

# Über die Kondensation von Benzoin und Thymohydrochinon

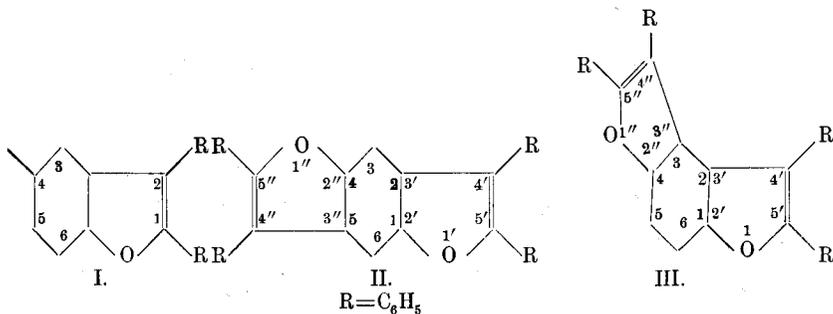
Von

O. DISCHENDORFER und A. VERDINO

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben und aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Graz

(Eingegangen am 10. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 3. 1936)

Im Jahre 1899 haben F. R. JAPP und A. N. MELDRUM<sup>1</sup> erstmals gefunden, daß sich ein-, zwei- und dreiwertige Phenole, wie Thymol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin und Phloroglucin durch 73%ige Schwefelsäure mit Benzoin in verschiedener Weise kondensieren lassen. Insbesondere die aus Benzoin und Resorcin, Hydrochinon oder Thymol entstehenden Körper haben dann in den letzten Jahren O. DISCHENDORFER<sup>2</sup> und O. DISCHENDORFER und A. VERDINO<sup>3</sup> eingehend untersucht und strukturell aufgeklärt. Das aus Analogiegründen hier besonders interessierende Hydrochinon gab bei der Kondensation mit einem Molekül Benzoin 4-Oxy-1.2-diphenyl-cumaron (I), bei der Kondensation mit zwei Molekülen Benzoin aber zwei verschiedene Körper, die als lineares (II) und anguläres (III) „Parabenzotetraphenyldifurfuran“ (4'.5'.4''.5''-Tetraphenyl-[difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol] und



<sup>1</sup> J. chem. Soc. London 75 (1899) 1035.

<sup>2</sup> Mh. Chem. 62 (1933) 263 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 69; Mh. Chem. 66 (1935) 201 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 333.

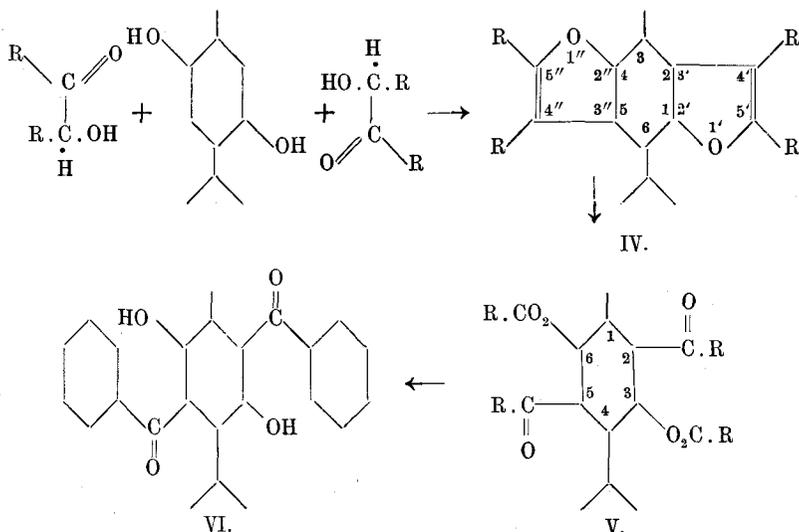
<sup>3</sup> Mh. Chem. 68 (1936) 10.

4'.5'.4''.5''-Tetraphenyl-[difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.3-benzol]) bezeichnet wurden.

Diese Substanzen gaben bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid die Benzoate des 2-Benzoyl-hydrochinons bzw. des 2.5- und des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons, die leicht zu den entsprechenden kernbenzoylierten Hydrochinonen verseift werden konnten. Die Richtigkeit der Schlüsse wurde dabei durch eine Reihe von Hilfsreaktionen bestätigt.

In ähnlicher Weise haben wir nun die Kondensation des Benzoin's mit Thymohydrochinon studiert. Letzteres ließ sich nach C. LIEBERMANN und M. ILINSKY<sup>4</sup> bzw. nach E. KREMERS und N. WAKEMAN<sup>5</sup> aus Thymol über das p-Nitroso-thymol, das p-Aminothymol und das Thymochinon leicht in reinem Zustande und in guter Ausbeute erhalten.

Die Kondensation von Thymohydrochinon mit zwei Molekülen Benzoin gab in einer Ausbeute von ungefähr 82% der Theorie das erwartete 3-Methyl-6-isopropyl-4'.5'.4''.5''-tetraphenyl-[difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol] C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (IV) vom Schmp. 261—262°, das in farblosen Nadeln kristallisiert und im folgenden der Kürze halber als Körper IV bezeichnet werden soll. Nach seiner Entstehungsweise kann das Molekül nur lineare Anellierung des Benzolringes und der Furanringe aufweisen und ist so strukturell eindeutig bestimmt.

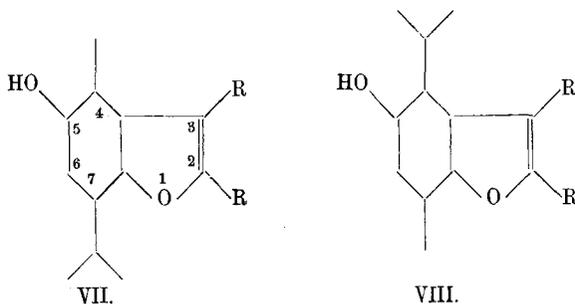


<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 18 (1885) 3196.

<sup>5</sup> Pharm. Review 26, 329; Chem. Zbl. (1910) 1, 25.

Die Oxydation von IV mit Chromsäureanhydrid führt zum farblosen 3.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol  $C_{38}H_{30}O_6$  (V) vom Schmp.  $235^{\circ}$ , das bei seiner Verseifung das gelb gefärbte 3.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol  $C_{24}H_{22}O_4$  (VI) vom Schmp.  $205^{\circ}$  gibt. Letzteres läßt sich durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in sein Diacetylderivat, das 3.6-Diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol vom Schmp.  $142^{\circ}$  überführen.

Bei der Kondensation von Thymohydrochinon mit Benzoin waren neben Körper IV harzartige, alkalilösliche Produkte entstanden. Sie haben sich zweifellos durch die Kondensation des ersteren mit nur einem Moleküle Benzoin gebildet. Die Theorie läßt entsprechend der Asymmetrie des Thymohydrochinonmoleküles die Entstehung zweier derartiger Körper, nämlich von 5-Oxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron (VII) und von 5-Oxy-7-methyl-4-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron (VIII) erwarten.



Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich voneinander nur durch die Stellungen der Methyl- und Isopropylgruppen, die vertauscht erscheinen. Sie sind in ihren Löslichkeiten offenbar einander so ähnlich, daß es wohl aus diesem Grunde nicht gelang, sie aus ihrem Gemische zu isolieren.

### Experimenteller Teil.

3-Methyl-6-isopropyl-4'.5'.4''.5''-tetraphenyl-(difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol),  $C_{38}H_{30}O_2$  (Formel IV).

20 g Benzoin und 13 g Thymohydrochinon werden fein gepulvert, gemischt und in einem Erlenmeyerkölbchen durch 15 Minuten mit 80 g 73% iger Schwefelsäure am Drahtnetze auf  $150^{\circ}$  erhitzt, wobei häufig umgeschüttelt wird. Die gelbbraune Schmelze wird in lauwarmem Zustande mit Wasser versetzt. Nach dem

Erkalten wird die hellrote, wässrige Schichte durch ein Faltenfilter abgegossen. Der Rückstand wird noch mehrmals in gleicher Weise behandelt und sodann in  $50\text{ cm}^3$  siedendem Alkohol erhitzt. Es scheiden sich aus der dunklen Lösung feine, weiße Substanzteilchen aus, die sich beim Abkühlen vermehren. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Aus einem Gemisch gleicher Volumteile Alkohol und Benzol erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren  $1.99\text{ g}$  ( $8.15\%$  der Theorie) an analysenreiner Substanz. Die schneeweißen Stäbchen schmelzen bei  $261^\circ$  klar und hellbraun. In den Mutterlaugen befinden sich neben den nicht isolierten Kondensationsprodukten des Thymohydrochinons mit einem Moleküle Benzoin (siehe allgemeiner Teil) beträchtliche Mengen von Thymochinon.

Zur Analyse wurde die Substanz drei Stunden im Vakuum bei  $110^\circ$  getrocknet.

$3.469\text{ mg}$  Sbst.:  $11.21\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $1.85\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Ber. C  $87.99$ , H  $5.83$ .

Gef. „  $88.13$ , „  $5.97$ .

Der Körper löst sich leicht in kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin, wenig in Petroläther. Beim Abdunsten der Lösungen bleiben feine Nadelchen zurück. Aus siedendem Alkohol, Eisessig oder aus wenig Aceton erhält man beim Abkühlen ebenfalls farblose Nadelchen. In allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff fluoresziert die Substanz kräftig blaviolett. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich, sie löst sich aber sofort auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure mit tiefblauer Farbe, die alsbald in ein helles schwaches Rot übergeht. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle außerordentlich kräftig hellblau.

### 3.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoylbenzol, $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (Formel V).

$1.5\text{ g}$  des Körpers IV (siehe oben) werden in  $75\text{ cm}^3$  Benzol gelöst, mit einer nicht zu heißen Lösung von  $3\text{ g}$  Chromsäureanhydrid in  $75\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid versetzt und eine Stunde am Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Aus der alsbald grün werdenden Lösung scheidet sich ein grüner Niederschlag ab. Das Benzol und ein Teil des Essigsäureanhydrides wird unter Absaugen der entstehenden Dämpfe am siedenden Wasserbade abgetrieben. Das Rückbleibende wird in der Hitze vorsichtig mit Wasser versetzt und einen halben bis einen ganzen Tag stehen gelassen. Dadurch wird der gelbliche Niederschlag gut absaugbar. Aus wenig siedendem Eisessig erhält man schneeweiße Stäb-

chen, die bei 235° klar schmelzen. Ausbeute 1·08 g (64 % der Theorie).

3·992 mg Subst.: 11·44 mg CO<sub>2</sub>, 1·75 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 78·32, H 5·19.

Gef. „ 78·16, „ 4·91.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther. Er löst sich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und wenig Aceton. Aus Pyridin erhält man auf Wasserzusatz, aus Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol beim Abdunsten des Lösungsmittels Stäbchen. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst er sich langsam mit goldgelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure verbleicht die Farbe zu Hellgelb. Unter dem Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Verbindung nur sehr schwach violett.

### 3.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (Formel VI).

0·46 g 3.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol werden in 30 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol suspendiert, mit einer Lösung von 0·46 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser versetzt und 15 Minuten am siedenden Wasserbade gekocht. Hierbei geht die Substanz mit tieferer Farbe in Lösung. Man setzt hierauf 15 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, kocht noch 5 Minuten, versetzt mit wässriger Schwefeldioxydlösung, bis die Flüssigkeit sich trübt und hellgelb färbt, und füllt mit Wasser bis zu einem Volumen von ungefähr 200 cm<sup>3</sup> auf. Die intensiv gelbe Suspension wird kurze Zeit gerührt, damit sie gröber ausflockt und sich besser absaugen läßt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, vorteilhaft unter Zusatz von etwas wässriger Schwefeldioxydlösung, erhält man hellgelbe, glänzende Kristalle, die bei 190°, offenbar unter teilweiser Dehydrierung zum entsprechenden Chinhydrone oder Chinone, zu sintern beginnen und bei 205° eine tief orange gefärbte Schmelze geben. Ausbeute 0·26 g (79 % der Theorie).

Für die Analyse wurde die Substanz durch zwei Stunden im Vakuum bei 75° getrocknet.

3·626 mg Subst.: 10·20 mg CO<sub>2</sub>, 1·94 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76·97, H 5·93.

Gef. „ 76·72, „ 5·99.

Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht mit hellgelber Farbe. Aus Eisessig und Aceton erhält man auf Wasserzusatz, aus Benzol beim Abdunsten quadratische Platten, aus verdünntem Alkohol und Pyridin kurze Nadelchen. Die alkoholische

Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens wässriger Eisenchloridlösung tiefer gelb, beim Kochen gelbbrot. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn leicht mit tieferer Farbe, die auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

3.6-Diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-  
benzol,  $C_{28}H_{26}O_6$ .

0.1 g 3.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol (VI) werden mit 3  $cm^3$  Essigsäureanhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat erst kurze Zeit unter Umschwenken über freier Flamme und dann durch 2 Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Die erst gelbe Lösung wird rasch farblos. Man versetzt mit heißem Wasser, filtriert nach dem Erkalten und längerem Stehen und erhält nach mehrmaligem Lösen in heißem Methylalkohol oder Pyridin und vorsichtigem Ausspritzen mit Wasser farblose körnige Kristalle, die bei 134° sintern und bei 141° klar und farblos schmelzen.

3.967 mg Subst.: 10.66 mg  $CO_2$ , 2.00 mg  $H_2O$ .

$C_{28}H_{26}O_6$ . Ber. C 73.33, H 5.72.

Gef. „ 73.29, „ 5.64.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus den mit Wasser mischbaren kommt er auf vorsichtigen Wasserzusatz, aus Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff beim Abdunsten in strahlig angeordneten Stäbchen heraus. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit hellgelber Farbe, die rasch in Rot übergeht. Auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure verblaßt die Färbung zu einem schwachen Gelb. Unter der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper nur sehr schwach rötlich.