79·99, H 3·85, N 3·09, 2·96%.

2- (oder 5-) Nitro-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol,

Dibenzoat des 2- (oder 5-) Nitro-4,6-dibenzoylresorzins,  $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{NO}_8$  (Formel XIII).

0·5 g *ms*-Nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in  $120\text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst und dann im Laufe von



einigen Minuten portionenweise mit insgesamt 1 g Chromsäureanhydrid versetzt. Nach halbstündigem Sieden wird in etwa die doppelte Menge Wasser eingegossen. Es scheiden sich rasch schneeweiße Nadelchen aus, die mehrmals aus Eisessig umkristallisiert werden. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 255° klar.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in siedendem Eisessig. Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff lösen sie ziemlich, Benzol, Azeton und Pyridin sehr leicht. Aus wässrigem Azeton und Pyridin erhält man Nadeln, aus wenig Eisessig kurze, rechtwinkelige Tafeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper erst beim Erwärmen mit gelblicher Farbe.

Zur Analyse wurde der Körper mehrere Stunden bei 110° im Vakuum getrocknet.

4·223 mg Substanz gaben 11·030 mg CO<sub>2</sub>, 1·480 mg H<sub>2</sub>O

3·655 mg „ „ „ 0·087 cm<sup>3</sup> N (21°, 728 mm).

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>: C 71·43, H 3·71, N 2·45%.

Gef.: C 71·28, H 3·92, N 2·65%.

2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoyl-  
benzol,

2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dibenzoyl-resorzin, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub> (Formel XIV).

0·2 g des 2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzols wurden in 50 cm<sup>3</sup> 10%iger alkoholischer Kalilauge durch zwei Stunden am Wasserbade erhitzt. Die intensiv rote, in dünnen Schichten gelbe Lösung wird dann mit viel Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Bei längerem Stehen und völligem Erkalten fallen in feinen Flocken silberglänzende, graugelbliche Kristalle aus. Sie lösen sich in der ungefähr 1800fachen Menge siedenden Wassers mit gelber Farbe. Nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge an brauner Verunreinigung fallen beim Erkalten blaß-hellgelbe Nadeln aus. Dieselben sintern beim Erhitzen in der Schmelzkapillare allmählich von 97° ab unter intensiver Gelbfärbung bis zirka 110° zu einer intensiv gelben, von kleinsten Gasbläschen getrüben Masse zusammen.

Der Körper ist in seiner wasserhaltigen, kristallisierten Form unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, bei längerem Kochen offenbar unter Verlust des Kristallwassers löslich. In den hydrophilen Lösungsmitteln Alkohol, Eisessig, Azeton, Pyridin und in Äther löst er sich spielend. Die Lösung in wässriger Lauge und in Py-

ridin ist hellgelb, die der anderen genannten Lösungsmittel fast farblos. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe.

Für die unter I angeführten Analysen wurde die Substanz mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

I. 4·022 mg Substanz gaben 9·37 mg CO<sub>2</sub>, 1·47 mg H<sub>2</sub>O

4·722 mg „ „ 0·144 cm<sup>3</sup> N (21°, 728 mm).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub> + 1 H<sub>2</sub>O: C 62·97, H 3·97, N 3·67, H<sub>2</sub>O 4·73%.

Gef.: C 63·54, H 4·09, N 3·39%.

Beim Trocknen bei 105° durch 4 Stunden bis zur Gewichtskonstanz zeigte die Substanz, die zu einer gelben, glasartigen Masse zusammenschmolz, folgenden Gewichtsverlust:

7·736 mg Substanz gaben 0·196 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: H<sub>2</sub>O 4·76%.

Die solchermaßen getrocknete Substanz gab:

II. 4·161 mg Substanz gaben 9·65 mg CO<sub>2</sub>, 1·30 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>: C 66·10, H 3·61%.

Gef.: C 66·38, H 3·67%.

0·1 g 2- (oder 5-) Nitro-4, 6 - dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol wurden in 10 cm<sup>3</sup> 10%iger wässriger Natronlauge gelöst und mit 40 cm<sup>3</sup> 1%iger Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des letzteren bestand aus reiner *Benzoessäure*.

Daraus folgt zunächst mit Sicherheit, daß die Nitrogruppe in der vorliegenden Verbindung im mittleren Benzolringe steht, daß also mithin auch das Mononitroderivat des linearen Kondensationsproduktes die Nitrogruppe in *ms*-Stellung trägt. Die Frage, welche der beiden Stellungen 2 und 5 die Nitrogruppe im Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol einnimmt, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit zugunsten der 2-Stellung entscheiden. 2-Nitroresorzin ist nämlich orangerot gefärbt, das vorliegende Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol nur schwach gelblich. Es kann daher in letzterem Falle wohl kaum die Nitrogruppe ihren Platz in 5-Stellung zwischen den beiden Hydroxylgruppen haben.

*ms*-Amino-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran, C<sub>34</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>.

1·1 g *ms*-Nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden mit 10 g frisch destilliertem Phenylhydrazin 2½ Stunden im

offenen Kölbchen über kleiner Flamme derart erhitzt, daß etwa gebildetes Wasser entweichen kann. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure und Wasser versetzt. Die ausfallende, schwach rötliche Substanz wurde zweimal aus Pyridin unter vorsichtigem Zusatz von Wasser umkristallisiert. Die lichten, bei längerem Liegen schwach rötlich werdenden Kristalle schmelzen nach allmählicher Dunkelfärbung und Sinterung von 250° an bei 260° zu einer dunkelbraunen, klaren Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Eisessig und Pyridin sowie beim Abdunsten aus Äther, Benzol und Chloroform erhält man sie in Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst auch beim Erwärmen fast nichts. Die Lösungen, besonders die in Äther und Benzol, fluoreszieren.

3·970 mg Substanz gaben 12·51 mg CO<sub>2</sub>, 1·77 mg H<sub>2</sub>O

3·606 mg     "     "     0·112 cm<sup>3</sup> N (22°, 732 mm)

4·652 mg     "     "     0·128 cm<sup>3</sup> N (22°, 730 mm).

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub>: C 85·50, H 4·86, N 2·93 %.

Gef.: C 85·94, H 4·99, N 3·46, 3·06 %.

Tetra-nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran, C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

2 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 320 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst. Auf Zusatz von 80 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1·41) wird die Lösung sofort tiefrot. Nach zweistündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbade wird in die gleiche Menge Wasser eingegossen. Die hellorange gelben Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben, flachen Stäbchen sintern bei ungefähr 239° etwas und schmelzen bei 242—243° zu einer lichtbräunlichen, klaren Schmelze. Ausbeute zirka 0·3 g.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Petroläther und Alkohol, sie löst sich sehr wenig in Chloroform, etwas in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Benzol, leicht in Azeton und Pyridin. Aus verdünntem Azeton und Pyridin kommen lichtgelbe Nadelchen heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen sehr wenig mit gelblicher Farbe. Bei längerem Liegen am Licht wird die Substanz oberflächlich orange gelb.

5·072 mg Substanz gaben 11·796 mg CO<sub>2</sub>, 1·457 mg H<sub>2</sub>O

3·586 mg „ „ 0·278 cm<sup>3</sup> N (18°, 737 mm).

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: C 63·53, H 2·83, N 8·73%.

Gef.: C 63·45, H 3·21, N 8·82%.

ang.-Metabenzotetraphenyldifurfuran,  
C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (Formel XV).

Viel schwieriger als das linear anellierte Kondensationsprodukt von 2 Molekülen Benzoin und 1 Molekül Resorzin ist das bisher übersehene anguläre in reiner Form zu fassen. Es findet sich in den nach dem Auskochen des Rohproduktes mit Lauge und Alkohol rückbleibenden Massen neben dem linearen Kondensationsprodukte (siehe dort) und wird durch mühsame fraktionierte Kristallisation aus den Eisessigmutterlaugen des letzteren gewonnen. Man erhält so schließlich konstant bei 203—204° schmelzende, schwach gelbliche Kristalle. Daß es sich hier nicht etwa um lineares, verunreinigtes Kondensationsprodukt handelte, konnte auch durch einen Mischschmelzpunkt mit ersterem bewiesen werden. Die Mischung schmolz schon bei 186°.

Der Körper ist unlöslich in wässriger Lauge und in Ligroin, er ist schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas besser in Eisessig, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Azeton, Chloroform, Benzol und Pyridin. Er kristallisiert meist in Nadeln bis Spießen. In konzentrierter Schwefelsäure ist er unlöslich. Die Lösungen, besonders die in Benzol, fluoreszieren mehr oder minder.

5·053 mg Substanz gaben 16·420 mg CO<sub>2</sub>, 2·406 mg H<sub>2</sub>O

5·313 mg „ „ 17·195 mg CO<sub>2</sub>, 2·451 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C 88·29, H 4·78%.

Gef.: C 88·62, 88·27, H 5·33, 5·16%.

2,4-Dioxy-1,3-dibenzoylbenzol,  
2,4-Dibenzoylresorzin, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (Formel XVII).

0·5 g ang.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 50 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst, mit 1 g Chromsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das mit Wasser gefällte, farblose, zähe Harz war in keiner Weise zur Kristallisation zu bringen. Es mußte daher auf die Isolierung des erwarteten 2,4-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzols verzichtet werden.

Das Produkt wurde zur Verseifung in 50 cm<sup>3</sup> 10%iger alkoholischer Natronlauge gelöst und 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der intensiv gelben Lösung erhält man nach Ein-

gießen in viel Wasser und Ansäuern in der Kälte ein amorphes Pulver. Durch wiederholte Behandlung mit verdünntem Azeton und dann mit verdünntem Eisessig erhält man schließlich lichtgelbe, eigentümlich gekrümmte Nadelchen, die bei zirka 103 bis 104° zusammenschmelzen.

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in siedendem Ligroin, sehr leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus diesen erhält man beim Abdunsten strahlige Kristallgebilde. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst leicht mit zitronengelber Farbe. Auf Zusatz von wenig wässriger Eisenchloridlösung wird die alkoholische Lösung intensiv braunrot.

Die Substanz hält hartnäckig Lösungsmittel zurück. Im Vakuum bei 90° durch zwei Stunden getrocknet, gibt sie folgende Analysenwerte:

5·287 mg Substanz gaben 13·425 mg CO<sub>2</sub>, 2·087 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> + 1 CH<sub>3</sub>COOH: C 69·81, H 4·80%.

Gef.: C 69·25, H 4·42%.

Um den Kristalleisessig vollständig zu entfernen, mußte ohne Rücksicht auf das Zusammenschmelzen der Substanz durch 16 Stunden im Vakuum bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden:

4·913 mg Substanz gaben 13·560 mg CO<sub>2</sub>, 2·006 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C 75·45, H 4·44%.

Gef.: C 75·27, 4·57%.

Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin + Resorzin

Resorzin %	Benzoin %	Klärungs-(Sinterungs-)Punkte
100	0	111·5°
73·4	26·6	99·5°
65·7	34·3	94° (83°)
61·7	38·3	91° (83°)
55·7	44·3	85° (83°)
52·6	47·4	85° (83°)
44·4	55·6	95° (83°)
33·7	66·3	105·5°
23·4	76·6	116°
0	100	133°