

# Über 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon

Von

OTTO DISCHENDORFER und AUGUST VERDINO

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben und aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 28. 6. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

In den Jahren 1879 und 1881 haben O. DOEBNER und W. WOLFF<sup>1</sup> sowie O. DOEBNER<sup>2</sup> beim Eintragen von Zinkchlorid oder besser von wasserfreiem Aluminiumchlorid in ein auf 190—200° erhitztes Gemenge von Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid das Dibenzoat eines Dibenzoylhydrochinons erhalten, das sie nicht isolierten, sondern sogleich durch Verseifen mit alkoholischem Kali in ein Dibenzoylhydrochinon  $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OH)_2$  überführten. Letzteres kristallisierte aus Alkohol in gelben goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 207° und gab beim Erwärmen mit zwei Molen Benzoylchlorid ein Dibenzoat  $C_{34}H_{22}O_6$  vom Schmelzpunkt 146°. Angaben über die Struktur dieses Körpers sind in ihrer Arbeit nicht zu finden. Einen gelben Monomethyläther  $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OCH_3)(OH)$  vom Schmelzpunkt 98° haben durch Methylierung des Dibenzoylhydrochinons J. HERZIG und K. KLIMOSCH<sup>3</sup> anlässlich ihrer Studien über „Konstitution und Körperfarbe bei Xanthonen und verwandten Verbindungen“ im Jahre 1909 dargestellt. Es gelang ihnen aber nicht, einen isomeren Monoäther oder einen Diäther der Verbindung darzustellen. Eine Klarheit über die Stellung der Benzoylgruppen im Moleküle des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Produktes konnten naturgemäß auch diese Studien nicht bringen. Ferner haben im Jahre 1929 MARSTON TAYLOR BOGERT und HENRY PRICE HOWELLS<sup>4</sup> im Zuge ihrer Bemühungen um die Konstitutionsaufklärung der PECHMANN<sup>SCHEN</sup> Farbstoffe<sup>5</sup> neuerdings dieses Dibenzoylhydrochinon dargestellt und studiert. Es schmilzt nach diesen Autoren bei 210·5—211° (korr.) und gibt mit Dimethylsulfat einen Dimethyläther  $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OCH_3)_2$  vom Schmelzpunkt

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **12** (1879) 661.

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. **210** (1881) 264.

<sup>3</sup> Mh. Chem. **30** (1909) 541, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **118** (1909) 541.

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. **52** (837) [Chem. Zbl. **1930** (I) 2404].

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **15** (1882) 886.

124—124·5°. Bei seiner Oxydation mit Eisessig, Natriumbichromat und Schwefelsäure entstand ein Dibenzoylchinon  $C_{20}H_{12}O_4$  vom Schmelzpunkt 164—164·5°, das beim Kochen mit Anilin ein Monoanilinoderivat  $(C_6H_5CO)_2(C_6H_5NH)C_6H(OH)_2$  vom Schmelzpunkt 234·9° bis 236·8° (korr.) gab. Die Behandlung des Dibenzoylchinons mit Essigsäureanhydrid lieferte ein Dibenzoylhydroxyhydrochinontriazetat  $(C_6H_5CO)_2C_6H(OCOCH_3)_3$  vom Schmelzpunkt 120—120·5°, das bei seiner Verseifung mit Salzsäure ein Dibenzoylhydroxyhydrochinon  $(C_6H_5CO)_2C_6H(OH)_3$  vom Schmelzpunkt 196·9—197·5° gab. Bei der Demethylierung des Dimethyläthers der Verbindung mittels Jodwasserstoff und Eisessig erhielten sie keinen Monomethyläther, sondern wieder Dibenzoylhydrochinon. Sie glaubten, dies als Hinweis darauf ansehen zu dürfen, daß die beiden Hydroxylgruppen in gleicher Weise von den ihnen benachbarten Benzoylgruppen beeinflußt seien und das Molekül mithin einen symmetrischen Aufbau besitze. Es erschien den beiden Forschern als höchst wahrscheinlich, daß das Produkt von DOEBNER 2, 5-Dibenzoylhydrochinon sei, die beiden Benzoylgruppen also zueinander in para-Stellung stehen, „wegen (?) des streng ortho-hinweisenden Einflusses der Hydroxylgruppen“<sup>6</sup>; aber es gelang ihnen weder die Darstellung von Dibromderivaten noch die Reduktion der Carbonylgruppen mittels Natriumamalgam. Auch die Alkalischemelze lieferte keine Bruchstücke, die einen Einblick in den Bau des Moleküls gestattet hätten. Die Autoren kommen schließlich trotz des Fehlens eines Strukturbeweises auf Grund der einwandfrei festgestellten Verschiedenheit des dargestellten Dibenzoylchinons und des Farbstoffes von PECHMANN zu dem logisch allerdings nicht ganz begründeten Schlusse, daß von den zwei für den Farbstoff in Betracht kommenden Formeln nicht die von KOZNIEMSKI und MARCHLEWSKI<sup>7</sup>, sondern viel eher die von BOGERT und RITTER<sup>8</sup> vorgeschlagene richtig sei. Der PECHMANN<sup>SCH</sup>E Farbstoff soll also nicht 2, 5-Dibenzoylchinon, sondern vielmehr das trans-Dilakton der Diphenazylmaleinsäure sein.

Das Studium des Dibenzoylhydrochinons von DOEBNER ist inzwischen in eine neue Phase getreten. O. DISCHENDORFER<sup>9</sup> hat nämlich erst kürzlich durch den oxydativen Abbau des linearen (Formel I)

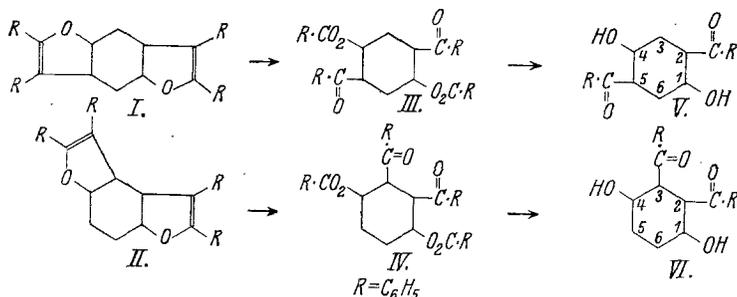
<sup>6</sup> ...because of the strong ortho-orienting influence of the hydroxyl groups... S. 847.

<sup>7</sup> Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906, 81.

<sup>8</sup> J. Amer. chem. Soc. 46 (1924) 2871; Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 10 (1924) 363.

<sup>9</sup> Mh. Chem. 66 (1935) 201, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 144 (1935) 333.

wie des angulären (II) Parabenzotetraphenyldifurfurans und die Verseifung der entstandenen Dibenzoylhydrochinon-dibenzoate (III und IV) sowohl 2, 5- als auch 2, 3-Dibenzoylhydrochinon (V und VI) dargestellt. Dabei ist die Struktur dieser beiden Verbindungen in einer einwandfreien und durchsichtigen Art sichergestellt worden.



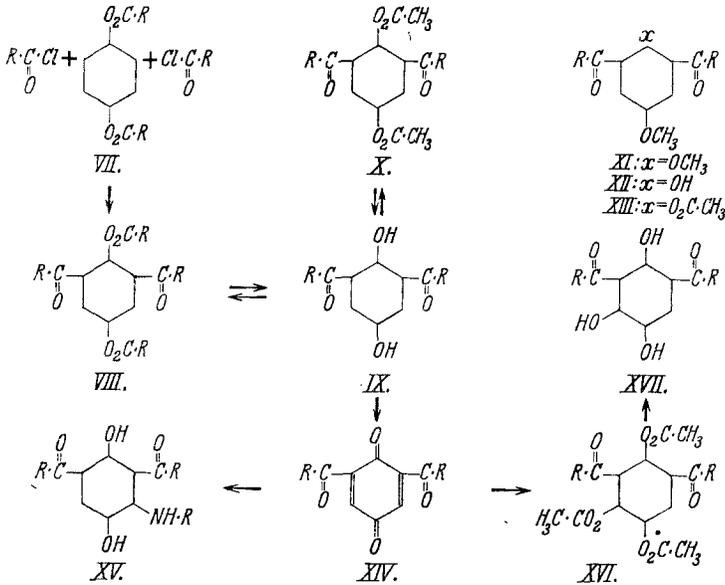
Diese beiden von O. DISCHENDORFER neu dargestellten Dibenzoylhydrochinone unterschieden sich aber schon durch ihre Schmelzpunkte (203° und 188°) vom Dibenzoylhydrochinon DOEBNER<sup>S</sup> (Schmelzpunkt 210·5—211°). Das mit seinem Schmelzpunkte von 203° dem DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Körper zunächst kommende 2, 5-Dibenzoylhydrochinon gab außerdem ein Diazetat vom Schmelzpunkt 209°, während das Diazetat von DOEBNER<sup>S</sup> Dibenzoylhydrochinon bei 146° schmilzt. O. DISCHENDORFER (l. c.) hat daraus den Schluß gezogen, daß DOEBNER<sup>S</sup> Dibenzoylhydrochinon sicher nicht 2, 5- oder 2, 3-Dibenzoylhydrochinon sein kann, sondern daß es die dritte mögliche Strukturformel besitzt und also 2, 6-Dibenzoylhydrochinon (IX) ist. Von einer allerdings recht unwahrscheinlichen Möglichkeit des Eintrittes der zweiten Benzoylgruppe in den Kern der erst eingetretenen wurde dabei zunächst abgesehen.

Dieser dort bloß durch Ausschluß geführte Strukturbeweis für das Dibenzoylhydrochinon DOEBNER<sup>S</sup> ist in der vorliegenden Arbeit durch Synthesen ergänzt und sichergestellt worden.

Das Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (IX) ließ sich nach den von BOGERT und HOWELLS (l. c.) gegebenen Anweisungen durch 48stündige Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Hydrochinondibenzoat (VII) mühelos herstellen. Wir erhielten hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 210° in einer Ausbeute von 12% der Theorie. Um sicher zu sein, daß das vorliegende Produkt kein Derivat des *Di*-hydrochinons sei, wurden Molekulargewichtsbestimmungen des Körpers sowie seines Diazetates (X) nach RAST vorgenommen. Sie wiesen eindeutig auf die bisher angenommene

Molekulargröße hin. Ein anderer Verdacht lag in der bei der hohen Temperatur von 200° vor sich gehenden, langen Einwirkung des wasserfreien Aluminiumchlorides begründet. Es war nämlich möglich, daß, ähnlich wie bei der Bildung von Benzanthron aus  $\alpha$ -Naphthylphenylketon und Aluminiumchlorid<sup>10</sup>, auch hier unter Austritt von je zwei Wasserstoffatomen und nochmaliger Verknüpfung der Benzolkerne der Benzoylgruppen mit dem Hydrochinonkerne neue Ringe aus fünf Kohlenstoffatomen — etwa wie im Fluorenon — entstehen. Rein analytisch lassen sich solche Entscheidungen bei der immerhin beträchtlichen Größe des Moleküls nicht mit voller Sicherheit treffen. Daß eine solche „Backreaktion“ hier *nicht* eingetreten war, konnte durch den oxydativen Abbau mittels alkalischer Kaliumpermanganatlösung bewiesen werden. Falls der Körper die bisher angenommene Struktur eines Dibenzoylhydrochinons hatte, konnte als Endprodukt der Oxydation nur Benzoesäure entstehen, bei doppelter Verknüpfung der Benzolringe war Phthalsäure zu erwarten. Der Abbau lieferte nur Benzoesäure. Versuche, die beiden Carbonylgruppen des Moleküls durch Oximierung nachzuweisen, mißlangen ebenso wie Versuche zu ihrer Reduktion. Es konnte in beiden Fällen nichts Brauchbares isoliert werden, was mit den Erfahrungen der früheren Bearbeiter der Verbindung übereinstimmt. Dagegen lassen sich die beiden Hydroxylgruppen des Moleküls sehr leicht nachweisen. Wir erhielten leicht das schon von DOEBNER dargestellte Dibenzolat  $C_{34}H_{22}O_6$  (VIII) mit dem Schmelzpunkt 146—147° sowie das bisher nicht bekannte farblose Diazetat  $C_{24}H_{18}O_6$  (X) vom Schmelzpunkt 146°. Beide gaben durch Verseifung außerordentlich rasch den Ausgangskörper zurück. Von der Wiederdarstellung des von BOGERT und HOWELLS (l. c.) dargestellten Dimethyläthers  $C_{22}H_{18}O_4$  (XI) vom Schmelzpunkt 124° bis 124·5° wurde Abstand genommen. Dagegen interessierte uns der von HERZIG und KLIMOSCH (l. c.) erstmals dargestellte Monomethyläther  $C_{21}H_{16}O_4$  (XII) sehr, da seine leichte und fast ausschließliche Bildung uns auf eine Verschiedenheit der beiden Hydroxylgruppen hinzudeuten schien. Wir erhielten ihn in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 101° (HERZIG und KLIMOSCH 98°). Durch Azetylierung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid konnten wir leicht sein farbloses, bisher unbekanntes Azetat  $C_{23}H_{18}O_5$  (XIII) vom Schmelzpunkt 105° darstellen. Das von BOGERT und HOWELLS (l. c.) bereits dargestellte Dibenzoylchinon  $C_{20}H_{12}O_4$  (XIV) erhielten wir mit dem Schmelzpunkt 162° (BOGERT und HOWELLS 164—164·5°).

<sup>10</sup> SCHOLL und SEER, Liebigs Ann. Chem. **394**, 143.



Nachdem so klar bewiesen war, daß die zu untersuchende Verbindung tatsächlich ein Dibenzoylhydrochinon ist, blieb noch die gegenseitige Stellung der Benzoylgruppen im Moleküle zu ermitteln. Der Eintritt der ersten Benzoylgruppe in das Hydrochinon kann nur das bekannte 2-Benzoylhydrochinon liefern. Dagegen kann die zweite Benzoylgruppe entweder in den Hydrochinonkern oder vielleicht auch in die schon vorhandene erste Benzoylgruppe eintreten. Um zunächst diese zweite Möglichkeit zu prüfen, wurde Benzophenon mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bei 190—200° genau unter den für die Bildung des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Dibenzoylhydrochinons verwendeten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Wir erhielten so 1, 3-Dibenzoyl-benzol (XVIII) (nebst etwas 1, 3, 5-Tribenzoyl-benzol), allerdings ließen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig. Der Versuch lehrte jedenfalls, daß das Benzoylchlorid auch mit der Benzoylgruppe des erstgebildeten Benzoylhydrochinons unter den obwaltenden Umständen zu reagieren vermag. Es mag hier daran erinnert werden, daß das Dibenzoylhydrochinon DOEBNER<sup>S</sup> erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol seinen konstanten Schmelzpunkt von 210° erreicht, mithin tatsächlich Nebenprodukte vorhanden sind, die vielleicht dieser Nebenreaktion ihre Entstehung verdanken. Eine größere Bedeutung für die Entstehung des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Körpers wurde dieser Reaktionsweise trotzdem nicht beigelegt, weil nach allen bisherigen Erfahrungen eine Substitution in dem bereits dreifach sub-

stituierten Hydrochinonkerne des Benzoylhydrochinons leichter vor sich gehen mußte als in dem nur einfach substituierten Benzolkerne der Benzoylgruppe.

Der Eintritt der zweiten Benzoylgruppe in den Hydrochinonkern erfolgt zunächst unter dem Einflusse der ortho-orientierenden Hydroxylgruppen. Sie können aber, da ja alle substituierbaren Stellen gleichwertig sind, keine derselben besonders begünstigen. Die Substitution geht ferner unter dem Einfluß der bereits vorhandenen Benzoylgruppe vor sich. Daß letztere besonders nach der para-Stellung platzanweisend wirke, wie BOGERT und HOWELLS behaupten, konnten wir weder durch unsere Erfahrungen noch durch Literaturangaben bestätigt finden; erfolgt doch gerade der Eintritt von Benzoylgruppen oder von Halogen zum Beispiel im Benzophenon ausschließlich in der meta-Stellung, und zwar, was ja für m-Substitutionen typisch ist, recht langsam. Statt der von BOGERT und HOWELLS unverständlicherweise als höchst wahrscheinlich bezeichneten 2,5-Substitution war also nach unseren Überlegungen die Bildung eines 2,6-Disubstitutionsproduktes zu erwarten.

Um die Synthese des 2,6-Dibenzoylhydrochinons in durchsichtiger Weise durchführen zu können, trachteten wir, von einem bereits meta-substituierten Benzolderivate auszugehen und in dieses die Hydroxylgruppen einzuführen. Wir nitrierten Isophthalsäure zunächst zu 5-Nitro-isophthalsäure<sup>11</sup>, führten diese Säure in ihr Chlorid (XIX) über und kondensierten letzteres nach FRIEDEL-CRAFTS in Schwefelkohlenstoff mit Benzol und Aluminiumchlorid zum bisher unbekannt gewesenen 5-Nitro-1,3-dibenzoyl-benzol  $C_{26}H_{13}NO_4$  (XX) vom Schmelzpunkt 130°. Durch Kochen des letzteren mit methylalkoholischer Lauge erhielten wir ein 3,5-3',5'-Tetrabenzoyl-azoxybenzol  $C_{40}H_{26}N_2O_5$  (XXI); das beim Erhitzen in der Kapillare bei 202° plötzlich zu einer trüben Schmelze zusammenfällt, die sich ebenso plötzlich bei 219° klärt. Dieselbe interessante Erscheinung des doppelten oder mehrfachen Schmelzens zeigen auch zahlreiche andere Azoxykörper mit langgestreckten Molekülen; ihr Studium führte zur Aufstellung des Begriffes der „flüssigen Kristalle“.

Durch die Reduktion des 5-Nitro-1,3-dibenzoyl-benzols mit Zinnchlorür und Salzsäure gelangt man zum 5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzol  $C_{20}H_{15}NO_2$  (XXII), das in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 129° bis 130° kristallisiert und mit Salzsäure ein in prachtvollen weißen Nadelchen kristallisierendes Chlorhydrat liefert. Durch längeres Kochen

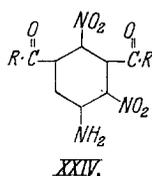
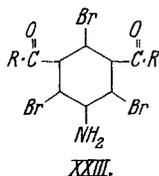
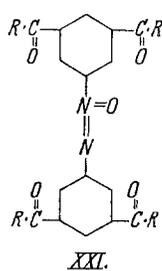
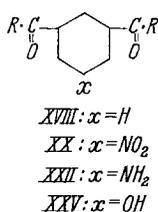
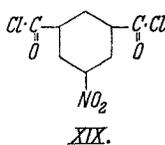
<sup>11</sup> HUISINGA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 27, (1908) 265.

mit Eisessig ging das Amin in 5-Azetamino-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{22}H_{17}NO_3$  vom Schmelzpunkt  $147^\circ$  über, durch Benzoylierung in Pyridin in 5-Benzoylamino-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{27}H_{19}NO_3$  vom Schmelzpunkt  $152-153^\circ$ . Läßt man drei Mole Brom zu einer Lösung von einem Mol Amin in Eisessig zufließen, so entsteht augenblicklich 2, 4, 6-Tribrom-5-amino-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{20}H_{12}NBr_3O_2$  (XXIII) vom Schmelzpunkt  $235^\circ$ . Letzteres gibt mit Essigsäureanhydrid ein bei  $215^\circ$  schmelzendes 2, 4, 6-Tribrom-5-azetamino-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{22}H_{14}NBr_3O_2$ . Die Stellung der drei Bromatome erscheint durch den analogen Verlauf der Bromierung des Anilins zu 2, 4, 6-Tribrom-anilin gesichert. Wird das Amin in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhitzt, so entsteht 5-Benzylidenamino-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{27}H_{19}NO_2$ , das in flachen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $124^\circ$  kristallisiert. Löst man die Benzylidenaminoverbindung bei  $5^\circ$  in konzentrierter Schwefelsäure und nitriert mit konzentrierter Salpetersäure, so läßt sich nach entsprechender Aufarbeitung aus den Mittelfractionen des entstandenen Gemisches ein 2, 4- (oder 4, 6-) -Dinitro-5-amino-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{20}H_{13}N_3O_6$  (XXIV) mit dem Schmelzpunkt  $197^\circ$  gewinnen. Daß hier die Nitrogruppen in die 2, 4-Stellung eingetreten sind, ist nach dem analogen Verlauf der Nitrierung des Benzylidenanilins mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Andernfalls kämen nur noch die beiden ortho-Stellen (4 und 6) zur Aminogruppe in Betracht.

Vom 5-Amino-1, 3-dibenzoyl-benzol gelangt man durch Diazotieren in konzentrierter Schwefelsäure und Verkochen mit Wasser zum schneeweißen 5-Oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{20}H_{14}O_3$  (XXV) vom Schmelzpunkt  $135^\circ$ . Leider waren die Ausbeuten an reinem Produkt bei dieser Reaktion recht gering. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, gab es 5-Azetoxy-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{22}H_{16}O_4$  vom Schmelzpunkt  $138-139^\circ$ , mit einer Lösung von Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur versetzt, das bei  $216^\circ$  schmelzende 2, 4, 6-Tribrom-5-oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol  $C_{20}H_{11}Br_3O_3$ .

Unser ursprünglicher Plan war nun, in der para-Stellung zur Oxygruppe eine Nitrogruppe einzuführen, diese dann zu reduzieren und das entstandene Derivat des p-Amino-phenols schließlich in das 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon überzuführen. Bei der versuchten Mononitrierung des 5-Oxy-1, 3-dibenzoyl-benzols entstanden aber offenbar Gemische von o- und p-Nitro-Körpern, wahrscheinlich neben Dinitroverbindungen, die sich bei den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen an 5-Oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol nicht in ihre Einzelbestandteile zerlegen ließen.

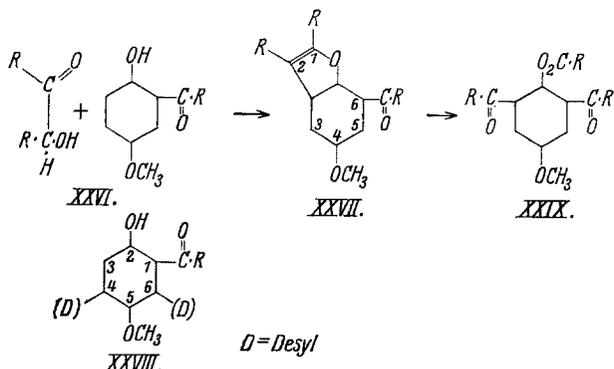
Es wurde daher der Versuch unternommen, durch Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung und Verkochen mit Säuren vom 5-Oxy-1,3-dibenzoyl-benzol durch Einführung einer Oxygruppe in die 2-Stellung direkt zum gewünschten 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon zu gelangen. Derartige Reaktionen sind in größerer Zahl bekanntgeworden<sup>12</sup> und in Patentschriften niedergelegt. Bei der zu Übungszwecken vorgenommenen Nacharbeit einer bereits bekannten Oxydationsreaktion erhielten wir aus o-Kresotinsäure die bekannte 2,5-Dioxy-3-methyl-benzoessäure vom Schmelzpunkt 215°, die mit Essigsäureanhydrid ein prachtvoll kristallisierendes, bislang unbekanntes Diazetat, die 2,5-Diazetoxy-3-methyl-benzoessäure  $C_{12}H_{12}O_6$  vom Schmelzpunkt 150°, gab. Der mit dem 5-Oxy-1,3-dibenzoyl-benzol in analoger Weise angestellte Versuch verlief leider viel weniger glatt. Es trat stets starker Benzaldehydgeruch auf. Nach mehreren Stunden begann sich aus der trübroten Flüssigkeit eine sehr kleine Menge rötlichbrauner Flocken abzuscheiden, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 160° etwas sinterten und bei 164° schmolzen. Da dies der Schmelzpunkt des aus dem DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Dibenzoyl-hydrochinon erhältlichen Chinons (XIV) ist, wurde noch ein Mischschmelzpunkt mit diesem gemacht und tatsächlich keine Depression erhalten. Die so erhältlichen Mengen waren aber leider zu gering, um sie nach einer Reinigung zur Analyse bringen zu können.



Da die eben geschilderte Synthese des 2,6-Dibenzoyl-chinons nicht voll befriedigen konnte, wurde noch ein anderer Weg versucht. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid

<sup>12</sup> Z. B. Chemische Fabrik Schering, D. R. P. 81297; Friedländers Teerfarben-Fabrikat. 4, 127.

auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Hydrochinondimethyläther läßt sich nach der verbesserten Methode von BOGERT und HOWELLS (l. c.) leicht das gelbe 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon (XXVI) gewinnen, dessen Konstitution AUWERS und RIETZ<sup>13</sup> aufgeklärt haben. Dieses gab, mit Benzoin und 73% iger Schwefelsäure in der gleichen Weise behandelt, wie dies F. R. JAPP und A. M. MELDRUM<sup>14</sup> und später O. DISCHENDORFER<sup>15</sup> mit einer Reihe von ein- und mehrwertigen Phenolen getan haben, 4-Methoxy-6-benzoyl-1, 2-diphenyl-kumaron C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (XXVII) vom Schmelzpunkt 155°. Daneben war ein alkali-löslicher Körper entstanden, der nach den Analysenwerten und allen Analogien 2-Oxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenon C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (XXVIII) vom Schmelzpunkt 232° (Zersetzung unter intensiver Grünfärbung der Schmelze) ist. Er gab beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Azetat, das 2-Azetoxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenon C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> vom Schmelzpunkt 168°. Die Desylgruppe kann nicht in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen, da nach allen Erfahrungen sonst sicher schon bei der Bildung des Körpers unter Abspaltung von einem Molekül Wasser Ringschluß zum Kumaron eingetreten wäre. So bleiben nur die beiden der Methoxylgruppe benachbarten Stellungen über, zwischen denen eine Auswahl zu treffen bisher nicht möglich war. Die beim Erhitzen des 2-Oxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenons auftretende Grünfärbung deutet darauf hin, daß eine Reaktion stattfindet. Man könnte vor allem an die Abspaltung von einem Molekül Wasser denken, das etwa aus dem Sauerstoffatom der Desylgruppe und zwei Wasserstoffatomen der Methylgruppe gebildet werden könnte.



<sup>13</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 3514.

<sup>14</sup> J. chem. Soc. London **75** (1899) 1040.

<sup>15</sup> Mh. Chem. **62** (1933) 263, **66** (1935) 201, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 69, **144** (1935) 333.

Dem 4-Methoxy-6-benzoyl-1,2-diphenyl-kumaron kann nur Formel XXVII zukommen, da im Ausgangsmaterial, dem 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon (XXVI), nur eine einzige ortho-Stelle zu der Hydroxylgruppe frei ist. Die Oxydation dieses Kumaronderivates mit Chromsäureanhydrid lieferte das 2-Benzoyloxy-5-methoxy-1,3-dibenzoyl-benzol  $C_{28}H_{20}O_5$  (XXIX) vom Schmelzpunkt  $121^\circ$ , das sich zu dem gelben 2-Oxy-5-methoxy-1,3-dibenzoyl-benzol  $C_{21}H_{16}O_4$  vom Schmelzpunkt  $101^\circ$  verseifen ließ. Dieses Produkt ist aber mit dem schon von HERZIG und KLIMOSCH (l. c.) erstmals dargestellten und auch von uns (siehe oben) erhaltenen Monomethyläther (XII) des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Dibenzoylhydrochinons vollkommen identisch. Auch die Azetate (XIII) dieses auf den beiden verschiedenen Wegen dargestellten 2-Oxy-5-methoxy-1,3-dibenzoyl-benzols sind einander vollkommen gleich.

Damit ist der einwandfreie Nachweis erbracht, daß das *Dibenzoylhydrochinon* von DOEBNER 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon ist, mithin die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Körper tatsächlich die dort angegebenen Strukturformeln besitzen. Aber auch die übrigen, von BOGERT und HOWELLS (l. c.) dargestellten, von uns aber nicht nochmals beschriebenen Substanzen sind dadurch strukturell aufgeklärt und müssen nunmehr, der neuen Erkenntnis entsprechend, benannt werden. Der Dimethyläther des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Körpers („Dibenzoylhydrochinondimethyläther“) muß als 2,5-Dimethoxy-1,3-dibenzoyl-benzol (XI) bezeichnet werden, das durch Behandlung des 2,6-Dibenzoyl-hydrochinons mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhaltene „Dibenzoylhydroxyhydrochinontriazetat“ als 2,4,5-Triazetoxy-1,3-dibenzoyl-benzol (XVI) und des letzteren Verseifungsprodukt, das „Dibenzoylhydroxyhydrochinon“, als 2,4,5-Trioxy-1,3-dibenzoyl-benzol (XVII). Das Einwirkungsprodukt von Anilin auf das Chinon des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Körpers, das „Monoanilino-dibenzoylhydrochinon“ ist 2,5-Dioxy-1,3-dibenzoyl-4-anilino-benzol (XV).

Die so gewonnene Erkenntnis, daß das Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER nicht 2,5-, sondern 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon ist, wirkt natürlich auch auf die Strukturereforchung der „PECHMANN<sup>SCHEN</sup> Farbstoffe“ neues Licht. Der Befund von BOGERT und HOWELLS, daß das Chinon aus DOEBNER<sup>S</sup> Dibenzoylhydrochinon vom PECHMANN<sup>SCHEN</sup> Grundfarbstoffe verschieden ist, erscheint nunmehr selbstverständlich. Doch darf auf Grund dieser festgestellten Verschiedenheit die Formel des PECHMANN<sup>SCHEN</sup> Farbstoffes von KOZNIEMSKI und MARCHLEWSKI

nicht mehr ohne weiteres als unrichtig verworfen und somit die andere Formel von BOGERT und RITTER durch Ausschluß als richtig angesehen werden.

### Experimenteller Teil.

2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon  $C_{20}H_{14}O_4$  (Formel IX),

Dibenzoyl-hydrochinon von DOEBNER.

Die Darstellung des Körpers erfolgte im wesentlichen nach O. DOEBNER und W. WOLFF (l. c.): In ein auf 220—230° (Thermometer im Graphitbade) erhitztes Gemisch von 50 g Hydrochinondibenzoat und 49 g Benzoylchlorid werden im Laufe von 48 Stunden portionenweise im ganzen 15 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Bei jedesmaliger Zugabe von Aluminiumchlorid wird die Salzsäureentwicklung der braunschwarzen Masse wieder lebhafter. Dann wird mit Wasser versetzt, mit Wasser verrieben, abgesaugt und gewaschen. Hierauf wird die Masse mit 400 cm<sup>3</sup> 12% iger alkoholischer Kalilauge am Wasserbade längere Zeit unter häufigem Durchrühren digeriert, dann mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und filtriert. Das dunkelrote Filtrat wird durch Wasserdampfdestillation von Alkohol befreit, nochmals klar filtriert und mit Kohlendioxyd behandelt. Aus der dunkelbraunen Lösung fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 22 g wiegt. Er wird gepulvert und zweimal mit je 200 cm<sup>3</sup> Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösungen fielen 8 g dunkelbrauner Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus der 20- bis 25fachen Menge Alkohol 6 g (12% der Theorie) reines, hellgelbes Dibenzoylhydrochinon vom Schmelzpunkt 210° lieferten.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Äther, Azeton, Alkohol, Pyridin und heißem Eisessig. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln kommt er auf Wasserzusatz in gelben Nadelchen heraus. In Lauge und ebenso in Ammoniak löst er sich leicht mit tieferer Farbe. Die alkoholische, erst schwach gelbliche Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit orangeroter Farbe.

3.992 mg Substanz gaben 11.068 mg CO<sub>2</sub> und 1.619 mg H<sub>2</sub>O

4.025 „ „ „ 11.170 „ „ „ 1.650 „ „

0.0070 g „ „ , gelöst in 0.0782 g Kampfer, Δ = 11.5°.

Ber. für  $C_{20}H_{14}O_4$ : C 75.45, H 4.44%; M 318.

Gef.: C 75.62, 75.69; H 4.54, 4.59%; M 311.

Der Abbau der Verbindung mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung führte zu Benzoesäure: 0.2 g 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon

wurden in 20  $cm^3$  10% iger Lauge gelöst, mit 80  $cm^3$  1% iger Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Violettfärbung versetzt und mit schwefeliger Säure bis zur Klärung behandelt. Durch Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des letzteren erhält man einen Rückstand, der, aus Wasser umkristallisiert, bei 121° schmilzt und als Benzoesäure erkannt wurde. Ausbeute 0.09 g (60% der Theorie).

*2, 5-Diazetoxy-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $C_{24}H_{18}O_6$  (Formel X).

Diazetat des 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinons von DOEBNER.

0.6 g 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon wurden mit 10  $cm^3$  Essigsäureanhydrid drei Stunden am Drahtnetze gekocht. Die erst rotgelbe Lösung verblaßt hiebei alsbald. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser erhält man farblose Nadelbüschel, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol sich in farblose Blätter verwandeln und bei 146° klar schmelzen. Bei 205—215° gibt diese Schmelze Gas ab, bleibt aber klar. Ausbeute 0.55 g (72% der Theorie).

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, etwas besser in Schwefelkohlenstoff, sie löst sich leicht in Pyridin, Azeton, heißem Eisessig und Benzol. Aus verdünntem Alkohol, Azeton und Eisessig erhält man farblose Nadelchen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum bei 125° bis zur Gewichts Konstanz wurden folgende Analysenwerte gefunden:

4.094 mg Substanz gaben 10.715 mg  $CO_2$  und 1.694 mg  $H_2O$   
0.0072 g „ „ , gelöst in 0.0707 g Kampfer,  $\Delta = 10^\circ$ .

Ber. für  $C_{24}H_{18}O_6$ : C 71.62, H 4.51%; M 402.

Gef.: C 71.38, H 4.63%; M 407.

Das Diazetat ließ sich mit 6% iger alkoholischer Lauge außerordentlich rasch verseifen und lieferte wiederum Dibenzoylhydrochinon vom Schmelzpunkt 210° zurück.

*2, 5-Dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $C_{34}H_{22}O_6$  (Formel VIII),

Dibenzoat des 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinons von DOEBNER.

0.6 g 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon werden in 4  $cm^3$  Pyridin gelöst und unter Zusatz von 1 g Benzoylchlorid eineinhalb Stunden am Wasserbade erhitzt. Man versetzt mit Wasser, wäscht mehrmals durch Abgießen und kristallisiert das abgeschiedene, alsbald erstarrende Öl aus 50  $cm^3$  Alkohol um. Die federförmig angeordneten, bis 1 cm langen Spieße schmelzen, nach dem Trocknen bei 120°, bei 146° zu einer hellgelblichen, klaren Schmelze zusammen.

Der Körper löst sich nicht in Petroläther, wenig in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, er ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Azeton, Benzol, Pyridin

sowie in heißem Eisessig. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln kommt er auf Zusatz von Wasser in Nadeln heraus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit orange Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

4·119 mg Substanz gaben 11·698 mg CO<sub>2</sub> und 1·563 mg H<sub>2</sub>O  
 3·969 „ „ „ 11·279 „ „ „ 1·518 „ „ „  
 Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C 77·54, H 4·21 %.  
 Gef.: C 77·46, 77·50; H 4·25, 4·28 %.

*x*-Brom-2, 5-dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub>,  
*x*-Brom-2, 6-dibenzoyl-hydrochinon.

0·18 g 2, 5-Dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol werden in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 1 g Brom in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform 12 Stunden in einem Kölbchen mit eingeschlifftem Rückflußkühler am schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Das Chloroform wird abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser versetzt. Das erst fallende, braune Harz wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat gibt auf weiteren Wasserzusatze eine Fällung, die abfiltriert und in Azeton gelöst wird. Letztere Lösung wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt, die ausfallenden braunen Schmierer werden abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei langem Stehen eine kleine Menge intensiv gelber Blättchen aus, die bei 140—141° klar und mit gelber Farbe schmelzen.

Die Substanz besitzt beiläufig dieselben Löslichkeitseigenschaften wie das 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon selbst. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit orange Farbe. Mit Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung braungrün.

3·936 mg Substanz gaben 8·73 mg CO<sub>2</sub> und 1·22 mg H<sub>2</sub>O  
 3·782 „ „ „ 1·77 „ AgBr.  
 Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub>: C 60·45, H 3·30, Br 20·13 %.  
 Gef.: C 60·49, H 3·47, Br 19·92 %.

2-Oxy-5-methoxy-1, 3-dibenzoyl-benzol C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (Formel XII),  
 Monomethyläther des 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinons.

1 g 2, 6-Dibenzoyl-hydrochinon, gelöst in wässriger Natronlauge, die 0·25 g Natriumhydroxyd enthält, wurde mit 0·5 g Dimethylsulfat zehn Minuten unter Erhitzen geschüttelt. Aus der roten Lösung scheidet sich hierbei eine braungelbe teigige Masse aus. Sie wurde mit Äther gelöst, zweimal mit wenig 10 %igem Alkali und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt. Der Äther wurde abdestilliert, sein Rückstand in 1—2 %iger, kalter, wässriger Lauge gelöst, die hellgelbe Lösung klar filtriert und mit Kohlendioxyd gefällt. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol werden hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 101° erhalten. Auch in die 10 %ige Natronlauge war etwas Monomethyläther übergegangen.

Die Verbindung löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther sehr leicht. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln kommen auf Wasserzusatz gelbe Nadelchen heraus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit orangeroter Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braungrün. In wässriger, 1—2% iger Lauge löst sich der Körper mit hellgelber Farbe, in konzentrierten Laugen nur beim Erhitzen. Beim Erkalten fällt im letzteren Falle ein hellgelber Niederschlag (Unterschied vom Dibenzoylhydrochinon, welches sich auch in kalten konzentrierten Laugen leicht mit intensiv roter Farbe löst, und vom Dimethyläther des Dibenzoylhydrochinons, der sich in Lauge überhaupt nicht löst).

Die Analysensubstanz wurde im Vakuum bei 50° getrocknet.

3·778 mg Substanz gaben 10·52 mg CO<sub>2</sub> und 1·60 mg H<sub>2</sub>O

6·189 „ „ „ 4·24 „ AgJ.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 75·87, H 4·86, OCH<sub>3</sub> 9·34%.

Gef.: C 75·94, H 4·74, OCH<sub>3</sub> 9·05%.

### 2-Azetoxy-5-methoxy-1,3-dibenzoyl-benzol C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (Formel XIII).

0·07 g 2-Oxy-5-methoxy-1,3-dibenzoyl-benzol (durch Methylierung von DOEBNER<sup>S</sup> Dibenzoylhydrochinon dargestellt) werden in 2 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid kalt gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die gelbe Lösung wird rasch viel blasser. Nach dem Stehen über Nacht wird in Wasser gegossen und aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Die Substanz schmilzt bei 105° klar.

Sie löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther sehr leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu schwachem Gelb verblaßt.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vakuum getrocknet.

4·132 mg Substanz gaben 11·19 mg CO<sub>2</sub> und 1·73 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C 73·77, H 4·85%.

Gef.: C 73·52, H 4·69%.

### 2,6-Dibenzoyl-chinon C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (Formel XIV).

Für die Oxydation wurde im wesentlichen die Methode von M. T. BOGERT und H. PR. HOWELLS benützt:

0·4 g 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon, gelöst in 8 cm<sup>3</sup> heißem Eisessig, werden im Laufe von zehn Minuten zu einer zimmerwarmen Lösung von 1 g Natriumbichromat und 1 g konzentrierter Schwefelsäure in 25 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugegeben. Während dieser Zeit wird ununterbrochen gerührt. Dann wird sogleich der schwach ockergelbe Niederschlag von der roten Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Substanz wird bei Zimmer-

temperatur durch einige Minuten mit mehreren Kubikzentimetern Benzol behandelt und durch ein Faltenfilter filtriert. Am Filter verbleibt unangegriffenes Ausgangsmaterial. Aus dem benzolischen Filtrate fällt Petroläther bei allmählichem Zusatze orangegelbe Nadelchen des 2, 6-Dibenzoylchinons, die bei 162° (BOGERT und HOWELLS 164° bis 164·5°) schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Benzol, Pyridin, Eisessig, Alkohol und Azeton. Alle Lösungen sind gelb mit Ausnahme der von Pyridin, die rot ist. Aus verdünntem Azeton erhält man feine Nadelchen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit goldgelber Farbe. Auf Zusatz von Wasser kommen aus dieser Lösung goldgelbe Stäbchen heraus. Von Lauge wird das Chinon nur langsam angegriffen. Die entstehende rötliche Lösung wird bei längerem Stehen lichtgelb.

4·065 mg Substanz gaben 11·290 mg CO<sub>2</sub> und 1·442 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: C 75·93, H 3·82 %.

Gef.: C 75·75, H 3·97 %.

### 1, 3-Dibenzoyl-benzol C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (Formel XVIII).

18·2 g Benzophenon und 16 g Benzoylchlorid wurden in einem Graphitbade bei einer Temperatur von 200—220° im Laufe von 48 Stunden mit einer Gesamtmenge von 6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid portionenweise versetzt. Die dunkle Lösung entwickelt schwach Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten wird die harte Masse in einer Reibschale mit verdünnter Schwefelsäure verrieben, abgesaugt und bei 120° getrocknet. Man digeriert mit 300 cm<sup>3</sup> heißem Alkohol und filtriert die erhaltene gelbe Lösung von den Aluminiumverbindungen ab. Der Alkohol wird abdestilliert und der im Kolben verbleibende Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Es gehen 8 g eines gelben, alsbald erstarrenden Öls über, das bei 48—49° schmilzt und Benzophenon ist.

Der hellgelbe, an den Kolbenwänden hängende Rückstand wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Bei mehrtägigem Stehen kommen hellgelbe, kristalline Massen heraus, die bei ungefähr 80° allmählich erweichen, bei 105° trübe und bei 115° klar schmelzen. Beim Destillieren im Vakuum erhält man bei 240—250° ein Öl, das alsbald zu einer strahlig kristallisierten, schwach gelblichen Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Lösen in wenig Alkohol und vorsichtiges Versetzen mit Wasser bis zur Trübung, wobei die erst fallenden Anteile stets rasch abfiltriert werden, kann man das 1, 3-Dibenzoyl-benzol in farblosem Zustande

und mit einem Schmelzpunkt von  $100^{\circ}$  gewinnen. Die Ausbeuten lassen allerdings zu wünschen übrig. Das erst ausgefallene, nur in sehr kleinen Mengen vorhandene Produkt dürfte nach seinem Schmelzpunkt  $118^{\circ}$  als 1, 3, 5-Tribenzoyl-benzol anzusprechen sein.

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Petroläther, sehr leicht in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Azeton, Alkohol oder Eisessig kann man durch Ausspritzen mit Wasser leicht farblose, flache Nadeln gewinnen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper farblos.

4.225 mg Substanz gaben 13.04 mg  $\text{CO}_2$  und 1.85 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C 83.88, H 4.93%.

Gef.: C 84.17, H 4.90%.

*5-Nitro-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (Formel XX).

Als Ausgangsmaterial für die Synthese dieses Körpers diente Isophthalsäure (frei von Isomeren) der Firma Dr. Schuchardt, G. m. b. H., Chem. Fabrik, Görlitz. Aus derselben wurde nach HUISINGA<sup>16</sup> 5-Nitro-isophthalsäure erhalten, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus der ungefähr 30fachen Menge Wasser konstant bei  $255^{\circ}$  schmolz. In einem Fraktionierkolben wurden, gegen Feuchtigkeit gesichert, 3.58 g 5-Nitro-isophthalsäure mit 7.36 g feingepulvertem Phosphor-pentachlorid und 10  $\text{cm}^3$  frisch destilliertem Phosphoroxychlorid am Wasserbad erhitzt. Die Säure löst sich im Laufe einer Viertelstunde unter Chlorwasserstoffentwicklung. Die farblose Lösung wird noch eine Stunde erhitzt, dann wird das Phosphoroxychlorid im Ölbad bei einer Temperatur von  $120-125^{\circ}$  im trockenen Kohlendioxidstrome möglichst abdestilliert. Die letzten Reste von Phosphoroxychlorid treibt man durch zweimaliges Nachgießen von trockenem Benzol und Abdestillieren desselben aus. Es bleibt ein fast farbloses Öl zurück, das beim Abkühlen in seidig strahligen Kristallen erstarrt, beim Erwärmen am Wasserbad wieder schmilzt. Es ist, wie das weitere chemische Verhalten zeigt, das von uns nicht analysierte Chlorid der 5-Nitro-isophthalsäure  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NCl}_2\text{O}_4$ .

Dieses Säurechlorid wird, in einer Kältemischung stehend, mit 20  $\text{cm}^3$  reinstem Benzol, 10  $\text{cm}^3$  Schwefelkohlenstoff und dann mit 15 g feingepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Das rotgelbe Gemisch, das allmählich Chlorwasserstoff zu entwickeln beginnt, wird vier Tage sich selbst überlassen, wobei den ersten Tag mit Eis, später nur mit Leitungswasser gekühlt wurde. Viel rascher, aber

<sup>16</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27 (1908) 265.

unter starker Verharzung läßt sich die Reaktion durch Erhitzen am Wasserbad durchführen. Die Aufarbeitung des Gemisches ist dann aber bedeutend schwieriger und verlustreicher und dieses Vorgehen daher nicht empfehlenswert. Das Gemisch wird unter Kühlung langsam mit Wasser zersetzt, dann unter Zugabe von Benzol im Scheidetrichter erst mit verdünnter Salzsäure und dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Sollten die Schichten sich nicht trennen, hilft ein geringer Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Man trennt ab und dampft am Wasserbad den Schwefelkohlenstoff und bis auf einen geringen Rest auch das Benzol ab. Beim Abkühlen der konzentrierten Lösung scheidet sich ein hellgelber, kristalliner Niederschlag aus. Man setzt Alkohol zu und saugt die gelbe Flüssigkeit nach kurzem Stehen von den Kristallen ab, pulvert letztere fein und wäscht sie mit Alkohol. Durch Unkristallisieren aus 200  $cm^3$  siedendem Alkohol, in dem sich das Nitroisophthalphenon nur langsam löst, erhält man fast rein weiße Nadelchen, die, bei 100° durch zwei Stunden im Vakuum getrocknet, klar und ohne Sinterung bei 130° schmelzen. Ausbeute 5 g (89% der Theorie, bezogen auf 5-Nitro-isophthalsäure, 75% der Theorie, bezogen auf Isophthalsäure).

Das 5-Nitro-1,3-dibenzoyl-benzol ist unlöslich in Petroläther, es löst sich bei Siedehitze in Alkohol (ungefähr 1:40) und in Eisessig (ungefähr 1:10) und kommt beim Abkühlen wieder in Nadeln heraus. In Tetrachlorkohlenstoff löst es sich ziemlich leicht schon in der Kälte, sehr leicht aber in Äther, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin. Aus Azeton und Pyridin kommen beim Verdünnen mit Wasser Nadelchen heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit schwach gelblicher Farbe.

4.013 mg Substanz gaben 10.676 mg  $CO_2$  und 1.478 mg  $H_2O$   
 4.112 " " " 10.920 " " " 1.500 " " "  
 5.367 " " " 0.206  $cm^3$  N (725 mm, 18°).

Ber. für  $C_{20}H_{13}NO_4$ : C 72.48, H 3.96, N 4.23%.

Gef.: C 72.56, 72.43; H 4.12, 4.08; N 4.30%.

3, 5-, 3', 5'-Tetrabenzoyl-azoxybenzol  $C_{40}H_{26}N_2O_5$  (Formel XXI).

0.2 g 5-Nitro-1,3-dibenzoyl-benzol werden in 20  $cm^3$  siedendem Methylalkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0.5 g Natrium in 10  $cm^3$  Methylalkohol vermischt. Die erst farblose, sehr rasch aber tiefrot werdende Lösung wird durch zwei Stunden am Wasserbad gekocht, wobei sich am Rande der Flüssigkeit kleine Kriställchen (ameisensaures Natrium?) absetzen. Sie lösen sich nach dem Abddestillieren des Alkohols beim Versetzen mit Wasser auf, während gleichzeitig aus der trüb braunroten Lösung ein dunkelrotes Harz



Alkohol erhält man das 5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzol in Form gelblicher, schräg abgeschnittener, gut entwickelter Prismen vom Schmelzpunkt 129—130°. Ausbeute 1.6 g (ungefähr 89% der Theorie).

Der Körper löst sich in Petroläther nicht, dagegen wohl in der ungefähr fünfzehnfachen Menge siedenden Alkohols. Aus konzentrierten Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff kommt er in Nadelbüscheln heraus, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst er sich schon in der Kälte leicht. Die hydrophilen Lösungsmittel geben auf Wasserzusatz Kristalle, und zwar Pyridin Nadelchen, Essigsäure wetzsteinförmige Kristalle und Azeton kurze Stäbchen. Aus Benzol kommen erst beim Abdunsten gestreifte Blätter von rhombischem Umriß heraus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht, auf Wasserzusatz kommen nach längerem Stehen sehr dünne, glänzende Blätter des Sulfates heraus. In siedendem Wasser löst sich die Substanz ungefähr 1 : 9000.

Zur Analyse wurde bei 105—110° im Vakuum getrocknet.

3.960 mg Substanz gaben 11.580 mg CO<sub>2</sub> und 1.818 mg H<sub>2</sub>O

4.010 „ „ „ 11.720 „ „ „ 1.837 „ „

5.126 „ „ „ 0.216 cm<sup>3</sup> N (726 mm, 19°).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>: C 79.70, H 5.02, N 4.65%.

Gef.: C 79.75, 79.70; H 5.14, 5.13; N 4.71%.

*Chlorhydrat des 5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzols* C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>.HCl.

Dieses kann leicht durch längeres Kochen des Amins mit konzentrierter Salzsäure erhalten werden. Aus der farblosen Lösung scheiden sich beim Erkalten prachttvolle, farblose Nadelbüschel aus, die von 150° an unter allmählicher Gelbfärbung sintern und bei ungefähr 185° sehr unscharf zu einer gelben Schmelze zusammenfließen. Auch beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Amins mit etwas konzentrierter Salzsäure fallen augenblicklich die farblosen Nadelchen des Chlorhydrates in großen Mengen aus. Die Substanz löst sich in Eisessig, Pyridin und Alkohol langsam schon in der Kälte mit schwach gelblicher Farbe, ebenso auch in Azeton, aber mit rotgelber Farbe. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst unter Entwicklung von Chlorwasserstoff fast farblos.

6.036 mg Substanz brauchten 1.78 cm<sup>3</sup> n/100 Lauge

5.500 „ „ „ 1.65 „ „ „

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>.HCl: Cl 10.50%.

Gef.: Cl 10.40, 10.58%.

*Sulfat* (C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0.1 g 5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzol werden in 100 cm<sup>3</sup> siedender 10%iger Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten fallen die farblosen, großen Blätter des schwefelsauren Amins aus. Sie werden mit Wasser gewaschen und bei 40—50° im Vakuum getrocknet, wobei sie hellgelb werden. Die Substanz löst sich wie das Chlorhydrat nur in den hydrophilen Lösungsmitteln. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach gelblicher Farbe.

7.365 mg Substanz gaben 2.54 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für (C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: S 4.58%.

Gef.: S 4.73%.

*5-Benzylidenamino-1,3-dibenzoyl-benzol*  $C_{27}H_{19}NO_2$ .

1.02 g reines 5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzol und 0.45 g frisch destillierter Benzaldehyd werden mit 6  $cm^3$  absolutem Alkohol zwei Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man läßt dann erkalten, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit wenig absolutem Alkohol nach und trocknet im Vakuum bei 80°. Die schwach gelblichen, flachen Nadelchen gaben nach kurzem Sintern bei 124° eine gelbliche, klare Schmelze. Ausbeute 1.22 g (ungefähr 92% der Theorie). Beim Umkristallisieren ist die Verwendung von Wasser zu vermeiden, da sonst stets eine kleine Menge der Benzylidenverbindung wieder in ihre Komponenten zerfällt, was sich nicht nur durch den mehr oder minder starken Geruch nach Benzaldehyd, sondern auch durch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes deutlich bemerkbar macht.

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther, nur etwas löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht bei Siedehitze. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht, aus den hydrophilen fallen beim Verdünnen mit Wasser Nadelbüschel aus. Verdünnter heißer Essig zerlegt die Verbindung unter Trübung der Lösung und Auftreten von Benzaldehydgeruch. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach gelblicher Farbe, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser tritt Zerfall des Moleküls ein.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

4.192 mg Substanz gaben 12.79 mg  $CO_2$  und 1.87 mg  $H_2O$

8.426 „ „ „ 0.289  $cm^3$  N (735 mm, 21°).

Ber. für  $C_{27}H_{19}NO_2$ : C 83.26, H 4.92, N 3.60%.

Gef.: C 83.21, H 4.99, N 3.85%.

*5-Azetamino-1,3-dibenzoyl-benzol*  $C_{22}H_{17}NO_3$ .

0.2 g 5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzol wurden in 10  $cm^3$  Eisessig zehn Stunden am Drahtnetz unter dem eingeschlifenen Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde in der Siedehitze allmählich Wasser bis zur Trübung der Flüssigkeit zugesetzt. Es kommen bei langsamer Kristallisation bis 0.5 cm lange, federige Nadeln heraus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig nach kurzer Sinterung bei 147° klar schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, er ist ziemlich löslich in Äther, er löst sich schon in der Kälte sehr leicht in den mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Lösungsmitteln und kann aus ihnen durch Versetzen mit Wasser kristallisiert erhalten werden. So erhält man aus verdünntem Alkohol und Eisessig lange, flache Nadeln bis Spieße, aus verdünntem Pyridin oder Azeton farblose Nadeln. Aus Benzol kommen beim Abkühlen Tafeln von rhombischem Umriß mit sargdeckelförmiger Abschrägung hervor. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst außerordentlich leicht mit sehr schwach gelber Farbe.

4.058 mg Substanz gaben 11.44 mg  $CO_2$  und 1.78 mg  $H_2O$

7.460 „ „ „ brauchten 2.365  $cm^3$  n/100 Lauge.

Ber. für  $C_{22}H_{17}NO_3$ : C 76.93, H 5.00, N 4.08%.

Gef.: C 76.89, H 4.91, N 4.44%.

*5-Benzoylamino-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $C_{27}H_{19}NO_3$ .

1 g 5-Amino-1, 3-dibenzoyl-benzol wurde in 5  $cm^3$  Pyridin gelöst und mit 1  $cm^3$  Benzoylchlorid zwei Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde in Wasser eingegossen. Die wässrige Schichte wurde vom sich ausscheidenden Öl abgegossen und das letztere mehrere Male im Kölbchen mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol erhält man farblose flache Stäbchen vom Schmelzpunkt 152—153°.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Äther. Er kommt aus wenig Tetrachlorkohlenstoff in Prismen heraus, aus verdünntem Azeton, Alkohol und Eisessig in strahlig angeordneten flachen Stäbchen, aus verdünntem Pyridin in Blättern von rhombischem bis sechseckigem Umriß. Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen sehr leicht. Auch kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sehr leicht und fast farblos.

3·911 mg Substanz gaben 11·48 mg  $CO_2$  und 1·71 mg  $H_2O$

5·698 „ „ „ brauchten 1·47  $cm^3$  n/100 Lauge

3·642 „ „ „ gaben 0·195  $cm^3$  N (729 mm, 19°).

Ber. für  $C_{27}H_{19}NO_3$ : C 79·97, H 4·73, N 3·46 %.

Gef.: C 80·05, H 4·89, N 3·61, 3·67 %.

*2, 4, 6-Tribrom-5-amino-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $C_{20}H_{12}NBr_3O_2$ 

(Formel XXIII).

0·2 g 5-Amino-1, 3-dibenzoyl-benzol werden in einem siedenden Gemische von 17  $cm^3$  Eisessig und 3  $cm^3$  Wasser gelöst. Es werden 0·32 g (3 Mol-Gew.) Brom, gelöst in 5  $cm^3$  Eisessig, zuzufießen gelassen. Das Brom wird sofort verschluckt. Aus der hellgelben Lösung kommt auf Wasserzusatz eine weiße, amorphe Masse heraus, die alsbald kristallinisch wird. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus ungefähr 10  $cm^3$  siedendem Eisessig schmelzen die fast farblosen, stark glänzenden Blätter klar bei 235°. Ausbeute 0·29 g (81 % der Theorie).

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Alkohol, viel besser in siedendem Eisessig. Sie löst sich ziemlich leicht schon in kaltem Äther, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester. Aus mit Wasser verdünntem Azeton oder Pyridin erhält man Blättchen mit rhombischem Umriß. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst beim Verreiben leicht, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure tritt tiefe Rotfärbung auf, die sich im Laufe von einigen Sekunden in dunkles Blaugrün verwandelt.

6·058 mg Substanz gaben 9·97 mg  $CO_2$  und 1·16 mg  $H_2O$

4·544 „ „ „ „ 4·73 „ AgBr.

Ber. für  $C_{20}H_{12}NBr_3O_2$ : C 44·62, H 2·25, Br 44·58 %.

Gef.: C 44·89, H 2·14, Br 44·34 %.

*2, 4, 6-Tribrom-5-azetamino-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $C_{22}H_{14}NBr_3O_3$ .

0.25 g 2, 4, 6-Tribrom-5-amino-1, 3-dibenzoyl-benzol werden mit 10  $cm^3$  Essigsäureanhydrid drei Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser und Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert und mehrere Male aus verdünntem Eisessig oder aus Azeton umkristallisiert, wobei ein erst ausfallendes, bräunliches Harz verworfen wird. Man erhält so zu Warzen vereinigte, kurze Spieße, die nach kurzem Sintern bei 215° klar zusammenschmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther. Sie löst sich etwas in Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in kaltem Benzol. Aus Alkohol, Eisessig und Azeton kommt die Substanz auf Wasserzusatz in Kristallen heraus, und zwar aus Alkohol in Blättchen, aus Eisessig in Sphäriten, aus Azeton in Nadeln. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit sehr schwach rötlicher Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure tritt tiefe Rotfärbung ein, die sich nach einigen Sekunden in Blaugrün verwandelt.

4.525 mg Substanz gaben 7.62 mg  $CO_2$  und 1.08 mg  $H_2O$

6.321 „ „ „ 0.155  $cm^3$  N (735 mm, 25°)

4.347 „ „ „ 4.20 mg AgBr.

Ber. für  $C_{22}H_{14}NBr_3O_3$ : C 45.53, H 2.43, N 2.42, Br 41.34%.

Gef.: C 45.92, H 2.67, N 2.72, Br 41.12%.

*2, 4- (oder 4, 6-) -Dinitro-5-amino-1, 3-dibenzoyl-benzol*  $C_{20}H_{13}N_3O_6$   
(Formel XXIV).

1 g 5-Benzylidenamino-1, 3-dibenzoyl-benzol wird bei 5° in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei die zusammengeballten Substanzteilchen durch Zerdrücken zerkleinert werden müssen. Die bräunliche Lösung, die etwas nach Benzaldehyd riecht, wird mit einer Lösung von 0.6  $cm^3$  konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) in 5  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei der Geruch nach Benzaldehyd verschwindet. Die Lösung wird zuerst fünf Stunden unter Eiskühlung und dann die Nacht hindurch bei Zimmertemperatur stehengelassen. Durch Eingießen in Wasser und eine nachfolgende Wasserdampfdestillation wird der Benzaldehyd abgespalten und abgeblasen. Das an der Kolbenwandung haftende, leuchtend gelbe Produkt wurde nach dem Abgießen der schwefelsauren Lösung und dem Nachspülen mit Wasser in 10  $cm^3$  Eisessig heiß gelöst. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser fällt aus dieser Lösung zuerst eine kleine, braune Verunreinigung, die abfiltriert und verworfen wird. Bei weiterem Wasserzusatz fällt die Hauptmenge in Form eines schönen, gelben Niederschlages aus. Die nieder schmelzende Endfraktion wurde wieder verworfen. Man löst den gelben Niederschlag in wenig Eisessig, versetzt mit Wasser bis zur Trübung

und läßt ausfallen und wiederholt diesen Vorgang nochmals. Das entstandene gelbe Produkt wird in  $15\text{ cm}^3$  heißem Azeton gelöst und mit Wasser versetzt. Die ausfallenden orangegelben Nadelchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei  $197^\circ$ . Ausbeute  $0.31\text{ g}$  (ungefähr  $31\%$  der Theorie).

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in siedendem Benzol und Alkohol, gut in siedendem Eisessig sowie in kaltem Pyridin und Azeton. Aus den beiden letztgenannten erhält man auf Wasserzusatz mehr oder minder flache Nadelchen bis Spieße, die zu Rosetten vereinigt sind. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht und farblos. Auch in konzentrierter Salzsäure löst er sich leicht auf.

$3.247\text{ mg}$  Substanz gaben  $7.29\text{ mg CO}_2$  und  $1.00\text{ mg H}_2\text{O}$

$4.748\text{ ,, ,, ,, } 0.457\text{ cm}^3\text{ N (}20.5^\circ, 736\text{ mm)}$ .

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ : C  $61.36$ , H  $3.35$ , N  $10.74\%$ .

Gef.: C  $61.23$ , H  $3.45$ , N  $10.82\%$ .

#### 5-Oxy-1,3-dibenzoyl-benzol $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Formel XXV).

$1.98\text{ g}$  5-Amino-1,3-dibenzoyl-benzol werden in  $40\text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure gelöst, es werden bei  $0^\circ$  unter Rühren allmählich  $0.65\text{ g NaNO}_2$  hinzugefügt, die sich langsam unsetzen. Nach dem Stehen über Nacht gießt man in viel Wasser, wobei bis auf eine schwache, weißliche Trübung alles in Lösung bleibt, und verkocht dann mit dem Wasser, wobei sich an den Wänden des Becherglases ein orangegelbes Öl abscheidet, das beim Erkalten erstarrt. Dasselbe wird in Lauge gelöst und mit Äther zweimal ausgeschüttelt, in den nur wenig Harz geht. Die rote alkalische Lösung wird nach Entfernung des gelösten Äthers mit Kohlendioxyd gefällt. Die so erhaltene rotgelbe, erst allmählich erhärtende Masse wird in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser gefällt, wobei sich schwach gelbe Kristalle absetzen, die bei  $131\text{--}133^\circ$  schmelzen. Ganz rein erhält man die Substanz durch Umkristallisieren aus der ungefähr neuntausendfachen Menge heißen Wassers. Die farblosen Nadelchen bis Stäbchen schmelzen dann bei  $135^\circ$  zu einer klaren, orangegelben Schmelze.

Die Substanz löst sich sehr wenig in Petroläther. Aus heißem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sowie aus verdünntem Alkohol, Eisessig, Pyridin und Azeton erhält man flache Nadelchen. In Äther und Benzol löst sie sich leicht. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid gelb. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit gelber Farbe.  $3\%$  ige wässrige Natronlauge löst mit lichtgelber Farbe, konzentrierte Laugen lösen wenig.

Die Substanz wurde zur Analyse durch drei Stunden bei 90—100° im Vakuum getrocknet.

3·944 mg Substanz gaben 11·48 mg CO<sub>2</sub> und 1·74 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C 79·44, H 4·67%.

Gef.: C 79·39, H 4·94%.

*5-Azetoxy-1, 3-dibenzoyl-benzol* C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.

0·05 g 5-Oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol werden in 1 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid vier Stunden am Wasserbad erhitzt. Man gießt in Wasser und erhält nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol Kristalle, die bei 138—139° farblos und klar schmelzen. Mit dem etwas niedriger schmelzenden, als Ausgangsmaterial dienenden 5-Oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol zu etwa gleichen Teilen gemengt, schmilzt der Körper nach Sintern schon bei ungefähr 116°. Er ist also von dem Ausgangsmaterial deutlich verschieden, was auch die Analyse bestätigt.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther. Aus verdünntem Alkohol, Eisessig, Azeton oder Pyridin erhält man ihn in langgestreckten Blättern bis zackigen Spießen. Er löst sich leicht schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit hellgelber Farbe.

4·028 mg Substanz gaben 11·34 mg CO<sub>2</sub> und 1·77 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 76·92, H 4·68%.

Gef.: C 76·78, H 4·92%.

*2, 4, 6-Tribrom-5-oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol* C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

0·1 g 5-Oxy-1, 3-dibenzoyl-benzol wird in 10 cm<sup>3</sup> kaltem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0·16 g Brom in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde in Wasser gegossen, die entstandene Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Nadelbüschel schmelzen bei 216°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther. Aus wenig heißem Tetrachlorkohlenstoff sowie aus verdünntem Azeton und Alkohol erhält man sie in flachen Nadeln. In Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig und Pyridin löst sie sich leicht. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid goldgelb. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sehr leicht mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz von etwas Salpetersäure orange wird. Ammoniak sowie zweiprozentige wässrige Lauge lösen mit schwach gelber Farbe.

5·286 mg Substanz gaben 8·63 mg CO<sub>2</sub> und 1·06 mg H<sub>2</sub>O

4·250 „ „ „ 4·47 „ AgBr.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C 44·54, H 2·06, Br 44·49%.

Gef.: C 44·53, H 2·24, Br 44·76%.

*Oxydation des 5-Oxy-1,3-dibenzoyl-benzols mit Kaliumpersulfat.*

Um praktische Erfahrungen in Oxydationen mit alkalischer Kaliumpersulfatlösung zu sammeln, wurde zunächst o-Kresotinsäure zur 2,5-Dioxy-3-methyl-benzoessäure oxydiert: 3 g o-Kresotinsäure wurden in 150 cm<sup>3</sup> 3%iger kalter Natronlauge gelöst. In diese farblose Lösung wurden dann allmählich 5·4 g Kaliumpersulfat im Laufe von 24 Stunden zugegeben. Die Lösung färbt sich alsbald dunkelrot. Die Lösung wird 24 Stunden stehen gelassen. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und läßt am siedenden Wasserbad durch ungefähr zwei Stunden stehen. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert. Er besteht aus unreiner Kresotinsäure. Das Filtrat gibt bei starkem Einengen am Wasserbad ungefähr 1·2 g braungefärbter, kristallinischer Massen. Durch Lösen in einigen Kubikzentimetern Äther, Filtrieren und Abdunsten des Filtrates wird die 2,5-Dioxy-3-methyl-benzoessäure in gelblichgrauen, halbkugeligen Drusen erhalten, die bei 215° zu einer dunklen, Gas entwickelnden Schmelze zusammenfließen.

0·6 g dieser 2,5-Dioxy-3-methyl-benzoessäure wurden in 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid durch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine sirupöse Flüssigkeit abscheidet, die nach einigen Tagen Stehens kristallinisch erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schwach gelbliche, bis 1 cm lange Prismen, die nach kurzem Sintern bei 150° klar und wasserhell schmelzen. Es handelt sich dabei um das bisher unbekannte Diazetat der 2,5-Dioxy-3-methyl-benzoessäure.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol und Azeton kommt sie kristallisiert heraus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit sehr schwach gelblicher Farbe, die beim Erwärmen in intensives Grün umschlägt.

4·201 mg Substanz gaben 8·82 mg CO<sub>2</sub> und 1·83 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>; C 57·12, H 4·80 %.

Gef.: C 57·26, H 4·87 %.

Nach diesen so gewonnenen Erfahrungen wurden nunmehr 0·15 g 5-Oxy-1,3-dibenzoyl-benzol in 12 cm<sup>3</sup> 3%iger Natronlauge kalt gelöst und dazu bei 40° allmählich im Laufe von fünf Stunden 0·5 g Kaliumpersulfat hinzugegeben. Die Lösung wird dabei röter, trübt sich ein wenig und beginnt deutlich nach Benzaldehyd zu riechen. Nach nochmaligem Zusatz von 0·5 g Kaliumpersulfat in weiteren vier Stunden haben sich aus der trübroten Lösung kleine Mengen rötlichbrauner Flocken abgesetzt, die nach dem Filtrieren und Trocknen bei 80° bei ungefähr 160° etwas sintern und bei 164° schmelzen. Es ist dies der Schmelzpunkt des 2,6-Dibenzoyl-chinons (siehe bei diesem). Tatsächlich zeigte eine Mischung des hier entstandenen Körpers mit 2,6-Dibenzoyl-chinon aus DOEBNER<sup>5</sup>

Produkt keinerlei Schmelzpunktserniedrigung. Die geringen zur Verfügung stehenden Mengen an dem Ausgangsmaterial, dem 5-Oxy-1,3-dibenzoyl-benzol, sowie die schlechten Ausbeuten an Chinon, die nur für wenige Schmelzpunkte genügten, hinderten uns daran, die Substanz nach entsprechender Reinigung zur Analyse zu bringen. Bemerkt sei, daß auch die Variation der Versuchsbedingungen nicht bessere Ausbeuten lieferte. Auch die übliche Verarbeitung der alkalischen Lösung gab kein brauchbares Resultat.

Die eben genannten Versuche haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Dibenzoyl-hydrochinon DOEBNER<sup>s</sup> 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon ist, obwohl die Richtigkeit dieser Anschauung leider nicht durch die Analyse geprüft werden konnte.

*4-Methoxy-6-benzoyl-1,2-diphenyl-kumaron*  $C_{28}H_{20}O_3$

(Formel XXVII).

8.8 g 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon und 8.8 g Benzoin werden vorsichtig zusammengeschmolzen und nach dem Abkühlen mit 40 g 73 % iger Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wird alsdann in einem Graphitbade 20 Minuten auf 150—170° (Thermometer im Graphit) erhitzt, wobei öfters umgeschwenkt wird. Die tiefrote, dünnflüssige Masse, die etwas nach Benzaldehyd riecht, wird nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, das größtenteils am Boden des Kölbchens sitzt.

I. Durch vorsichtiges Dekantieren und Nachwaschen mit Wasser wird die Schwefelsäure möglichst entfernt. Der Rückstand wird mit 5 % iger wässriger Natronlauge am siedenden Wasserbad erschöpfend behandelt und heiß abfiltriert. Diese alkalische Lösung wird auf 2-Oxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenon (siehe unten) verarbeitet. Das in Lauge Ungelöste wird mit siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten kommen lange glänzende Nadeln, gemengt mit kompakten, kleinen, dreidimensional entwickelten Kristallen heraus. Durch Auslesen einer kleinen Menge der Kristalle unter der Lupe ließ sich leicht zeigen, daß es sich hier um ein Gemisch zweier verschieden hoch schmelzender Substanzen handelt, das sich nicht durch Alkohol oder Eisessig, wohl aber durch wenig kalten Äther in seine Komponenten trennen ließ. In Lösung gingen dabei die langen Nadeln. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man schneeweiße feinste Nadelchen, die bei 135° sinterten und bei 155°

klar schmolzen. Das in Äther Ungelöste ist unreiner Desylkörper und wurde weiterverarbeitet.

II. Ein reineres Produkt als das unter I. angegebene Verfahren liefert folgende, später benützte Aufarbeitungsweise: Man äthert die Mischung aus, trennt im Scheidetrichter und schüttelt die ätherische Schichte erschöpfend (mindestens dreimal) mit verdünnter Lauge aus, wobei der erste Laugenextrakt tief dunkelrot ist, die folgenden nur hell rotgelb. Diese Laugenlösungen dienen zur Darstellung der Desylverbindung (siehe unten). Die ätherische Lösung wird abgedunstet. Das zurückbleibende, von braunen Harzen verunreinigte Gewirr von lichterem Nadeln wurde bei etwas unter  $0^{\circ}$  liegenden Wintertemperaturen mit wenig Alkohol über Nacht stehengelassen. In Lösung gehen hauptsächlich die braunen Harze, die so entfernt werden. Dieses Auswaschen mit wenig Alkohol wird noch zweimal wiederholt. Es hinterbleibt eine kleine Menge (ungefähr 1.5 g, d. s. mit Rücksicht auf das zurückgewonnene Ausgangsmaterial 27% der Theorie) eines hellgelben Rückstandes, der mit sehr wenig Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird. Die langen farblosen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt  $155^{\circ}$ , nachdem bei ungefähr  $151^{\circ}$  schwache Sinterung eingetreten war.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, in der Hitze leicht löslich in siedendem Alkohol. In den übrigen Lösungsmitteln löst sie sich schon kalt leicht. Aus verdünntem Azeton, Eisessig und Pyridin kommt sie in Nadelchen heraus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Hellgelb übergeht.

3.841 mg Substanz gaben 11.70 mg  $\text{CO}_2$  und 1.65 mg  $\text{H}_2\text{O}$

4.336 „ „ „ 2.45 „ AgJ.

Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : C 83.14, H 4.99,  $\text{OCH}_3$  7.68%.

Gef.: C 83.08, H 4.81,  $\text{OCH}_3$  7.46%.

*2-Oxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenon*  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ,  
 ms-[3-Oxy-6-methoxy-4- (oder 2-) benzoyl-phenyl]-desoxybenzoin  
 (Formel XXVIII).

Die bei der Darstellung des 4-Methoxy-6-benzoyl-1, 2-diphenylkumarons (siehe oben) nach Methode I oder II anfallenden, laugenlöslichen Körper werden aus ihren alkalischen Lösungen, eventuell nach Vertreiben gelösten Äthers und Filtrieren, durch Kohlendioxyd ausgefällt. Der abfiltrierte, mit Wasser gewaschene Niederschlag wird mit  $15 \text{ cm}^3$  Alkohol verrieben und über Nacht stehengelassen. Es geht dabei etwas Substanz mit rötlicher Farbe in Lösung. Der pul-

verige Rückstand wurde mit ungefähr 20  $cm^3$  Alkohol zum Sieden erhitzt und heiß durch ein Faltenfilter filtriert. Aus dem Filtrate kommen 5·7  $g$  goldgelber Blätter vom Schmelzpunkt 86—89° heraus. Es ist dies rückgewonnenes 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon. Die am Faltenfilter zurückbleibende weiße Substanz wird mit Wasser vom Filter gespritzt, abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0·6  $g$  an reinem Desylkörper, d. s. mit Rücksicht auf das wiedergewonnene Ausgangsmaterial ungefähr 10·5 % der Theorie. Die fast farblosen Kristalle beginnen, ohne zu schmelzen, bei etwa 217° grün zu werden, sie werden dann allmählich dunkler grün und fließen bei 232° zu einer grünschwarzen Schmelze zusammen.

In Petroläther, Äther und Tetrachlorkohlenstoff ist der Körper unlöslich. Er löst sich nur sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, schwer auch in Benzol. Siedender Alkohol löst ihn ziemlich, ein Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid färbt diese Lösung goldgelb. Aus Eisessig erhält man kleine, dreidimensional entwickelte Kristalle, aus verdünntem Alkohol bäumchenförmig angeordnete Spieße, aus verdünntem Pyridin besonders charakteristische, dreiseitige Täfelchen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grüner Farbe. In dickeren Schichten erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte dunkelrot. Auf Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Lösung in Schwefelsäure rot. Wässrige Natronlauge löst die reinen Kristalle beim Kochen nur sehr langsam mit hellgelber Farbe auf. Alkoholische Lauge löst rasch bei Zimmertemperatur, auf Wasserzusatz bleibt der Körper in Lösung. Kohlendioxyd fällt aus einer solchen warmen Lösung kurze, kreuzweise gestellte, farblose Nadelchen. Ammoniak löst nur wenig.

4·956  $mg$  Substanz gaben 14·41  $mg$   $CO_2$  und 2·29  $mg$   $H_2O$

4·280 " " " 12·44 " " " 2·00 " "

3·682 " " " 2·20 " AgJ

4·445 " " " 2·53 " " .

Ber. für  $C_{28}H_{22}O_4$ : C 79·59, H 5·25,  $OCH_3$  7·35 %.

Gef.: C 79·30, 79·27; H 5·17, 5·23;  $OCH_3$  7·89, 7·52 %.

*2-Azetoxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenon*  $C_{30}H_{24}O_6$ ,  
ms-[3-Azetoxy-6-methoxy-4- (oder 2-) benzoyl-phenyl]-desoxy-benzoin,  
Azetat des vorigen.

0·08  $g$  2-Oxy-5-methoxy-4- (oder 6-) desyl-benzophenon werden mit 5  $cm^3$  Essigsäureanhydrid durch zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmelzen die farblosen Kristalle nach kurzer Sinterung bei 168° zu einer klaren Schmelze.

Der Körper löst sich nicht in Petroläther, sonst aber in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol, Eisessig, Azeton und Pyridin erhält man ihn bei vorsichtigem Wasserzusatz in Blättchen von

rhombischem oder sechseckigem Umriss. In kalter konzentrierter Schwefelsäure zerfließt der Körper im ersten Augenblicke mit braunroter Farbe und löst sich hierauf mit intensiv dunkelgrüner Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Braunrot umschlägt. Methylalkoholische Lauge löst schon bei Zimmertemperatur allmählich mit hellgelber Farbe.

4·347 mg Substanz gaben 12·32 mg CO<sub>2</sub> und 1·94 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>: C 77·55, H 5·21 %.

Gef.: C 77·29, H 4·99 %.

Versuche, durch oxydativen Abbau mittels Chromsäureanhydrid die Stellung der Desylgruppe im Moleküle festzustellen, waren leider erfolglos.

*2-Benzoyloxy-5-methoxy-1, 3-dibenzoyl-benzol* C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>

(Formel XXIX).

1·12 g 4-Methoxy-6-benzoyl-1, 2-diphenyl-kumaron werden in 25 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und mit 1·12 g Chromsäureanhydrid zwei Stunden am eingeschliffenen Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen. Durch zweimaliges Lösen in Eisessig und vorsichtiges Fällen mit Wasser erhält man farblose, rechtwinklige Tafeln mit sargdeckelförmiger Abschrägung, manchmal auch sechsseitige Säulen mit Pyramidenaufsätzen an beiden Enden, die bei 121° klar und farblos schmelzen. Ausbeute 0·9 g (ungefähr 75 % der Theorie).

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, dagegen leicht löslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Azeton, Eisessig, Alkohol und Pyridin erhält man rechtwinklige Täfelchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Substanz rot und geht alsbald mit orange Farbe in Lösung. Auf Zusatz von etwas Salpetersäure verblaßt letztere zu schwachem Gelb.

5·413 mg Substanz gaben 15·30 mg CO<sub>2</sub> und 2·23 mg H<sub>2</sub>O

5·525 „ „ „ 3·04 „ AgJ.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>: C 77·04, H 4·62, OCH<sub>3</sub> 7·11 %.

Gef.: C 77·23, H 4·62, OCH<sub>3</sub> 7·27 %.

*2-Oxy-5-methoxy-1, 3-dibenzoyl-benzol* C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>

(Formel XII).

0·2 g des auf vorstehendem, oxydativem Wege erhaltenen 2-Benzoyloxy-5-methoxy-1, 3-dibenzoyl-benzols wurden in 4 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0·2 g Natriumhydroxyd in 2 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Der im ersten Augenblicke ausfallende lichte Niederschlag löst sich sofort unter intensiver Rot-

färbung der Flüssigkeit. Nach halbstündigem Stehen am schwach siedenden Wasserbad wurde mit Wasser versetzt, die gelbrote, etwas getrübe Flüssigkeit klar filtriert und mit Kohlendioxyd gesättigt. Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $101^{\circ}$ , die sich aus verdünntem Alkohol leicht umkristallisieren lassen.

3·104 mg Substanz gaben 8·67 mg  $\text{CO}_2$  und 1·36 mg  $\text{H}_2\text{O}$

5·476 „ „ „ 15·19 „ „ „ 2·34 „ „

3·752 „ „ „ 2·53 „ AgJ.

Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : C 75·87, H 4·86,  $\text{OCH}_3$  9·34%.

Gef.: C 76·18, 75·65; H 4·90, 4·78;  $\text{OCH}_3$  8·91%.

Mischungen dieser Substanz mit dem durch Halbmethylierung aus dem Dibenzoylhydrochinon von DOEBNER erhaltenen Dibenzoylhydrochinonmonomethyläther zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch die Lösungseigenschaften usw. waren dieselben.

0·02 g des eben beschriebenen, auf dem Abbauewege erhaltenen Dibenzoylhydrochinonmonomethyläthers wurden in 2  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid kalt gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die erst gelbe Lösung entfärbt sich dabei augenblicklich. Nach dem Stehen über Nacht wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene 2-Azetoxy-5-methoxy-1,3-dibenzoyl-benzol aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum bei  $50^{\circ}$  bei  $105^{\circ}$  klar und farblos.

Diese Substanz zeigte sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt sowie durch ihre Eigenschaften als identisch mit dem eingangs beschriebenen Azetate des DOEBNER<sup>SCHEN</sup> Dibenzoylhydrochinonmonomethyläthers.