

Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon.

2. Mitteilung: Über einige Abbauprodukte des lin.- und ang.-Parabenzotetraphenyl-difurfurans.

Von

O. Dischendorfer und **W. Limontschew.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 7. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Die Kondensation von zwei Molekülen Benzoin und einem Molekül Hydrochinon wird derzeit von uns nicht mehr mit 73%iger Schwefelsäure,^{1, 2} sondern durch Erhitzen mit wenig Borsäureanhydrid auf ungefähr 240° durchgeführt. Der Vorteil dieses katalytischen Verfahrens besteht darin, daß die sonst durch die heiße Schwefelsäure stets eintretende teilweise Oxydation des Hydrochinons zu Benzochinon und des Benzoins zu Benzil vermieden wird. Damit wird die Reinigung des entstehenden Gemisches von lin.- und ang.-Parabenzotetraphenyl-difurfuran bedeutend erleichtert.

Ein Problem ist die Trennung und Reindarstellung der beiden Körper. Das schwerer lösliche linear anellierte Parabenzotetraphenyl-difurfuran läßt sich leicht rein darstellen.² Viel schwieriger und verlustreicher ist die Isolierung und Reinigung des leichter löslichen angular anellierten Isomeren aus den benzolischen Mutterlaugen des ersteren, die erstmalig *O. Dischendorfer*¹ gelang.

Wie *R. Pummerer*³ gezeigt hat, kann man in den Fällen, wo die entstandenen Reaktionsprodukte im weiteren Verlaufe der Arbeit oxydiert werden sollen, mit Vorteil gleich das Gemisch derselben oxydieren, dann das Gemisch der gebildeten 2,3- und 2,5-Dibenzoylhydrochinon-dibenzoate verseifen und die erhaltenen freien 2,3- und 2,5-Dibenzoylhydrochinone wiederum in Mischung mit Schwefelsäure behandeln.

¹ 1. Mitteilung: *O. Dischendorfer*, Mh. Chem. **66**, 201 (1935).

² *F. R. Japp* und *Meldrum*, J. chem. Soc. London **75**, 1035 (1899).

³ *R. Pummerer* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1976 (1942).

Das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon verwandelt sich dabei unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran. Dieses ist in wäßriger Lauge unlöslich und kann so leicht von dem unverändert bleibenden 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon getrennt werden.

Dieses Verfahren befriedigt als Trennungsmethode insofern nicht, als das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon nicht als solches erhalten wird. Zudem bringt die Schwefelsäure bei unvorsichtiger Handhabung leicht Bildung von Schmierem mit sich. Wir versuchten daher das durch die Oxydation der Kondensationsprodukte erhaltene Estergemisch mit einer anderen starken und genügend lösenden Säure zu verseifen, wobei unsere Wahl auf 100%ige Ameisensäure fiel. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß sich das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat durch konzentrierte Ameisensäure leicht verseifen läßt, während das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat selbst bei 16stündigem Kochen damit nur spurenweise angegriffen wird. Das entstehende 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon läßt sich auf Grund seiner Löslichkeit in verdünnter kalter wäßriger Lauge vom unlöslichen 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoate trennen. Dadurch ist nun auch das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon leicht zugänglich geworden.

Schmilzt man das lineare Parabenzo tetraphenyl-difurfuran („lin. Kondensationsprodukt“) mit Kaliumhydroxyd, so erhält man neben Benzoesäure das bisher unbekannte 2,5-Dibenzyl-benzochinon-(1,4) (I). Behandelt man das letztere mit Schwefeldioxyd, so wird es zum farblosen 2,5-Dibenzyl-hydrochinon (II) reduziert (Diacetat Schmp. 151°).

Oxydiert man das „lineare“ Kondensationsprodukt in Eisessigsuspension mit der für zwei Sauerstoffatome berechneten Menge Chromsäureanhydrid, so erhält man das 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV). Bei seiner Verseifung gibt letzteres das hellgelbe 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (V). Der Acetylesther von V, das 5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VI), läßt sich auch in einer Operation aus IV durch Umesterung mittels Essigsäureanhydrids bei 240° gewinnen. VI spaltet beim Erhitzen auf 260 bis 275° ein Molekül Wasser ab und liefert unter Ringschluß das hellgelbe 4,4',5'-Triphenyl-(furano-2',3' : 6,7-cumarin) (VII), dessen Lösungen mehr oder minder stark fluoreszieren. Dieser Körper VII läßt sich auch in einem Zuge aus IV oder V mittels Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates bei 220° erhalten.

Oxydiert man den Körper VI mit Chromsäureanhydrid (zwei Sauerstoffatome), so erhält man unter Sprengung des Furanringes das 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII), das beim Erhitzen auf 260 bis 270° oder beim Sieden mit Fullererde in Xylol ein Molekül Wasser abspaltet und in das 6-Benzoyloxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin (IX) übergeht. Erhitzt man IX eine Stunde lang auf 310 bis 320°, so erhält man eine Substanz mit dem Schmp. 358°, über deren Konstitution noch keine Aussage gemacht werden kann.

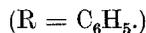
Das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat gibt beim Erhitzen auf 220 bis 260° zwei Moleküle Wasser ab und geht unter doppeltem Ringschluß in das Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5) (X) über. Dieses Dilakton X ließ sich auch auf drei andere Weisen gewinnen. Es entsteht nämlich zweitens aus dem 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon, drittens aus dem 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) und viertens aus dem 2,5-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 220 bis 240°. Bei den beiden letztgenannten Umsetzungen geht der Laktoneinringbildung eine Umesterung zu den entsprechenden Acetaten voraus.

Das *ang.-Parabeno-tetraphenyl-difurfuran* konnte mit Chromsäureanhydrid zu einem 5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XI) abgebaut werden. Die Verseifung desselben führte zum 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XII). Das Acetylderivat (XIII) des letzteren gibt beim Erhitzen auf 260 bis 285° aus seiner Schmelze Wasserdampf ab und verwandelt sich in das gelbliche 4,4',5'-Triphenyl-(furan-3',2':5,6-cumarin) (XIV).

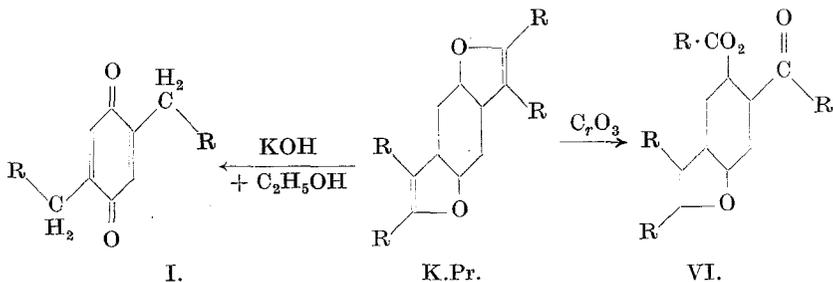
Oxydiert man XIII mit der für zwei Sauerstoffatome pro Molekül erforderlichen Menge an Chromsäureanhydrid, so erhält man unter Aufspaltung des Furanringes den gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons (XV).

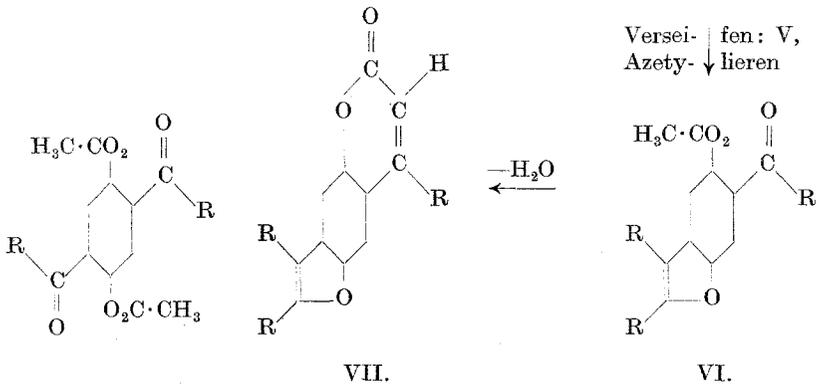
Das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (XVI) gibt beim Erhitzen auf 280 bis 310° zwei Moleküle Wasser ab und bildet das Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (XVII).

Formelübersicht.

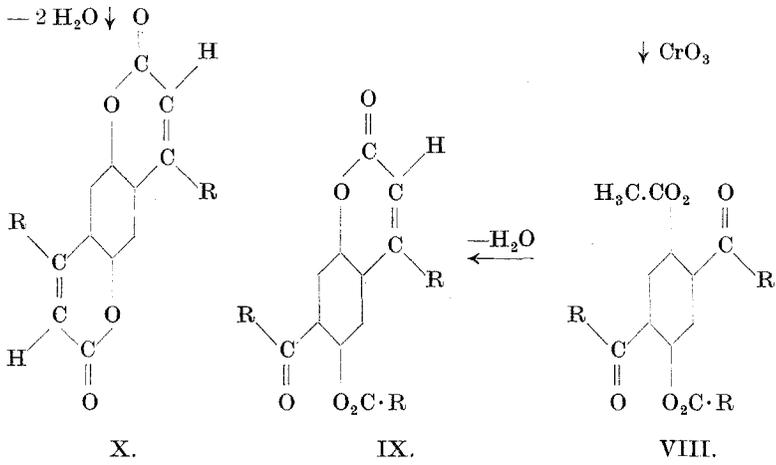


A. *Lin.-Reihe*:



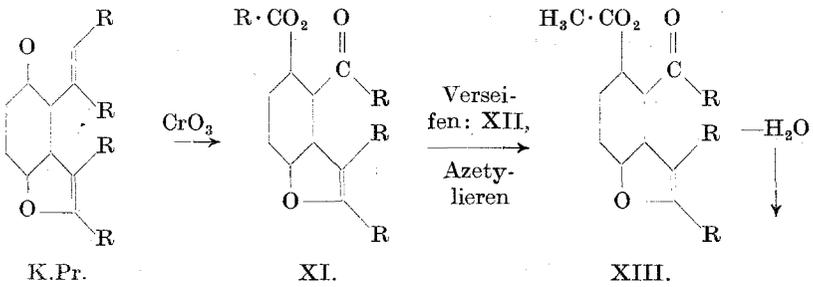


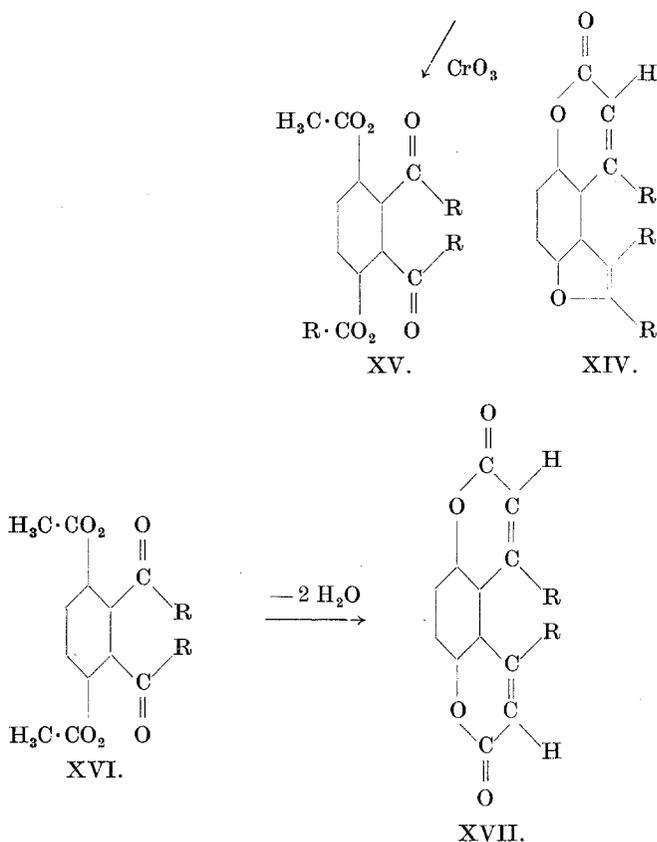
Verseifen: V,
Azetylieren ↓



↓ CrO₃

B. Ang.-Reihe:





Experimenteller Teil.

Lin.- und ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfuran $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_2$. 7 g Hydrochinon, 28 g Benzoin und 2,5 g käufliches Borsäureanhydrid wurden gut gepulvert und in einem offenen Erlenmeyer-Kolben unter Rühren im Laufe von 25 Min. auf 240° erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Es entstand so unter Entweichen von viel Wasserdampf eine in der Wärme zähe, in der Kälte feste Masse, die zur Entfernung der Borsäure mehrfach mit Wasser ausgekocht wurde. Der braune Reaktionskuchen wurde darauf mit je 300 ccm Alkohol zweimal bei Zimmertemperatur und dreimal bei Siedehitze digeriert. Die entstandene Suspension wurde jedesmal abgesaugt. Die Ausbeute an so erhaltenem fast farblosem Gemische der beiden Kondensationsprodukte betrug 13 g (43% d. Th.). Von diesem Gemische entfallen ungefähr 68% auf das lineare Kondensationsprodukt, der Rest auf das anguläre. Das lineare Produkt kristallisiert aus benzolischen Lösungen rascher aus als das anguläre und läßt sich daher häufig schon durch einmaliges Umkristalli-

sieren des Gemisches und Absaugen von der noch lauwarmen Mutterlauge in vorzüglichem Reinheitsgrade gewinnen. Viel schwieriger und verlustreicher ist die Reindarstellung des angular anellierten Isomeren¹ aus den Mutterlauen des ersteren.

Trennung der Oxydationsprodukte des lin.- und ang.-Parabenzotetraphenyl-difurfurans.

Wir haben nun eine neue Methode gefunden, welche zwar nicht die Trennung der beiden Kondensationsprodukte, wohl aber die der Oxydationsprodukte derselben, des 2,3- und 2,5-Dibenzoylhydrochinondibenzoates, gestattet.

Das beim Auskochen mit Alkohol erhaltene Rohgemisch der beiden Kondensationsprodukte wird aus der 20fachen Gewichtsmenge Benzol umkristallisiert und das von der Mutterlauge I abgesaugte Linearprodukt nochmals aus etwas mehr Benzol umkristallisiert (Mutterlauge II). Die vereinigten Mutterlauen I und II werden nach Bedarf noch mit Tierkohle gekocht, das Benzol wird völlig abdestilliert, der feste Rückstand wird zweimal mit Alkohol ausgekocht, heiß abfiltriert und bei 100° getrocknet.

Man suspendiert das Gemisch in einem Kolben mit Steigrohr in der 50fachen Menge siedenden chromsäurebeständigen Eisessigs, dem man in kleinen Portionen im Laufe einer Stunde die für die Oxydation nötige Menge CrO_3 (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff und einem Überschuß von 20%) hinzusetzt. Dies erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man das Oxydationsmittel in den etwas schräg gestellten Kühler so einwirft, daß jeder Kristall desselben an der Innenwand des Kühlrohres hängen bleibt und von dem sich kondensierenden Eisessigdampf allmählich heruntergelöst wird. Die gelbgrüne Lösung wird noch 20 Min. am Drahtnetze gekocht, der Eisessig stark eingeengt und die verbleibende Lösung mit Wasser versetzt. Die ausgefallene weiße kristalline Masse von 2,3- und 2,5-Dibenzoylhydrochinondibenzoat wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Dieses Gemisch wird nunmehr in der 30fachen Menge 100%iger Ameisensäure 16 Stunden am Drahtnetze gekocht. Es geht dabei allmählich mit hellgelber Farbe in Lösung, die gegen Schluß der Operation orangerot wird. Man destilliert den größten Teil der Ameisensäure ab und fällt noch warm mit Wasser. Die ausgeschiedene orangegelbe kristalline Masse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit 8%iger wäßriger NaOH so lange bei Zimmertemperatur digeriert und filtriert, als noch Substanz mit roter Farbe in Lösung geht.

Aus den roten *Filtraten* (Niederschlag s. unten) werden durch Einleiten von CO_2 gelbe Flocken gefällt, die sich als *fast reines 2,5-Dibenzoylhydrochinon* erweisen. Um Spuren von beigemengtem 2,3-Dibenzoyl-

hydrochinon daraus zu entfernen, löst man das Produkt in kalter konz. Schwefelsäure und rührt die tiefrote Lösung in viel kaltes Wasser. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, in kalter 8%iger wäßriger NaOH gelöst, von etwas unlöslichem Diphenylchinofuran³ durch Filtrieren befreit und mit CO₂ gefällt. Das erhaltene Produkt ist völlig reines 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon.

Der in wäßriger Lauge *unlösliche* rötlichgelbe *Anteil* (s. oben) wurde gut mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 176° und erweisen sich dadurch sowie durch den unveränderten Mischschmp. mit auf anderem Wege¹ hergestelltem Produkte als *reines* 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat. Durch Verseifen des letzteren mit alkohol. Kali läßt sich leicht reines 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon gewinnen. *100%ige Ameisensäure verseift also bei 16stündigem Kochen das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat, während das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat fast unangegriffen bleibt.* Verseifungsversuche mit auf anderem Wege¹ dargestelltem reinem 2,3- bzw. 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoate bestätigten diese Ergebnisse.

2,5-Dibenzyl-benzochinon-(1,4) C₂₀H₁₆O₂ (I). 1 g lin.-Parabenzotetraphenyl-difurfuran wurde bei 230° in einem Silbertiegel mit einem Gemenge von 10 g KOH und 2 ccm Alkohol unter Rühren zusammengeschmolzen. Viermal wurde je 5 Min. auf 280 bis 290° erhitzt, wobei nach dem zweimaligen Erhitzen und Abkühlenlassen zur besseren Benetzung ein Zusatz von 2 ccm Alkohol gemacht wurde. Die geschmolzene Masse ist erst gelb, wird aber bald dunkelbraun, schäumt stark und riecht eigenartig. Nach 70 Min. wurde die geschmolzene Masse abgekühlt und in 200 ccm Wasser gelöst. Die wäßrige hellbraune Lösung riecht stark nach Benzaldehyd und ist von einer Haut der in wäßrigem Alkali unlöslichen Substanz bedeckt. Nach dem Einleiten von CO₂ werden die ungelösten grauen Flocken abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 0,3 g. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Ansäuern, Ausäthern und Umkristallisieren aus Wasser Benzoesäure isolieren.

Das Rohprodukt wird mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und bildet dann hellgelbe, stark glänzende, langgestreckte Blätter, die bei 135,5° (korr.) schmelzen. Ausbeute 0,09 g.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83,30, H 5,59. Gef. C 83,35, H 5,69.

Sechseckige hellgelbe Blättchen aus A. oder P. Ä.; leicht lösl. in Ä., CCl₄, CS₂, Aceton, Pyridin, Bzl.; lösl. in k. konz. H₂SO₄ mit rotbrauner, in alkohol. KOH mit roter Farbe.

2,5-Dibenzyl-hydrochinon C₂₀H₁₈O₂ (II).

0,07 g 2,5-Dibenzyl-benzochinon wurden in 60 ccm 50%igem Alkohol gelöst. In diese in einem offenen Kolben befindliche heiße Lösung wurde

SO₂ eingeleitet, wobei der größte Teil des Alkohols verdampfte und die Lösung sich entfärbte. Sie wurde heiß filtriert, beim Abkühlen fielen aus ihr farblose glänzende Blättchen aus, die nach dem Trocknen bei 110° bei 159,5° (korr.) schmelzen.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82,72, H 6,25. Gef. C 82,65, H 6,66.

Sechseckige Blättchen aus verd. A. oder aus CCl₄; sehr wenig lösl. in sd. P. Ä. und CS₂; leicht lösl. in sd. Bzl.; kalt lösl. in Ä., Aceton, A., Chlf., Pyridin; lösl. in warmer konz. H₂SO₄ mit hellgelber, in wäßr. NaOH mit rötlicher Farbe.

2,5-Diacetoxy-1,4-dibenzyl-benzol C₂₄H₂₂O₄ (III).

0,1 g 2,5-Dibenzyl-hydrochinon wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat 1½ Stunden zum Sieden erhitzt und dann in Wasser gegossen. Aus Alkohol erhält man lange farblose Nadeln, die bei 151° (korr.) schmelzen.

C₂₄H₂₂O₄. Ber. C 76,98, H 5,92. Gef. C 76,69, 76,73, H 6,10, 6,08.

Nadeln aus A., P. Ä., Amylalkohol, verd. Aceton, Pyridin od. Eisessig; leicht lösl. in CS₂, Chlf., Ä., Bzl. u. Essigester; unlösl. in k. konz. H₂SO₄. Unter der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper hellblau.

5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron C₃₄H₂₂O₄ (IV). 1 g lin.-Parabenzotetraphenyl-difurfuran wird in 100 ccm chromsäurebeständigem siedendem Eisessig suspendiert und im Laufe von 50 Min. in kleinen Portionen mit 0,32 g CrO₃ versetzt. Nach weiterem viertelstündigem Sieden wird die nunmehr völlig klare Lösung in 500 ccm heißes Wasser gegossen. Das hellgelbe Produkt ist zunächst klebrig, wird aber beim Abkühlen fest. Aus wenig Eisessig oder Alkohol erhält man fast farblose Nadelchen vom Schmp. 176° (korr.). Ausbeute 1,0 g (zirka 93% d. Th.).

C₃₄H₂₂O₄. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,28, 82,54, H 4,54, 4,43.

Farblose Nadelchen aus wenig Essigsäureanh. sowie aus verd. Aceton od. Pyridin; wenig lösl. in Ä. u. CS₂; leicht lösl. in k. Pyridin, Essigester, Bzl., Chlf. u. Aceton; unlösl. in k. konz. H₂SO₄.

5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron C₂₇H₁₈O₃ (V).

1 g rohes 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV) wird mit 50 ccm Alkohol und 0,25 g KOH eine Stunde gekocht. Die rötlichgelbe Lösung wird auf ungefähr 10 ccm eingeengt und mit Wasser versetzt. Die hellgelbe Substanz wird abfiltriert und gewaschen. (Im Filtrate bleibt eine kleine Menge 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit roter Farbe gelöst.) Aus wenig Eisessig werden hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 188° (korr.) erhalten.

C₂₇H₁₈O₃. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 82,55, H 4,35.

Nadelbüschel aus P. Ä., Amylalkohol, Eisessig, verd. Aceton od. Pyridin, sechseckige tiefgelbe Tafeln aus Essigester; leicht lösl. in k. CS₂, Chlf. u.

Bzl., zieml. leicht in Ä.; unlösl. in k. konz. H_2SO_4 ; teilweise lösl. in k. alkohol. NaOH mit tiefgelber Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ braun.

5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{20}O_4$ (VI).

A. Durch Acetylierung: 0,5 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (V) werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die aus Alkohol erhältlichen langen farblosen Nadeln schmelzen bei $176,5^\circ$ (korr.) und entwickeln beim Erhitzen auf ungefähr 260 bis 270° lebhaft Wasserdampf (Bildung eines o-Pyronringes, siehe unten).

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,53, H 4,66. Gef. C 80,20, H 4,74.

Nadeln aus Eisessig, Amylalkohol, Essigsäureanh., verd. Aceton od. Pyridin; sehr leicht lösl. in k. CS_2 , Chlf., Bzl., Essigester; unlösl. in k. konz. H_2SO_4 .

B. Durch Umesterung: 0,2 g 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV) wurden in einem Einschlußrohr mit 0,4 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 240° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde der hellbraune Niederschlag im Vakuum von 0,5 mm bei 220° destilliert. Die aus Alkohol erhältlichen Nadeln erwiesen sich durch ihren Schmp. sowie den Mischschmp. mit nach A hergestellter Substanz als 5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron.

4,4',5'-Triphenyl-(furano-2',3':6,7-cumarin) $C_{25}H_{18}O_3$ (VII). A. 0,5 g Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in einem Proberöhrchen in einem Luftbade eine Stunde auf 260 bis 275° erhitzt. Die aus wenig Essigsäureanhydrid erhältlichen rötlichbraunen Kristallkonglomerate wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 230 bis 240° sublimiert. Die aus Eisessig oder Alkohol erhaltenen hellgelben Stäbchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei 236° (korr.). Die Lösungen fluoreszieren stark blaugrün.

$C_{25}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 83,86, H 4,38.

Nädelchen auch aus Essigsäureanhydrid, Amylalkohol od. Bzn.; sehr leicht lösl. in CS_2 , Bzl., Essigester, Pyridin; wenig lösl. in k. konz. H_2SO_4 ; im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark mit grün-gelber Farbe.

B. 0,1 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (V) wurde mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 g Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohr 2 Stunden auf 220° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde mit Wasser ausgekocht und im Vakuum von 0,3 mm bei ungefähr 230° sublimiert. Aus Eisessig erhält man auch hier die bereits unter A beschriebenen hellgelben Stäbchen von VII.

C. 0,1 g 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV) wurden wie unter B zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Es entstand auch hier nach vorhergehender Umesterung zum Acetate unter Wasserabspaltung der Körper VII.

2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{20}O_6$ (VIII). 0,5 g 5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VI) wurden in 30 ccm

oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und portionenweise mit 0,18 g CrO_3 versetzt. Die grüne Lösung wurde stark eingengt und in der Wärme mit Wasser gefällt. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man farblose langgestreckte Täfelchen vom Schmp. $140,5^\circ$ (korr.). Die Schmelze des Körpers entwickelt beim Erhitzen ab 220° Gas (Bildung eines Laktoringes).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 74,69, H 4,68.

Kristalle auch aus viel Bzn.; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsmitteln; lösl. in konz. H_2SO_4 mit roter, in alkohol. NaOH mit bläulich-roter Farbe.

6-Benzoyloxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (IX). A. 0,2 g 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) wurden durch eine Stunde auf 260 bis 270° erhitzt, wobei lebhaftere Wasserdampfentwicklung eintrat. Die erstarrte braune Masse wurde mit heißem Alkohol digeriert, abgesaugt und bei einem Drucke von 0,6 mm und einer Temperatur von 190 bis 200° sublimiert. Aus Amylalkohol erhält man farblose, schräg abgeschnittene kurze Prismen, die, bei 150° getrocknet, bei $217,5^\circ$ schmelzen.

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 78,02, H 4,06. Gef. C 78,01, H 4,37.

Kristalle aus Eisessig, Essigsäureanh., Bzl. oder verd. Aceton; wenig lösl. in Ä., P. Ä., CCl_4 , CS_2 , etwas in A.; allmählich lösl. in alkohol. KOH mit roter Farbe, unlösl. in k. konz. H_2SO_4 .

B. Die Bildung von IX konnte auch bei 12stündigem Sieden von 0,1 g VIII mit 30 ccm Xylol und 0,3 g bei 250° getrockneter Fullererde beobachtet werden. Die filtrierte Lösung wurde auf 5 ccm eingengt und mit 20 ccm Alkohol versetzt; die ausgefallene kristalline Substanz wurde aus Amylalkohol umkristallisiert und erwies sich als identisch mit dem nach A erhaltenen Körper IX.

Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5) $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (X).

A. 0,2 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat werden 30 Min. auf 220 bis 230° erhitzt, wobei die erst geschmolzene Masse kräftig Gas entwickelt und wieder erstarrt. Dann wird noch eine Stunde auf 260° erhitzt. Die aus Pyridin erhältlichen gelben flachen Nadeln schmelzen nach Dunkelbraunfärbung bei 364° (korr.). Der Körper läßt sich auch durch Sublimation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 240° reinigen.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,79, H 3,98.

Unlösl. in Ä., P. Ä., CCl_4 , Aceton, A.; lösl. in h. Chlf., Bzl., Essigsäureanh., Pyridin u. Nitrobenzol; lösl. in h. alkohol. NaOH mit roter, in konz. warmer H_2SO_4 mit hellgelber Farbe; ultraviolettes Licht bringt die Kristalle zu kräftigem grüngelbem Leuchten.

B. 0,1 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon werden mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Einschlußröhrchen durch 2 Stunden auf 220° erhitzt. Die braune kristalline Masse wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und bei einem Drucke von 0,5 mm und bei 220 bis 240° sublimiert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pyridin erhält man X mit dem Schmp. 364° (korr.).

C. Aus 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) erhält man bei gleicher Behandlung, wie unter B angegeben, ebenfalls X.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 79,03, H 3,99.

D. Auch aus 2,5-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol wird bei gleicher Behandlung und Aufarbeitung, wie unter B und C angegeben, der Körper X erhalten.

5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{34}H_{22}O_4$ (XI). 0,8 g ang.-Parabenzotetraphenyl-difurfuran wurden in 80 ccm siedendem, gegen Oxydation beständigem Eisessig suspendiert. Dazu wurden im Laufe von 40 Min. 0,26 g CrO_3 (berechnet für den Eintritt von 2 Sauerstoffatomen pro Molekül und einen 10%igen Überschuß) eingetragen. Die klare grüne Lösung wurde noch 20 Min. gekocht und in 500 ccm Wasser eingetragen. Die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig erhaltenen Prismenaggregate schmelzen bei $166,5^\circ$ (korr.). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{34}H_{22}O_4$. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,40, H 4,80.

Prismen auch aus Amylalkohol, Stäbchen aus Bzn. (Sdp. 90 bis 120°); die Löslichkeit entspricht der des Isomeren IV, ist aber durchwegs größer.

5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{18}O_3$ (XII).

0,25 g 5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XI) wurden mit 35 ccm Alkohol und 0,25 g KOH eine Stunde zum Sieden erhitzt. In die stark eingeeengte und mit Wasser versetzte goldgelbe Lösung wurde CO_2 eingeleitet. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die blaßgelben rechteckigen Blätter schmelzen nach kurzer Sinterung bei $193,5^\circ$ (korr.).

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 83,31, H 4,68.

Die Löslichkeit des Körpers in organischen Lösungsmitteln ist etwas größer als die des Isomeren V, sonst aber sehr ähnlich.

5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{20}O_4$ (XIII).

0,2 g 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XII) wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol erhält man farblose feine Nadelchen vom Schmp. $121,5^\circ$ (korr.). Die Schmelze des Körpers entwickelt ab 245° Wasserdampf (Bildung eines o-Pyronringes).

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,54, H 4,66. Gef. C 80,60, H 5,05.

Die Substanz ist beträchtlich leichter löslich als ihr Isomeres, das die Benzoylgruppe in 6-Stellung trägt. Sie neigt zur Bildung übersättigter Lösungen; Nadelchen auch aus Bzn., Amylalkohol, verd. Aceton und Pyridin; unlösl. in k. konz. H_2SO_4 .

4,4',5'-Triphenyl-(furan-3',2' : 5,6-cumarin) $C_{29}H_{18}O_3$ (XIV). 0,25 g 5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XIII) wurden durch eine Stunde auf 260 bis 285° erhitzt, wobei lebhaft Gasentwicklung eintrat.

Die braune glasartige Masse wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst, die ausgeschiedenen braunen Kristalle wurden bei einem Drucke von 0,5 mm und einer Temperatur von 180 bis 185° im CO₂-Strome sublimiert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 209° (korr.).

C₂₉H₁₈O₃. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 83,77, H 4,80.

Nadelchen aus Bzn., wenig Eisessig, Essigsäureanh. od. Amylalkohol; sehr leicht lösl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; f. unl. in konz. H₂SO₄, in welcher sich die Kristalle gelb färben.

3-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol C₂₉H₂₀O₆ (XV). 0,1 g 5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XIII) wurde in 5 ccm chromsäurebeständigem siedendem Eisessig gelöst und mit 0,04 g CrO₃ durch ¾ Stunden gekocht. Die eingeeengte Lösung wurde mit Wasser gefällt. Aus wenig Alkohol erhält man farblose Nadelchen in kugeligen Aggregaten, die bei 147° (korr.) schmelzen. Bei ungefähr 260 bis 270° entwickelt die Schmelze lebhaft Gas.

C₂₉H₂₀O₆. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 75,13, H 4,62.

Kristalle aus Amylalkohol, Ligroin, verd. Aceton u. Pyridin; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. org. Lösungsmitteln; lösl. in k. konz. H₂SO₄ mit tief bläulichroter Farbe (Chinofuranbildung); lösl. in k. alkohol. NaOH mit roter Farbe, die beim längeren Stehen verschwindet.

2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat C₂₄H₁₈O₆ (XVI).

1 g 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon wurde in 15 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man farblose Blättchen von rhombischem Umriss, die bei 167° (korr.) schmelzen. Die Schmelze entwickelt bei weiterem Erhitzen auf 270 bis 280° lebhaft Wasserdampf (Bildung von o-Pyroningen).

C₂₄H₁₈O₆. Ber. C 71,62, H 4,51. Gef. C 71,23, H 4,46.

Sehr wenig lösl. in Ä. u. P. Ä.; ziemi. lösl. in CS₂ u. CCl₄; leicht lösl. in sd. A. u. Eisessig, in k. Aceton, Bzl. u. Pyridin; lösl. in k. konz. H₂SO₄ mit intensiv bläulichroter Farbe (Chinofuranbildung) und in alkohol. KOH mit roter Farbe.

Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2.3) C₂₄H₁₄O₄ (XVII)

0,2 g 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (XVI) wurden durch eine Stunde auf 290 bis 310° erhitzt. Bei 260° trat lebhafte Wasserdampfentwicklung ein, worauf die dunkelbraune Schmelze erstarrte. Die Masse wurde zweimal im Vakuum von 0,6 mm bei ungefähr 300° sublimiert und aus Pyridin umkristallisiert. Die hellgelben Nadeln schmelzen konstant bei 354° (korr.) unter geringer Zersetzung.

C₂₄H₁₄O₄. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,75, H 4,06.

Der Körper zeigt fast dieselben Löslichkeiten wie sein Isomeres X. Im ultravioletten Lichte leuchtet er intensiv ockerfarbig.