

Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon.

3. Mitteilung¹: Einige Abkömmlinge des 5-Oxy-6-benzoyl- und des 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons.

Von

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

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

(Eingelangt am 30. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Die beiden als Ausgangskörper benötigten 5-Oxy-6-benzoyl- und 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarone wurden nach *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*¹ aus dem lin. bzw. ang. Parabenzotetraphenyldifurfuran durch die oxydative Aufspaltung je eines Furanringes und die Verseifung der entstandenen Benzoate gewonnen.

Das der „linearen Reihe“ angehörende 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron liefert bei seiner Bromierung unter milden Bedingungen das gelbe 4-Brom-5-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I). Durch die Benzoylierung von I mittels Benzoylchlorid und Pyridin erhält man das farblose 4-Brom-5-benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II), durch die Acetylierung das 4-Brom-5-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (III). III gibt bei der oxydativen Aufspaltung seines Furanringes den einen der beiden theoretisch möglichen gemischten Essigsäure-Benzoessäure-Ester des 3-Brom-2,5-dibenzoylhydrochinons, nämlich das 3-Brom-2-acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoylbenzol (IV). Das 3-Brom-2,5-dibenzoylhydrochinon (V) selbst kann aus IV leicht durch saure Verseifung in Form gelber Täfelchen gewonnen werden. Durch die Acetylierung von V erhält man das farblose 3-Brom-2,5-dibenzoylhydrochinon-diacetat (VI).

Unsere Absicht war es, dem Körper VI durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohre zwei Moleküle Wasser

¹ 2. Mitteilung: Mh. Chem. 80, 58 (1949).

zu entziehen und so das 3-Brom-derivat des von uns bereits beschriebenen Dilaktons der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5)¹ darzustellen. Die Reindarstellung desselben gelang uns aber nicht: anscheinend spielen hier die zu große Beweglichkeit des Bromatoms und die verhältnismäßig hohe Reaktionstemperatur eine Rolle.

Auch das 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (VII) (dargestellt aus dem 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon²) liefert, der gleichen Reaktion unterworfen, nicht das erwartete Dibromderivat des Dilaktons der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5).

Leicht dagegen gelingt die Reindarstellung des hellgelben 8-Brom-4,4',5'-triphenyl-(furano-2',3':6,7-cumarin) (VIII) aus III, wobei bei gleicher Methode nur *ein* Molekül Wasser abzuspalten und mithin nur *ein* Laktonring zu bilden ist.

Die Methylierung des 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons wird wegen der geringen Löslichkeit desselben mit Vorteil in dem höher siedenden Amylalkohol ausgeführt. Das so entstehende farblose 5-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IX) läßt sich durch die oxydative Aufspaltung des Furanringes leicht zum farblosen 2-Methoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (X) abbauen. X wird verseift. Das so erhaltene gelbe 2-Oxy-5-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XI) wird zum 2-Methoxy-5-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XII) acetyliert. Sowohl aus XII wie auch direkt aus XI läßt sich durch Abspaltung eines Moleküls Wasser mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats das hellgelbe 6-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin (XIII) gewinnen. Eigentümlich ist, daß sowohl XII als auch XIII bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 220° teilweise in das Dilakton der Hydrochinondizimtsäure-(2,5) übergehen.

Das der „angulären Reihe“ angehörende 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron läßt sich leicht zum gelben 6-Brom-5-oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XIV) bromieren. Das farblose Acetat (XV) desselben liefert bei der oxydativen Sprengung seines Furanringes das farblose 4-Brom-3-acetoxy-6-benzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol (XVI). XVI läßt sich bei vorsichtiger Verseifung mit alkohol. Kalilauge zum gelben 5-Brom-2,3-dibenzoyl-hydrochinon (XVII) verseifen.

Sowohl XVII als auch XVI gehen bei der Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure sehr rasch unter Umlagerung in das rote 2,5-Diphenyl-3,4-(brom-maleinyl)-furan („Monobrom-2,5-diphenyl-3,4-chinofuran“) (XVIII) über. Letzteres ist bereits von R. Pummerer und Mitarbeitern³ auf anderem Wege, nämlich durch die Bromierung des 2,5-Diphenyl-3,4-chinofurans, dargestellt worden.

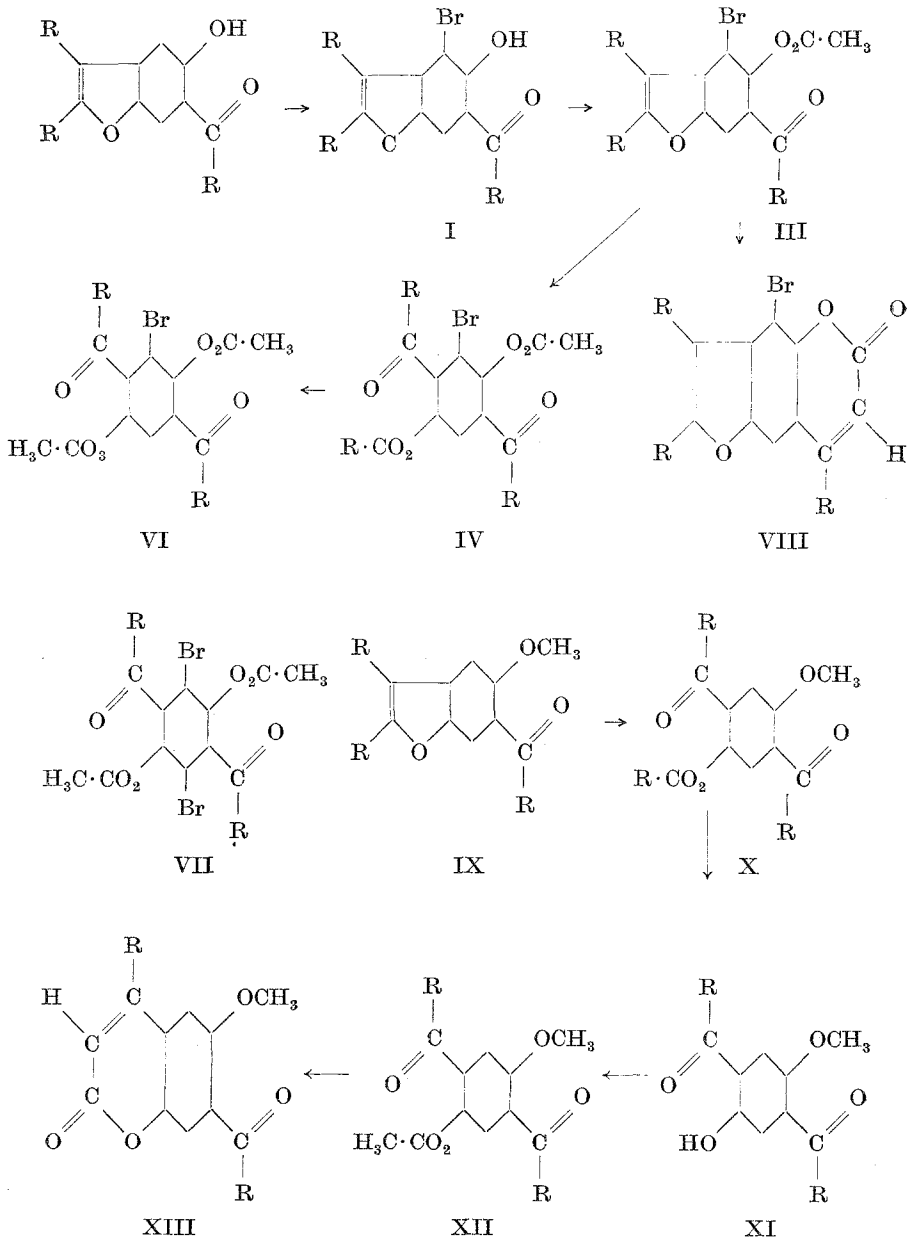
² O. D., Mh. Chem. **66**, 214 (1935).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1987 (1942).

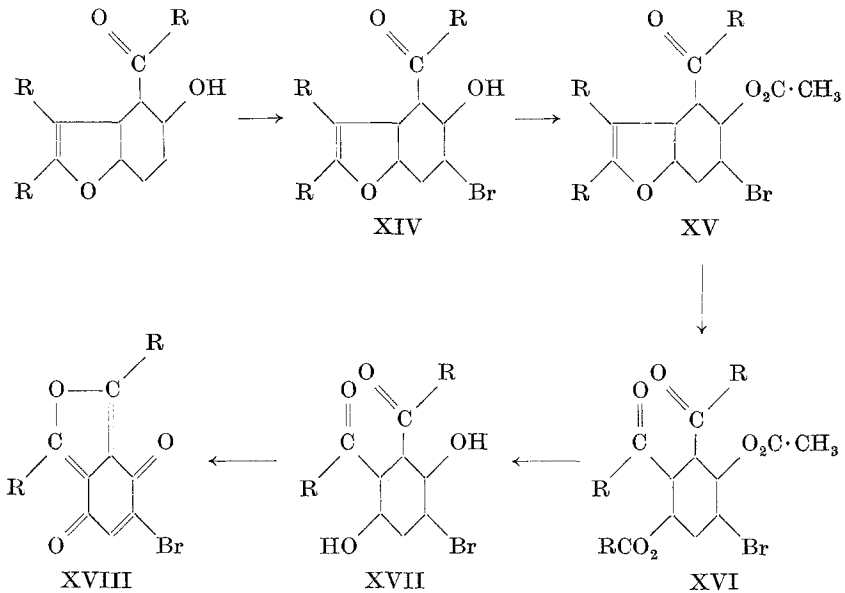
Formelübersicht.

(R = C₆H₅.)

A. Lineare Reihe:



B. Anguläre Reihe:



Experimenteller Teil.

A. Lineare Reihe.

4-Brom-5-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{17}BrO_3$ (I).

0,5 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron werden in 30 ccm CCl_4 gelöst, mit einer Lösung von 0,23 g Brom in 5 ccm CCl_4 versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird mittels eines Luftstromes bei Zimmertemp. abgeblasen. Durch 1maliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol und 2maliges aus Eisessig erhält man goldgelbe Nadelchen, die nach kurzer Sinterung bei $182,5^{o^4}$ schmelzen. Reinausbeute 0,45 g (75% d. Th.).

$C_{27}H_{17}BrO_3$. Ber. C 69,09, H 3,65, Br 17,03. Gef. C 69,50, H 3,73, Br 16,64.

Kristalle auch aus wenig Amylalkohol, aus Ligroin sowie aus verd. C_5H_5N od. Aceton; l. lösl. in CS_2 , $CHCl_3$, Ä. u. C_6H_6 ; l. lösl. in alkohol. NaOH mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in A. wird auf Zusatz von $FeCl_3$ tiefbraun; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, in kleiner Menge auch in wäbr. Lauge, wenn man die Substanz erst durch Auflösen in Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in viel Wasser amorph macht.

4-Brom-5-benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{34}H_{21}BrO_4$ (II).

0,2 g von I werden mit 3 ccm Benzoylchlorid und 3 ccm Pyridin 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die nun farblose Lösung wird mehrmals mit warmem

⁴ Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Wasser digeriert, der Rückstand abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert. Die rechtwinkligen farblosen Tafeln schmelzen bei 149°.

$C_{34}H_{21}BrO_4$. Ber. C 71,21, H 3,69. Gef. C 71,66, H 3,68.

Tafeln auch aus $C_5H_{11}OH$ sowie aus verd. Aceton od. C_5H_5N ; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm., ausgenommen Ligroin; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe.

4-Brom-5-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{19}BrO_4$ (III).

0,2 g von I werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 1 Std. erhitzt. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man rechteckige farblose Täfelchen vom Schmp. 161°.

$C_{29}H_{19}BrO_4$. Ber. C 68,09, H 3,75, Br 15,64. Gef. C 68,04, H 4,39, Br 15,10.

Tafeln auch aus Ligroin, aus wenig $C_5H_{11}OH$ u. aus verd. Aceton; l. lösl. in Ä., CS_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 , C_5H_5N u. Essigester; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe.

3-Brom-2-acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{19}BrO_6$ (IV).

0,4 g von III werden in 20 ccm gegen CrO_3 beständigen Eisessigs heiß gelöst, mit 0,15 g CrO_3 versetzt und 20 Min. gekocht. Die aus der eingeeengten grünen Lösung mit Wasser gefällte Substanz wird aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Stäbchen schmelzen bei 155°; die Schmelze entwickelt bei 250° lebhaft Gas.

$C_{29}H_{19}BrO_6$. Ber. C 64,10, H 3,52, Br 14,71. Gef. C 63,91, H 3,66, Br 14,13.

Stäbchen auch aus $C_5H_{11}OH$, Ligroin u. verd. Aceton; zieml. l. lösl. in Ä. u. Eisessig; l. lösl. in CCl_4 , CS_2 , C_5H_5N u. C_6H_6 ; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; die rote Lösung in alkohol. NaOH wird bei längerem Stehen hellgelb.

3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon $C_{20}H_{13}BrO_4$ (V).

0,4 g von IV werden bei Zimmertemp. unter Rühren in 8 ccm konz. H_2SO_4 im Laufe von 15 Min. verseift. Die orangefarbene Lösung wird in viel Wasser gegossen; der hellgelbe Niederschlag wird sehr gut mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die gelben Täfelchen schmelzen bei 216° unter Rotfärbung.

$C_{20}H_{13}BrO_4$. Ber. C 60,47, H 3,30. Gef. C 60,07, H 3,32.

Täfelchen auch aus viel Ligroin sowie aus wenig Eisessig od. C_6H_6 ; Nadeln aus verd. Aceton; lösl. in 8%iger wäßr. NaOH unter Rotfärbung; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ rotbraun.

3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat $C_{24}H_{17}BrO_6$ (VI).

0,2 g von V werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die nun farblose Lösung wird mit Wasser versetzt und die ausfallende kristalline Masse aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen sechseckigen Stäbchen schmelzen bei 128°.

$C_{24}H_{17}BrO_6$. Ber. C 59,89, H 3,56. Gef. C 59,62, H 3,38.

Stäbchen auch aus wenig Ligroin od. $C_5H_{11}OH$ sowie aus verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit gelb-roter Farbe.

3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat $C_{24}H_{16}Br_2O_6$ (VII).

0,1 g 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die erst gelbe Lösung wird rasch farblos. Das mit Wasser gefällte Produkt wird aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Blättchen von rhombischem Umriß sintern bei 228° und schmelzen unter Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 235° .

$C_{24}H_{16}Br_2O_6$. Ber. C 51,43, H 2,89, Br 28,54. Gef. C 51,17, H 2,62, Br 28,19.

Kurze Prismen aus verd. Aceton od. C_5H_5N ; unlösl. in Ä. und Ligroin; schwer lösl. in CS_2 u. CCl_4 ; l. lösl. in siedendem C_6H_6 ; alkohol. Lauge löst erst in der Wärme mit roter Farbe; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit goldgelber Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit schwach gelber Farbe.

8-Brom-4,4',5'-triphenyl-(furan-2',3' : 6,7-cumarin) $C_{29}H_{17}BrO_3$ (VIII).

0,2 g von III (oder I) werden mit 0,3 g Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfr. Natriumacetat in einem Einschlußrohr 2 Stdn. auf 220 bis 230° erhitzt. Die braune kristalline Masse wird mit Wasser ausgekocht, mit kaltem Eisessig gewaschen, getrocknet und bei 240 bis 250° und $0,4$ mm Hg im CO_2 -Strom sublimiert. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Eisessig schmelzen die hellgelben flachen Nadelchen bei 327° .

$C_{29}H_{17}BrO_3$. Ber. C 70,60, H 3,47, Br 16,20. Gef. C 70,46, H 3,58, Br 16,05.

Nadelchen auch aus Essigsäureanh., C_5H_5N , C_6H_5Cl u. $C_5H_{11}OH$; wenig lösl. in C_6H_6 ; fast unlösl. in den niedrig siedenden organ. Lösungsm.; allmählich lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper schwach gelblich.

5-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{28}H_{20}O_3$ (IX).

0,8 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron werden in einem Gemisch von 20 ccm Amylalkohol und 5 ccm 50%iger wäbr. KOH zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz mit orangegelber Farbe in Lösung geht. Nunmehr werden im Sieden innerhalb von 15 Min. unter Schütteln abwechselnd portionsweise insgesamt 20 ccm frisch destilliertes Dimethylsulfat und die nötige Menge an 50%iger KOH zugegeben, wobei jedesmal eine lebhafte Reaktion eintritt. Um die lästige Ausscheidung von Kaliumsulfat zu vermeiden, werden 20 ccm Wasser zugesetzt. Die Farbe der Lösung verblaßt allmählich und ändert sich schließlich nicht mehr. Beim Abkühlen fallen aus der Amylalkohol-Schicht farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert werden. Die langen Nadeln schmelzen bei 141° .

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C 83,15, H 4,98, OCH_3 7,67. Gef. C 83,38, H 5,06, OCH_3 7,19.

Nadeln auch aus Ligroin sowie aus verd. Aceton, C_5H_5N od. Eg.; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure vorübergehend in grün und dann in schwach rötlichgelb übergeht.

2-Methoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{28}H_{20}O_5$ (X).

0,5 g von IX werden in 15 ccm oxydationsbeständigem Eisessig heiß gelöst und binnen 20 Min. portionsweise mit insgesamt 0,25 g CrO_3 versetzt. Nach dem Einengen des Eisessigs auf die Hälfte fällt beim Erkalten ein kristallines Produkt aus, das mit etwas Eisessig und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird. Die farblosen vierseitigen langen Prismen schmelzen bei $155,5^\circ$. Ausbeute 0,35 g (65% d. Th.).

$C_{28}H_{20}O_5$. Ber. C 77,05, H 4,62. Gef. C 77,33, H 4,73.

Aus Ligroin u. wenig Eg. sechseckige Tafeln, aus verd. Aceton u. C_5H_5N Nadelbüschel; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit roter Farbe.

2-Oxy-5-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{21}H_{16}O_4$ (XI).

0,5 g von X werden in 25 ccm 1%iger alkohol. KOH 30 Min. am Wasserbade erhitzt, wobei die Substanz mit oranger Farbe in Lösung geht. Der Alkohol wurde möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit CO_2 gesättigt. Die ausgefallenen orangegelben Flocken werden aus Alkohol umkristallisiert. Die gelben langen prismatischen Stäbchen schmelzen bei 149° .

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75,89, H 4,85. Gef. C 75,79, H 4,60.

Aus $C_5H_{11}OH$ u. Ligroin sowie aus verd. Aceton und C_5H_5N Blätter von rhombischem Umrisse; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; die Lösung in A. färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ tief grünbraun; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit roter Farbe; aus der hellgelben Lösung in 8%iger wäßr. NaOH scheidet sich beim Erkalten das Na-Salz von XI in Form langer gelber Nadeln aus, die auf Wasserzusatz sofort in Lösung gehen.

2-Methoxy-5-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{23}H_{18}O_5$ (XII).

0,2 g von XI werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die durch Eingießen der Lösung in Wasser gefällte Substanz wird aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen flachen Stäbchen schmelzen bei 125° .

$C_{23}H_{18}O_5$. Ber. C 73,79, H 4,84. Gef. C 73,91, H 4,70.

Nadeln auch aus $C_5H_{11}OH$ u. Ligroin sowie aus verd. Aceton u. C_5H_5N ; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit roter Farbe.

6-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin $C_{23}H_{16}O_4$ (XIII).

0,2 g von XII werden mit 0,6 ccm Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfr. Natriumacetat 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 220° erhitzt. Die braune kristalline Masse wird mit Wasser ausgekocht und bei 200° und 0,4 mm Hg destilliert. Durch 2maliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhält man hellgelbe lange vierkantige Stäbchen, die bei 177° schmelzen. Ausbeute an reiner Substanz 0,05 g.

$C_{23}H_{16}O_4$. Ber. C 77,51, H 4,53, OCH_3 8,70. Gef. C 77,56, H 4,58, OCH_3 8,77.

Rechteckige Täfelchen auch aus Ligroin u. $C_5H_{11}OH$; Nadeln aus verd. C_5H_5N u. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; k. konz.

H_2SO_4 löst mit gelber Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit starker grünelber Farbe.

Die bei der Vakuumdestillation von XIII im Schiffchen zurückbleibende braune Masse liefert bei 260 bis 280° und 0,4 mm Hg im CO_2 -Strom ein gelbes kristallines Sublimat, das sich nach dem Umkristallisieren aus Pyridin durch seinen Schmp. (364°), seine Analysenwerte und seine Eigenschaften als das Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5) $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4$ erweist. Ausbeute 0,06 g.

Die durch die eben beschriebene Reaktion dargetane Möglichkeit der Umwandlung eines Methoxykörpers in die entsprechende Acetoxyverbindung (und dann durch Wasserabspaltung in ein Lakton) ist eigenartig und unerwartet. Da XIII bei dieser Reaktion ein Zwischenprodukt sein konnte, machten wir den Versuch, auch XIII in das genannte Dilakton überzuführen: 0,03 g von XIII werden mit 0,2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat durch 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 260 bis 270° erhitzt, mit Wasser ausgekocht und wie oben im Vak. fraktioniert sublimiert. Man erhält so tatsächlich 0,01 g des Dilaktions der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5).

B. Anguläre Reihe.

6-Brom-5-oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$ (XIV).

0,3 g 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron werden in 25 ccm CCl_4 gelöst und mit einer Lösung von 0,15 g Brom in 5 ccm CCl_4 24 Stdn. bei Zimmertemp. unter Chlorcalciumverschluß stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird am Wasserbade abdestilliert, der gelbe feste Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert. Die blaßgelben langgestreckten Prismen schmelzen bei 190°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$. Ber. C 69,09, H 3,65. Gef. C 69,31, H 3,85.

Lange Prismen mit spitzen Enden auch aus $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, Eg. od. viel Ligroin, Nadeln aus verd. Aceton oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; 1- bis 2%ige wäßr. NaOH löst erst in der Hitze mit gelber Farbe; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit roter Farbe; die Lösung in A. wird auf Zusatz von FeCl_3 braun.

6-Brom-5-acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$ (XV).

0,3 g von XIV werden durch 1 Stdn. mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat am Drahtnetze erhitzt. Die nunmehr farblose Lösung wird in Wasser gegossen und die ausgefallene kristalline Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Nadelchen schmelzen bei 163,5°. Bei 230 bis 240° entwickelt die Schmelze lebhaft Gas.

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$. Ber. C 68,09, H 3,75. Gef. C 68,33, H 3,92.

Stäbchenbüschel auch aus $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ sowie aus wenig Ligroin od. Eg.; Nadelchen aus verd. Aceton u. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe; im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark gelb.

4-Brom-3-acetoxy-6-benzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{BrO}_6$ (XVI).

0,2 g von XV werden in 10 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und innerhalb von 20 Min. portionsweise mit 0,075 g CrO_3 (ber. für 2 Atome Sauerstoff pro Molekül von XV und einen 10%igen Überschuß) versetzt.

Nach weiteren 10 Min. Kochens wird die Lösung stark eingengt und mit kleinen Mengen Wasser versetzt. Die ausgefallene kristalline Substanz wird mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen schräg abgeschnittenen Prismen schmelzen bei 157,5°.

$C_{20}H_{19}BrO_6$. Ber. C 64,10, H 3,52. Gef. C 64,39, H 3,68.

Flache Stäbchen aus Ligroin u. wenig Eg.; Rosetten aus $C_5H_{11}OH$ u. verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit tiefblauvioletter Farbe (Bildung von Bromchinofuran).

5-Brom-2,3-dibenzoyl-hydrochinon $C_{20}H_{13}BrO_4$ (XVII).

0,1 g von XVI werden in 10 ccm 1%iger alkohol. KOH 10 Min. am Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird dann möglichst abdestilliert und der Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst. In die rote Lösung wurde CO_2 eingeleitet; der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Ligroin oder verd. Alkohol umkristallisiert. Die flachen gelben Nadelchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei 174°.

$C_{20}H_{13}BrO_4$. Ber. C 60,47, H 3,30. Gef. C 60,66, H 3,24.

Nadelbüschel auch aus verd. Eg. u. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; in heißem Wasser sehr wenig löslich mit gelber Farbe; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit tiefblauvioletter Farbe (Bildung von Bromchinofuran).

2,5-Diphenyl-3,4-(brom-maleinyl)-furan $C_{20}H_{11}BrO_3$ (XVIII).

0,1 g von XVI oder von XVII werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. unter Rühren gelöst und 10 Min. stehen gelassen. Die tiefblauviolette Lösung wird in viel kaltes Wasser gegossen, der rote Niederschlag wird filtriert, gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die leuchtend roten gebogenen und pinselartig verzweigten Nadelchen schmelzen bei 168°.

$C_{20}H_{11}BrO_3$. Ber. C 63,34, H 2,92. Gef. C 63,36, H 2,95.

Rote Nadeln auch aus Eisessig, aus wenig $C_5H_{11}OH$ od. Ligroin sowie aus verd. Aceton od. C_5H_5N ; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst mit tiefblauvioletter Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark rot.

Die Substanz erwies sich durch den Schmp., den Mischschmp. sowie alle Eigenschaften als identisch mit dem nach R. Pummerer u. Mitarbeitern³ durch Bromieren von 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran erhaltenen Monobromderivat des letzteren.

Die Elementaranalysen hat Herr Priv.-Doz. Dr. E. Wiesenberger (Universität Graz) durchgeführt.