

**268. Rudolf Pummerer, Emil Buchta, Edith Deimler und Ernst Singer: Über Diaroyl-hydrochinone, II. Mitteilung\*).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1942.)

In der I. Mitteil. war zur Aufklärung des „Pechmannschen roten Farbstoffs“ das 2.5-Dibenzoyl-chinon-(1.4) dargestellt und eine neue Synthese des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons-(1.4) beschrieben worden. Sie ging von der Diacetyl-Verbindung des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids aus, das nach Friedel-Crafts mit Benzol umgesetzt wurde.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine verbesserte Darstellung des 2.5-Dibenzoyl-chinons durch Einwirkenlassen nitroser Gase auf die warme Benzollösung des Dibenzoyl-hydrochinons. Außerdem haben wir die Synthese auf die nächsten Homologen des Benzols (Toluol, Xylol) ausgedehnt und im ersten Fall mehrere isomere Ditoluy-l-hydrochinone aufgefunden, zu deren Aufklärung alle 3 Di-*p*-toluyl-hydrochinone auf durchsichtigem Wege dargestellt werden mußten. Die ganze Körperklasse interessierte uns wegen der Eigenschaften der Reaktionsprodukte, die sie mit Ketonreagenzien liefert. Diese sollen in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Beim 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-(1.4) wurde ein leichter Übergang zum System des 3.4-Chino-furans (Iso-cumaron-chinons) aufgefunden.

**A) Dixyloyl-hydrochinon und isomere Ditoluy-l-hydrochinone.**

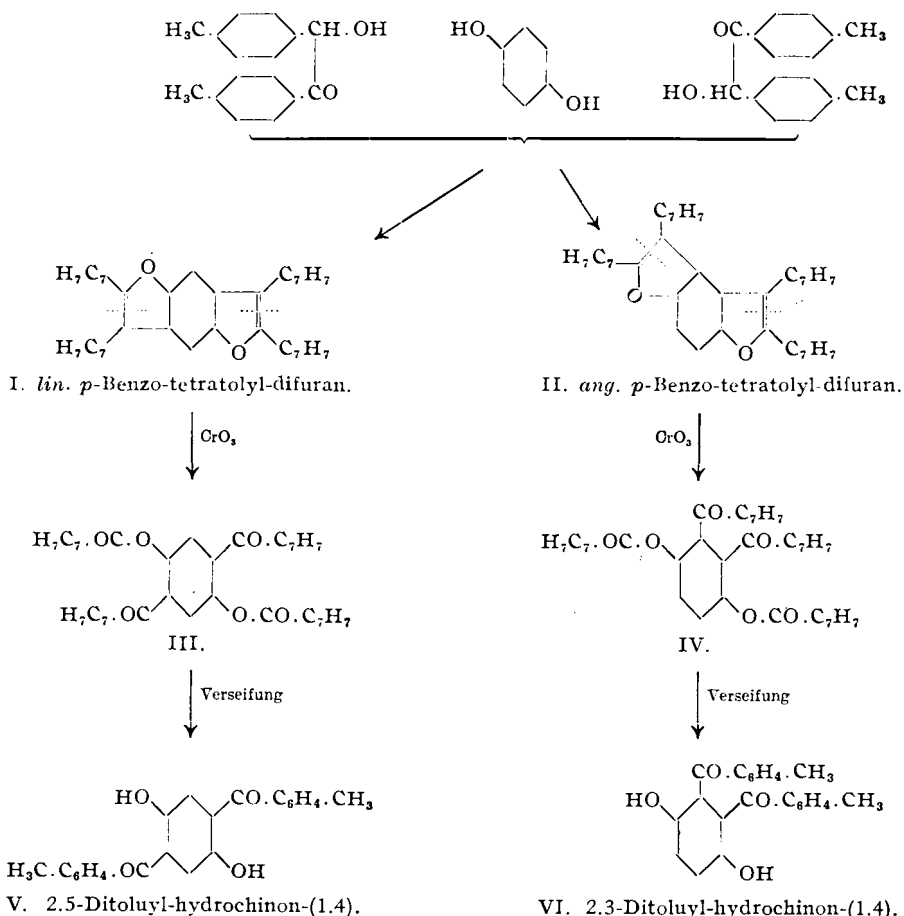
Setzt man die Diacetyl-Verbindung des Hydrochinon-dicarbonsäurechlorids nach Friedel-Crafts mit *m*-Xylol um, so entsteht wie bei Benzol eine einheitliche orangegelbe Verbindung, das 2.5-Di-*m*-xyloyl-hydrochinon-(1.4). Bei der Kondensation mit Benzol kommt es manchmal vor, daß der richtige Schmelzpunkt beim Dibenzoyl-hydrochinon infolge geringer Mengen an Verunreinigungen nur sehr schwer zu erreichen ist. Vielleicht kommt spurenweise Reduktion der Benzoylgruppen oder Weiterkondensation zu einem Triarylcarbinol in Frage. Wir haben eingehend geprüft, ob etwa unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids eine Wanderung der  $\text{—COCl—}$  oder  $\text{—CO.C}_6\text{H}_5\text{—}$  Gruppen aus der 2.5-Stellung heraus in andere Stellen vor sich gehen könne, konnten aber keinen Anhaltspunkt dafür finden. Ebenso haben wir die Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5) als völlig rein befunden, für deren Überlassung wir wie für die anderer Präparate Hrn. Direktor Dr. O. Bayer der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, auch hier unseren besten Dank aussprechen.

Auch bei der Friedel-Crafts-Synthese mit Toluol, die zu drei isomeren Ditoluy-l-Verbindungen führt, hat es sich gezeigt, daß andere als 2.5-Derivate bei dieser Reaktion nicht entstehen. Vielmehr ist das Toluol die Ursache des Auftretens von Isomeren, da es nicht nur in der *p*-Stellung reagiert. Das Hauptprodukt ist jedoch — wie vorgreifend mitgeteilt sei — das 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinon (V). Diese gelbe Verbindung entsteht sogar ausschließlich, wenn man Diacetylhydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorid in Schwefelkohlenstoff mit Toluol und Aluminiumchlorid umsetzt. Wenn man dagegen mit Toluol als Lösungsmittel auf dem siedenden Wasserbad arbeitet, entsteht neben dieser gelben Verbindung noch ein orangefarbenes Isomeres in etwa  $\frac{1}{3}$  der Ausbeute. Ein drittes, ebenfalls orangefarbenes

\*) I. Mitteil.: R. Pummerer u. E. Buchta, B. **69**, 1018 [1936].

Isomeres läßt sich in nur ganz geringer Menge aus der Toluol-Mutterlauge isolieren, so daß wir damit noch keine Versuche zur Konstitutionsermittlung anstellen konnten. Bei den ersten beiden Isomeren entstand durch oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in etwa 50% der erwarteten Menge Terephthalsäure, wenn man die theoretische Ausbeute auf ein Di-*p*-toluylhydrochinon berechnet. Wir mußten daher zur Konstitutionsaufklärung die Darstellung der drei möglichen isomeren Di-*p*-toluylhydrochinone in Angriff nehmen.

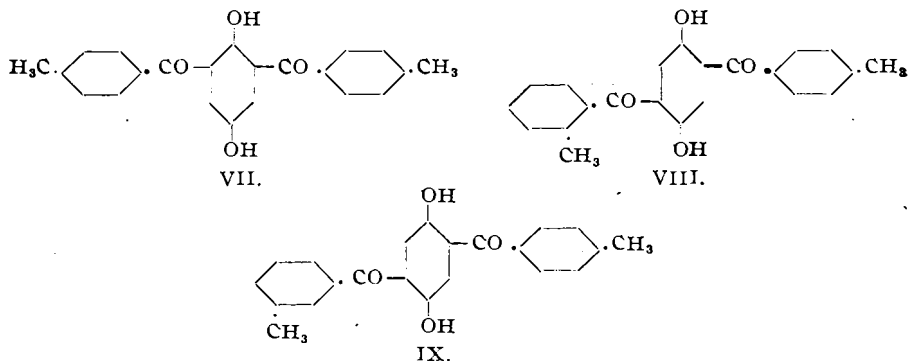
Für die drei Dibenzoylhydrochinone-(1.4), nämlich das 2.5-, das 2.6- und 2.3-Derivat, ist diese Aufgabe von Dischendorfer gelöst worden<sup>1)</sup>. Die Kondensation von Hydrochinon mit Benzoin hatte ihm ein lineares 2.5- und ein angulares 2.3-Kondensationsprodukt analog I bzw. II geliefert, deren aufspaltende Oxydation und Verseifung der zwei dann esterartig gebundenen Benzoylgruppen zum 2.5- bzw. 2.3-Dibenzoylhydrochinon



<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **66**, 201 [1935]; Dischendorfer u. Verdino, Monatsh. Chem. **66**, 255 [1935].

geführt haben. Analog kondensierten wir zwei Moleküle 4,4'-Dimethylbenzoin (*p*-Toluoïn) mit Hydrochinon und erhielten dabei die Verbindungen I und II, die durch mühsame fraktionierte Krystallisation getrennt und dann mit Chromsäure in Eisessig unter Aufspaltung je einer Doppelbindung (an den punktierten Stellen) der Furankerne oxydiert wurden, so daß die Toluylderivate III und IV entstanden. Verseifung der beiden *O*-Toluygruppen ergab dann das 2,5-Ditoluylhydrochinon (V) bzw. 2,3-Ditoluylhydrochinon (VI). V ist identisch mit dem oben auf anderem Wege synthetisierten gelben Ditoluylhydrochinon, dessen Konstitution damit bewiesen ist. Dagegen entspricht die hellgelbe 2,3-Verbindung VI keineswegs dem oben beschriebenen orangefarbenen Isomeren. Der Übergang von VI in 3,4-Chino-furan wird im Teil B erörtert.

Zur Identifizierung unserer orangefarbenen Verbindung fehlte noch das 2,6-Ditoluylhydrochinon-(1,4) (VII). Das entsprechende 2,6-Dibenzoylhydrochinon ist seit langem bekannt<sup>2)</sup> und durch Erhitzen von Hydrochinondibenzoat mit Benzoylchlorid und Chlorzink oder Aluminiumchlorid dargestellt worden. Diese Reaktion konnten wir auch beim Hydrochinondi-*p*-toluat mit Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid durchführen und so nach folgender Verseifung das gesuchte 2,6-Di-*p*-toluylhydrochinon (VII) erhalten. Seine Konstitution folgt nur aus der Verschiedenheit von den beiden anderen möglichen oben beschriebenen Isomeren.



Auch diese hellgelbe Verbindung war aber nicht mit unserem eingangs erwähnten orangefarbenen Isomeren identisch; auch nicht mit dem weiteren gleichfarbigen Isomeren, das nur in geringer Menge auftrat.

Wir müssen daher für diese beiden Isomeren annehmen, daß Toluol nicht durchweg in der *p*-Stellung reagiert. Für das orangefarbene Isomere, das wir mit Permanganat abbauen konnten, kommt wegen der häufigen Bildung von Terephthalsäure eine halbseitige *o*- und *p*-Kondensation gemäß VIII in Frage, obwohl uns der Nachweis von Phthalsäure unter den Oxydationsprodukten nicht gelungen ist<sup>3)</sup>. Merkwürdig ist ferner, daß wir aus VIII fast ebensoviel Terephthalsäure erhalten konnten wie aus V<sup>4)</sup>. Ein

<sup>2)</sup> O. Doebner u. W. Wolf, B. **12**, 661 [1879]; O. Doebner, A. **210**, 264 [1881]; Dischendorfer u. Verdino, l. c.

<sup>3)</sup> Nur Fluoreszenzreaktion, die nicht unbedingt spezifisch ist, s. Versuche.

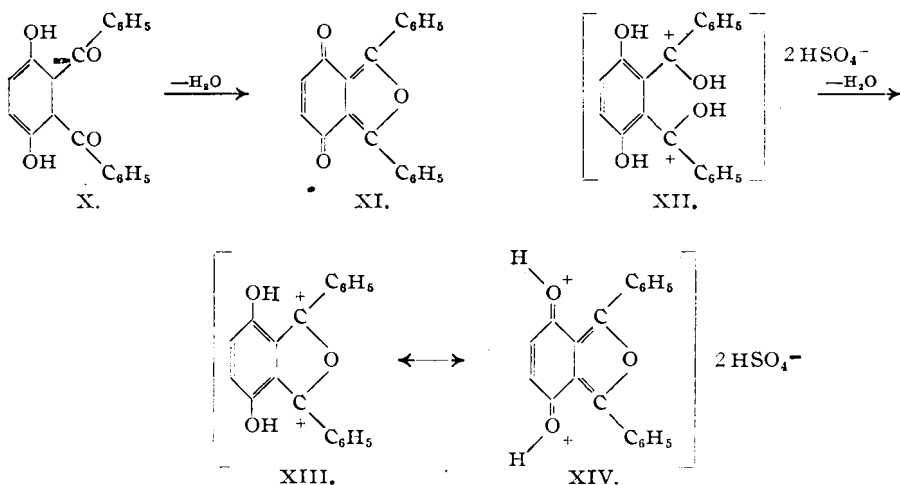
<sup>4)</sup> Dieser Umstand hat uns anfangs irregeführt und ein isomeres Di-*p*-toluyl-Derivat vermuten lassen.

Di-*o*-toluylderivat kann also wegen der fast quantitativen Bildung von 1 Mol. Terephthalsäure aus VIII nicht vorliegen. Wohl käme dagegen eine solche Formel für das dritte in Spuren auftretende Isomere in Frage. Aber auch eine *m-p*-Kondensation des Toluols gemäß IX erscheint hierfür nicht ausgeschlossen, zumal die Farbe gegenüber VIII etwas aufgehellt ist.

### B) Übergang der 2.3-Diaroyl-hydrochinone in Chinofurane.

Unter allen isomeren Ditoluyl-hydrochinonen zeichnet sich die 2.3-Verbindung durch die tiefblauviolette Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure aus, die sie mit dem von Dischendorfer beschriebenen 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon teilt. Dieser Autor gibt an, daß sich aus der blauvioletten Lösung beim Eingießen in Wasser wieder die unveränderte gelbe Dibenzoyl-Verbindung abscheidet. Dabei hat er übersehen, daß sich die wiedergewonnene gelbe Fällung nicht mehr in Natronlauge löst. Bei der Ditoluyl-Verbindung zeigt die aus Schwefelsäure gewonnene Fällung auch tiefere Farbe als der Ausgangsstoff; sie ist nach dem Umkrystallisieren aus Benzol tiefrot und stellt das 2.5-Ditolyl-3.4-chino-furan dar. Die Bildung dieser Verbindung wie die der nicht methylierten Stammsubstanz X geht mit kalter konz. oder auch schon warmer 80-proz. Schwefelsäure bei ganz kurzem Auflösen der 2.3-Diaroyl-hydrochinone vor sich.

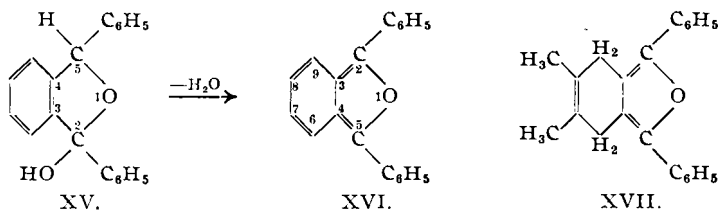
Wartet man länger mit dem vorsichtigen Eintragen in Wasser, so entstehen braune Schmierer. Das Ergebnis der geregelten Reaktion ist eine eigentümliche Wasserabspaltung an den beiden Benzoylgruppen unter Heranziehung der beiden Phenol-H-Atome, so daß ein 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan (XI) entsteht.



Man könnte zur Erklärung eine vorübergehende Ketisierung der beiden Hydroxylgruppen mit *o*-Wanderung der H-Atome annehmen, der dann die Enolisierung der beiden Ketogruppen der Seitenkette und die Wasserabspaltung aus dem so gebildeten 1.4-Dienol folgt. Mehr Wahrscheinlichkeit als dieser Bildungsmechanismus hat aber das primäre Auftreten eines doppelten

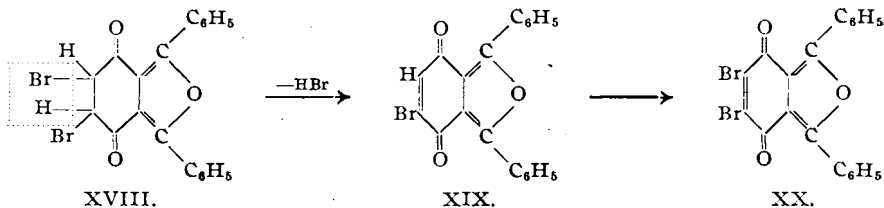
Carbenium-Ions XII, das dann in 1.4-Stellung Wasser abspaltet zum Carbenium-Ion XIII, bei dem Mesomerie mit dem doppelten Oxonium-Ion XIV besteht. Durch die Hydrolyse von XIII oder besonders XIV erklärt sich so ganz ungezwungen die Bildung des Chinofurans.

Die Stammsubstanz unseres Isocumaronchinons oder Chinofurans, das 2.5-Diphenyl-isocumaron (XVI), ist nach der Literatur ebenfalls goldgelb wie unser Chinon, stellt also an sich schon ein starkes *o*-chinoides Chromogen dar. Die weitere *p*-Chinon-Bildung im Benzolkern führt dann zu einer Verbindung, die gleichzeitig Dichinoyl-Derivat und cyclisches Dien ist. Das Diphenylisocumaron oder Diphenylisobenzofuran ist zuerst von A. Guyot und I. Catel<sup>5)</sup> vom Monophenyl-phthalid aus dargestellt worden, indem sie auf diese Verbindung Phenylmagnesiumbromid einwirken ließen und aus dem so entstandenen 3.4-Benzo-[2-oxy-2.5-diphenyl-2.5-dihydro-furan] (XV) durch Kochen mit Eisessig Wasser abspalteten.



Ein hydrierter Abkömmling des 2.5-Diphenyl-isocumarons ist kürzlich durch Diensynthese aus Dibenzoyläthylen und 2.3-Dimethylbutadien<sup>6)</sup> mit folgender Wasserabspaltung dargestellt worden (XVII). Es ist in konz. Schwefelsäure nicht blauviolett wie XI löslich, sondern gelb.

Bromderivate des 2.5-Diphenyl-3.4-chinofurans: Mit Brom reagiert unser Chinofuran in warmem Tetrachlorkohlenstoff unter Anlagerung von 1 Mol. und Bildung eines kanariengelben Dibromids XVIII, dessen Brom mit großer Wahrscheinlichkeit an der Chinondoppelbindung in 7.8-Stellung anzunehmen ist. Denn beim vorsichtigen Schmelzen bei 165° kann man unter Entbindung von 1 Mol. HBr ein Monobromsubstitutionsprodukt (XIX) erhalten. Durch weitere Bromierung — nunmehr in Alkohol — geht dieses wie auch XVIII in das Dibrom-Substitutionsprodukt XX über, das auch durch direkte Bromierung von XI in diesem Lösungsmittel entsteht.



<sup>5)</sup> Compt rend. Acad. Sciences **140**, 1348 [1905] (C. **1905** II, 138); Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1124 [1906] (C. **1907** I, 478); vergl. auch D. R. Boyd u. D. E. Lodhams, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2089.

<sup>6)</sup> R. Adams u. M. H. Gold, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 56 [1940].

## Weitere Reaktionen des 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furans.

Von weiteren Reaktionen des Chinofurans wurden noch die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure und die Benzoylierung in Pyridin untersucht. In beiden Fällen tritt, wie zu erwarten war, nicht bloßer Ersatz von H-Atomen durch die Acylgruppen ein, sondern es wird im ganzen 1 Mol. Säureanhydrid angelagert. Die Verbindungen sind farblos und geben mit Schwefelsäure auch beim Erwärmen keine violettblaue Farbreaktion mehr, sondern höchstens eine carminrote wie die Diaroylhydrochinone. Die Konstitution der Verbindungen ist noch unsicher, da sie wegen Abbruch der Arbeit nicht mehr genauer untersucht werden konnten.

Dem Kuratorium der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir für die Gewährung von Stipendien.

**Beschreibung der Versuche.**

Versuche zu Teil A (Buchta, Deimler und Singer).

2.5-Dibenzoyl-chinon: 2 g 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon(I) wurden in 60 ccm Benzol heiß gelöst und dann ohne weitere Wärmezufuhr nitrose Gase eingeleitet. Nach dem Erkalten (etwa  $\frac{1}{4}$  Stde.) wurde der Gasstrom abgestellt und die begonnene Krystallisation des Chinons durch Zugabe von 120 ccm Äther vervollständigt. Rohprodukt mit Äther gewaschen 1.47 g (etwa 74% d. Th.); aus Xylol und Aceton umkrystallisiert, gab die Substanz die richtigen Analysenwerte und zeigte die in der I. Mitteil. beschriebenen Eigenschaften.

2.5-Di-*m*-xyloyl-hydrochinon: Wie bei der Friedel-Craftsschen Synthese des 2.5-Dibenzoyl-hydrochirons\*) entsteht bei der Verwendung von *m*-Xylol nur ein Kondensationsprodukt, das orangefelbe 2.5-Di-*m*-xyloyl-hydrochinon. — Zu 7 g Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorid-diacetat und 20 ccm *m*-Xylol gibt man 7 g (4 Mol.) fein gepulvertes Aluminiumchlorid und rührt dann unter Feuchtigkeitsausschluß  $\frac{1}{2}$  Stde. in der Kälte. Zunächst Klumpenbildung, dann Farbaufhellung nach Rot und Beginn der Chlorwasserstoff-Entwicklung. Hierauf wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem siedenden Wasserbad weitergerührt, wobei die Farbe nach Braun umschlägt. Nach dem Abkühlen wird in verd. Salzsäure gegossen, über Nacht im Eisschrank stehengelassen, dann von ausgefallenem Produkt abfiltriert und die Xylolschicht eingedampft. Rohausb. 70% d. Theorie. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rautenförmige, große, orangefarbene Blättchen mit gerader Auslöschung und Schmp. 185° (korr.). Eisessig und Alkohol lösen kalt schwer, heiß ziemlich leicht, Äther mäßig, Benzol und Xylol sehr leicht.

$C_{24}H_{22}O_4$ . Ber. C 76.99, H 5.92. Gef. C 77.06, H 6.03.

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure geht bei leichtem Anwärmen vor sich und liefert farblose Blättchen vom Schmp. 181° (korr.).

Nur in einem einzigen Versuch entstand nicht das orangefarbene Di-xyloyl-hydrochinon, sondern in schlechter Ausbeute eine gelbe Verbindung, die bei der Analyse die Werte C 77.39 und H 6.48 gab. Sie konnte trotz vielfacher Wiederholung der Friedel-Craftsschen Reaktion unter verschiedensten Bedingungen nicht wieder erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt

lag sehr hoch (etwa 310°) und war wegen vorheriger Zersetzung nicht genau feststellbar. Ihre Löslichkeit in Eisessig war viel geringer als die des orange-farbenen Produktes. Da sie in 15-proz. Lauge unlöslich ist, kann kein Di-aryhydrochinon vorliegen.

#### Darstellung der drei isomeren 2.5-Ditoluyl-hydrochinone nach Friedel-Crafts.

8 g Diacetat des Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-chlorids werden in 200 ccm trockenem Toluol unter Rühren bei Raumtemperatur mit 25 g feingepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid auf einmal versetzt und dann 5 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad weitergerührt. Unter vorübergehendem Zähflüssigwerden der Masse geht die Farbe von Gelb nach Braun. Beim Eingießen in Salzsäure scheidet sich die Hauptmenge des gelben 2.5-Di-*p*-toluyl-hydrochinons (V) aus, die abfiltriert, bei 110° getrocknet und dann aus Eisessig zur Trennung von geringen Mengen des Isomeren mehrmals umkrystallisiert wird. 3.3 g gelbe Nadeln vom Schmp. 252° (korr.).

4.905 mg Sbst.: 13.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.346 mg H<sub>2</sub>O. — 23.127 mg Sbst. in 4 ccm Toluol:  $\Delta t = 0.061^\circ$ .

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.28, H 5.24, Mol.-Gew. 346.36.

Gef. „ 76.20, „ 5.35, „ 368.

Das gelbe Ditoluylhydrochinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, leichter in heißem Eisessig und Alkohol. Wäßr. Lauge und konz. Schwefelsäure lösen mit tieferer Farbe.

Das obige Toluolfiltrat enthält die Hauptmenge des orangegelben Isomeren, wird von der Salzsäure getrennt, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und stark eingedampft. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden zur Trennung von etwas beigemengtem gelben Isomeren aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert: 1.4 g orangefarbige Nadeln vom Schmp. 187° (korr.).

4.590 mg Sbst.: 12.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.182 mg H<sub>2</sub>O. — 19.905, 32.630 mg Sbst. in 4 ccm Toluol:  $\Delta t = 0.055^\circ, 0.091^\circ$ .

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.28, H 5.24, Mol.-Gew. 346.36.

Gef. „ 76.44, „ 5.32, „ 352, 349.

Das orangefarbene 2.5-Ditoluyl-hydrochinon mit einer *p*- und vermutlich einer *o*-ständigen Methylgruppe in den Toluylresten (VIII?) löst sich in allen Lösungsmitteln leichter als das gelbe Isomere.

Das dritte, ebenfalls orangefarbene Isomere wurde durch Vereinigung der Mutterlaugen zahlreicher Versuche erhalten, die nach dem Abfiltrieren des 2. Isomeren hinterblieben waren. Man dunstet fraktioniert ein und erhält als letzte Anteile einheitliche Krystalle vom korr. Schmp. 133°, deren Farbe zwischen den Isomeren 1 und 2, jedoch näher an 2 liegt. Mischprobe mit 2 gibt Schmelzpunktniedrigung.

5.005 mg Sbst.: 14.055 mg CO<sub>2</sub>, 2.460 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.28, H 5.24. Gef. C 76.40, H 5.50.

Führt man die Friedel-Craftssche Synthese des Ditoluyl-hydrochinons in Schwefelkohlenstoff (150 ccm) mit 8 g Diacetat und 6 g Toluol durch, trägt bei Raumtemperatur unter Rühren 25 g fein-

gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid ein und hält dann 6 Stdn. auf dem Wasserbad im Sieden, so erhält man nur das gelbe Ditoluyhydrochinon. 3.2 g scheiden sich bei der Aufarbeitung mit Salzsäure sofort ab, weitere 0.2 g wurden aus der Schwefelkohlenstofflösung durch Eindampfen erhalten, im ganzen 39% d. Theorie. Das orangefarbene Isomere tritt hier überhaupt nicht auf. Schnmp. des aus Eisessig umkrystallisierten Produktes 252° (korr.).

Acylverbindungen der isomeren 2.5-Ditoluyhydrochinone: Aus dem gelben Isomeren erhält man bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Pyridin, Abkühlen und Umkrystallisieren des Rohproduktes (Ausb. 80% d. Th.) aus Benzol oder Eisessig farblose Krystalle vom Schnmp. 208° (korr.).

4.759 mg Sbst.: 12.639 mg CO<sub>2</sub>, 2.223 mg H<sub>2</sub>O.

Aus 1 g orangefarbenem Isomeren erhält man analog durch direkte Krystallisation 0.8 g farbloses Diacetat, weitere 0.4 g durch Einengen (Ausb. etwa 97% d. Th.). Schnmp. nach Umkrystallisieren aus Alkohol 152° (korr.).

4.560 mg Sbst.: 12.113 mg CO<sub>2</sub>, 2.124 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (430.43). Ber. C 72.54, H 5.15.

Diacetat des gelben Körpers. Gef. „ 72.43, „ 5.23.

Diacetat des orangefarbenen Körpers. Gef. „ 72.45, „ 5.21.

Die Abspaltung der Acetylgruppen durch kochende 15-proz. Natronlauge findet unter Rotfärbung beim zweiten Diacetat rascher statt als beim ersten.

Aus den beiden Isomeren wurden auch mit *p*-Toluychlorid die Ditoluylsäureester dargestellt, um der Synthese nach Dischendorfer (s. u.) einen Schritt entgegenzukommen. Der Ester aus dem gelben Isomeren schmilzt bei 220.5° (korr.), der aus dem orangefarbenen bei 213° (korr.) nach Sintern ab 209°<sup>7)</sup>.

### 2.6-Di-*p*-toluyhydrochinon.

Analog der Darstellung der Dibenzoylverbindung nach Dischendorfer<sup>1)</sup> wurden 42 g Hydrochinon-di-*p*-toluat und 50 g *p*-Toluychlorid mit wenig feingepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid im Sandbad allmählich auf 220—230° erhitzt und bei dieser Temperatur innerhalb 48 Stdn. anteilweise im ganzen 15 g Aluminiumchlorid eingetragen, bis schließlich keine weitere Chlorwasserstoffentwicklung bei weiterer Zugabe eintrat. Die im Kolben hochgestiegene feste schwarze Masse wurde herausgekratzt, pulverisiert, mit Wasser verrieben, filtriert, der Rückstand mehrmals mit 400 ccm 12-proz. methylalkohol. Natronlauge auf dem Wasserbad digeriert und nach Versetzen mit 200 ccm Wasser vom erheblichen Rückstand abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Methanol abgedampft, dann durch Einleiten von Kohlendioxyd eine schwarzbraune Masse gefällt, die bei noch alkalischer Reaktion abfiltriert und erst auf Ton, dann im Exsiccator getrocknet wurde. Nach mancherlei anderen Reinigungsversuchen wurde die noch kurz bei 100° getrocknete Substanz der Sublimation bei 300—310°/0.1—0.5 mm unterworfen, wobei noch etwas Toluylsäure und dann das gelbe 2.6-Di-*p*-toluyhydrochinon neben geringen Mengen eines glasig aussehenden orangefarbenen Stoffes überging. Hellgelbe Nadeln durch vorsichtiges Ausspritzen

<sup>7)</sup> Analysen und Näheres s. Deimler, Dissertat., S. 50.



aus heißem Alkohol, so daß eben noch keine Fällung in der Hitze entstand, dann Umkrystallisation aus wenig Benzol. Schmp. 157—159° (korr.). Ausb. wie bei Dischendorfer sehr gering.

4.766 mg Sbst.: 13.302 mg CO<sub>2</sub>, 2.249 mg H<sub>2</sub>O. — 13.445 mg Sbst. in 4 ccm Toluol:  $\Delta t = 0.034^\circ$ .

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.28 H 5.24, Mol.-Gew. 346.36.

Gef. „ 76.12, „ 5.28, „ 384.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Pyridin. Alkali löst tiefrot, konz. Schwefelsäure tiefgelb.

Darstellung von 2.5-Di-*p*-toluyl- und 2.3-Di-*p*-toluyl-hydrochinon analog den Dibenzoyl-Derivaten nach Dischendorfer<sup>1)</sup>.

1) Darstellung von linearem und angularem *p*-Benzo-tetratolyl-difuran (I bzw. II).

33 g 4.4'-Dimethyl-benzoin und 16.5 g Hydrochinon, fein vermischt, werden mit der noch warmen Mischung aus 100 g 96-proz. Schwefelsäure und 31 g Wasser verrührt und dann 15 Min. auf 150° erhitzt. Es entsteht ein blaugrüner Brei über der Schwefelsäure. Nach einigem Abkühlen gibt man noch Wasser zu und gießt die Schwefelsäure von der in der Kälte spröden Masse ab, die dann fein gepulvert, mit Alkohol gewaschen und ½ Stde. mit 200 ccm Alkohol ausgekocht wird, worauf man heiß von der blauen Lösung abfiltriert. 19 g hellblaues Pulver vom Schmp. 255—285° (korr.) aus 500 ccm Benzol mit einer Spur Natriumsulfit umkrystallisiert, liefern das schwerer lösliche, reine lineare Produkt vom Schmp. 308° (korr.), einheitliche blaß grünstichige, rechteckige, mikroskop. Stäbchen mit gerader Auslöschung. Löslichkeiten und blauviolette Fluoreszenz wie bei der Verbindung aus Benzoin<sup>1)</sup>.

Die Benzol-Mutterlaugen zweier Ansätze werden eingedampft, der Rückstand mit heißem Alkohol gewaschen und zur Abtrennung linearer Anteile mit Essigsäureanhydrid wie folgt verfahren: Man kocht mit geringen Mengen Anhydrid oftmals aus und zentrifugiert vom ersten auftretenden Krystallisat und Ungelöstem ab. So bleibt die lineare Verbindung hauptsächlich ungelöst, während die angulare extrahiert wird. Will man die Reinigung nach diesem Prinzip weitertreiben, so zeigen plötzlich nicht mehr die schwerer löslichen, sondern die leichter löslichen Anteile den höheren Gehalt an linearer Verunreinigung, weil die reine angulare Verbindung schwerer löslich ist als eine gewisse Mischung beider. Man kontrolliert also das Verfahren ständig durch den Schmelzpunkt. Schließlich wird das angulare Produkt nochmals in wenig Benzol mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Blaß grüngelbe, rechteckige und rautenförmige Stäbchen und Blättchen mit gerader Auslöschung vom Schmp. 243—245° (korr.). Das Produkt zeigt dieselbe Fluoreszenz wie das lineare, ist aber in allen Lösungsmitteln leichter löslich.

Um dieses sehr umständliche Reinigungsverfahren abzukürzen, wurde für die nächste Phase ein noch mit linearem Isomeren verunreinigtes Produkt (Schmp. 242—253°) (korr.) verwendet. Aber erst in der übernächsten Phase nach Verkleinerung der Moleküle gelingt eine einfache Trennung der Isomeren durch Umkrystallisieren.

2) 2.5-Ditoluyl-hydrochinon (V) aus *lin. p*-Benzo-tetratolyl-difuran.

2 g des linearen Difurans werden in 150 ccm heißem Eisessig suspendiert und in die siedende Mischung anteilweise 1.1 g Chromsäure eingetragen. Nach Beendigung kocht man die grüne Lösung noch 5 Min., gießt dann in etwa 400 ccm heißes Wasser, worauf noch weiter erhitzt wird, bis die ausgefallenen, zuerst weichen, später spröden Klumpen sich durch Abgießen der Flüssigkeit bequem isolieren lassen. Gepulvert, mit Wasser gewaschen und getrocknet liegt ein fast weißes Produkt vor, das aus Ligroin oder Eisessig umkrystallisiert farblose rhombenförmige Schuppen mit gerader Auslöschung vom Schmp. 220.5° (korr.) bildet. In Benzol schon kalt sehr leicht löslich, schwer in Petroläther und Alkohol, mit diesen Solvenzien aus Benzol fällbar. Die Verbindung ist mit dem synthetischen Di-*p*-toluat des gelben Di-*p*-toluyl-hydrochinons (V) identisch.

4.627 mg Sbst.: 13.246 mg CO<sub>2</sub>, 2.190 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (582.61). Ber. C 78.33, H 5.21. Gef. C 78.08, H 5.30.

Aus seinem Ditoluat erhält man das gelbe Ditoluylhydrochinon durch Verseifung mit kalter konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser oder durch Verseifen mit warmer 10-proz. methylalkohol. Kalilauge und Fällen mit Essigsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 250° (korr.). Identisch mit dem gelben Isomeren der Friedel-Crafts-Synthese, dessen Konstitution damit aufgeklärt ist.

3) 2.3-Ditoluyl-hydrochinon (VI) aus dem *ang. p*-Benzo-tetratolyl-difuran.

Die Oxydation des angularen Zwischenproduktes (s. o.) erfolgt genau so wie die des linearen, die Umkrystallisation mit Alkohol und Zusatz von wenig Wasser zur heißen Lösung. Farblose, wetzsteinförmige Nadelchen, oft zu dichten wolligen Drusen vereint, Schmp. 194° (korr.). Das Ditoluat des 2.3-Di-*p*-toluyl-hydrochinons (VI) ist sehr schwer löslich in Äther, Petroläther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform, Pyridin; konz. Schwefelsäure löst tiefblauviolett.

1 g des Ditoluats wird mit 30 ccm 5-proz. alkohol. Kali 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei eine Spur Natriumsulfit zugesetzt wird. Dann wird mit 30-proz. Essigsäure angesäuert, wobei die rote Farbe nach Gelb umschlägt. Das ausgefallene Rohprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Tierkohle gereinigt und mit Wasser auf das 4-fache Volumen verdünnt. Nach längerem Stehenlassen krystallisieren hellgelbe Nadelchen von 2.3-Di-*p*-toluyl-hydrochinon, die zur Entfernung von Toluylsäure mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schlechte Ausbeute an schwefelgelben Nadelchen, die, unter CO<sub>2</sub> rasch erhitzt, bei 199–200° (korr.) schmelzen. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas sogar in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure löst tief blauviolett, Alkali rot.

5.057 mg Sbst.: 14.155 mg CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.28, H 5.24. Gef. C 76.53, H 5.27.

## Versuche zu Teil B (Singer).

2.5-Di-*p*-tolyl-3.4-chino-furan: Das trockne feingepulverte Ditoluat des 2.3-Ditoluyl-hydrochinons<sup>8)</sup> wird spatelweise im Reagensglas mit konz. Schwefelsäure verrieben und sofort die entstandene blaue Lösung in kaltes Wasser eingerührt. Jede Erwärmung und jede längere Behandlung in Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst braune Zersetzungsprodukte entstehen. Bei Verwendung von 80-proz. Schwefelsäure ist die Gefahr geringer<sup>9)</sup> (s. Vorschrift für Diphenyl-Derivat unten).

Die in Wasser abgeschiedenen ziegelroten Kryställchen werden mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. Leuchtend rote, lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 192.5° (korr.) und gerader Auslöschung. Konz. Schwefelsäure löst tief blauviolett, in konz. Alkalien tritt auch beim kurzen Kochen keine Lösung oder Veränderung ein. Auch methylalkohol. Kali löst kalt nicht, beim Kochen färbt sich die Substanz braunviolett, die Flüssigkeit bräunlich. Eisenchlorid gibt keine Farbreaktion. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform.

4.327 mg Sbst.: 12.475 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.47, H 4.91. Gef. C 80.33, H 4.89.

2.5-Diphenyl-3.4-chino-furan (XI): Nach Dischendorfer<sup>9)</sup> wurde zunächst die rohe Mischung von *lin.* und *ang. p*-Benzo-tetraphenyl-difuran dargestellt, die Benzol-Mutterlaugen der 1. und 2. Umkrystallisation stark eingengt, mit Tierkohle entfärbt und mit Alkohol versetzt. Aus 100 g Benzoin 12 g Rohprodukt vom Schmp. 235—245° (korr.). In siedendem Eisessig wird dann mit dem doppelten Gewicht Chromtrioxyd wie oben beim Toluoinprodukt (s. A2) oxydiert und das getrocknete Oxydationsprodukt mit der noch heißen Mischung aus 100 ccm Schwefelsäure und 16 ccm Wasser (= 80-proz. Schwefelsäure) verrührt und 5 Min. stehengelassen. Die tiefblaue Lösung gibt beim Eingießen in 800 ccm Wasser eine orangefarbene Fällung, die abfiltriert und mit kalter 2-*n*. NaOH kalt digeriert wird, wobei 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon rot in Lösung geht und aus dem roten Filtrat gefällt werden kann (1.5 g aus Alkohol, Schmp. 203° korr.). Der alkal unlösliche Anteil wird mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol und wenig Tierkohle umkrystallisiert. Goldorangefarbene Stäbchen und Blättchen des Diphenylchino-furans vom Schmp. 177° (korr.), die gerade auslöschen. Ausb. 3.5 g. Löslichkeiten und sonstiges Verhalten wie beim roten Dimethylhomologen (s. o.).

3.866 mg Sbst.: 11.305 mg CO<sub>2</sub>, 1.470 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.98, H 4.03. Gef. C 79.75, H 4.26.

## Dibromid des 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furans (XVIII).

Die konz. Lösung des Chinofurans in Tetrachlorkohlenstoff wird mit 1½ Mol. Brom kurz aufgeköcht, dann auf dem Wasserbad stark eingedunstet, wobei sich derbe honiggelbe Krystalle des Bromadditionsproduktes abscheiden. Man krystallisiert aus heißem, aber nicht kochendem Eisessig um, damit keine Zersetzung unter Rotfärbung eintritt, dann nochmals aus Ligroin. Kanariengelbe, längliche schrägbegrenzte Blättchen mit gerader

<sup>8)</sup> Dissertat. Singer.

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. 66, 201 [1935].

Auslöschung, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr leicht in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff. Zur Analyse wird im Vak. bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd mehrere Tage getrocknet. Erwärmen im Vak. wird nicht vertragen. Bringt man die Substanz bei 150° in den Schmelzpunktsapparat und erhitzt rasch, so schmilzt sie nach Rotfärbung bei 157° (korr.), gleichzeitig tritt Bromwasserstoff auf. Mit wäßr. Natronlauge gekocht, färben sich die Krystalle äußerlich rot, Pyridin löst rot. In konz. Schwefelsäure allmählich Braunfärbung, bei vorsichtigem Erwärmen geht die Farbe durch Schwarz nach Blaurot, methylalkohol. Kali gibt Braunfärbung.

4.933 mg Sbst.: 9.455 mg CO<sub>2</sub>, 1.140 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (460.13). Ber. C 52.20, H 2.63. Gef. C 52.27, H 2.59.

Monobromsubstitutionsprodukt des 2.5-Diphenyl-3.4-chinofurans (XIX): Etwa 1 ccm des Dibromids wird im Reagensglas im Schwefelsäurebad von 165° erhitzt, bis die HBr-Entwicklung beendet ist. Das rotbraune Rohprodukt wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Schälchen auf dem Wasserbad eingedampft, dann in wenig Eisessig gelöst und 3 R.-Tle. heißer Alkohol sowie einige Tropfen Wasser zugegeben, so daß in der Hitze eben eine Trübung bleibt. Auch aus Ligroin prächtige rote Stäbchen oder Nadeln gerader Auslöschung, oft zu Büscheln vereinigt, Schmp. 168° (korr.), schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in Benzol. Heißes wäßr. Alkali gibt keine Veränderung, alkohol. Kali löst gelb, konz. Schwefelsäure sofort tiefblaurot.

5.035 mg Sbst.: 11.660 mg CO<sub>2</sub>, 1.320 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br (379.20). Ber. C 63.34, H 2.92. Gef. C 63.16, H 2.92.

Dibromsubstitutionsprodukt des 2.5-Diphenyl-3.4-chinofurans (XX): In Alkohol werden abwechselnd kleine Anteile des Diphenylchinofurans und überschüssiges Brom eingetragen und jedesmal bis zum Auflösen gekocht. Nach einiger Zeit fällt das Dibromprodukt schon in der Hitze in langen roten Nadeln aus, deren Menge sich beim mehrtägigen Stehen noch vermehrt. Sie werden mit Alkohol ausgekocht, in wenig Benzol gelöst, von geringen Mengen gelber Substanz abfiltriert und noch heiß die gleiche bis doppelte Menge Alkohol zugefügt. Braunrote verfilzende Nadelchen, aus Tetrachlorkohlenstoff leuchtend rote Stäbchen gerader Auslöschung vom Schmp. 229° (korr.) nach Sintern und Dunkelviolett-färbung.

4.810 mg Sbst.: 9.235 mg CO<sub>2</sub>, 0.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 52.43, H 2.20. Gef. C 52.36, H 2.25.

Die Mikromolekulargewichts-Bestimmung nach Rast gab völlig falsche Werte, die ebullioskopische nach Rieche in Benzol den Wert 488 (ber. 458.11).

Die Verbindung zeigt etwa dieselben Löslichkeiten wie das Monobromprodukt, verhält sich auch ebenso gegenüber Schwefelsäure und alkohol. Kali.

Acetylierung des 2.5-Diphenyl-3.4-chinofurans: Diese wurde in Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbad vorgenommen, indem man in kleinen Mengen etwa 100 mg eintrug und jedesmal den Farbumschlag von Gelb nach Grün abwartete. Aus der schließlich dunkelolivbraunen Lösung schieden sich nach Zusatz des gleichen Volumens Eisessig langsam farblose Krystalle aus, aus Alkohol seidig glänzende Nadeln gerader Auslöschung vom Schmp. 203° (korr.).

2.205 mg Sbst.: 5.790 mg CO<sub>2</sub>, 0.940 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 71.63, H 4.51. Gef. C 71.61, H 4.77.

Konz. Schwefelsäure löst carminrot, beim Erwärmen blaßgelb. In wäßr. Alkali unlöslich, mit methylalkohol. Kali beim Erwärmen rote Lösung, die sich nach längerem Stehen wie bei den Diaroylhydrochinonen entfärbt.

Zur Benzoylierung des 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furans wurden 100 mg in einer Mischung von Benzoylchlorid und Pyridin (1:1) erwärmt wobei die Lösung rotbraun wird. Nach einigem Stehenlassen wurde mit Alkohol versetzt, die ausgefallenen fast weißen Krystalle in Benzol gelöst und mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Farblose, rechteckige und schräg abgeschnittene Stäbchen vom Schmp. 225° (korr.). Konz. Schwefelsäure löst zuerst gelb, allmählich carminrot, beim Kochen mit methylalkohol. Kali tiefrote Lösung.

5.286 mg Sbst.: 15.035 mg CO<sub>2</sub>, 2.000 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 77.55, H 4.21. Gef. C 77.58, H 4.24.

## 269. Arnold Sommerfeld: Die Quantenstatistik und das Problem des Heliums II.

(Aus München eingegangen am 14. November 1942.)

### 1) Einleitung.

Der Chemiker kennt gut die klassische Statistik: die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung in der Gastheorie, den sie verallgemeinernden Boltzmann-Faktor und als Krönung des ganzen die Boltzmannsche Entropie-Wahrscheinlichkeits-Definition. Von der Quantenstatistik pflegt man dem Chemiker nur schüchterne Anfänge zuzumuten<sup>1)</sup>, z. B. die diskreten Energie-Niveaus des oszillierenden und rotierenden Moleküls beim Problem der spezifischen Wärme, die nach Nernst und Eucken zur Entartung der Oszillations- und Rotations-Freiheitsgrade bei tiefsten Temperaturen führen. Lediglich wenn der Chemiker sich mit der modernen Theorie des metallischen Zustandes beschäftigt, muß er von der wirklichen Quantenstatistik Kenntnis nehmen, nämlich von der sogen. Fermi-Statistik. (Man sagt auch: Fermi-Dirac-Statistik und könnte auch Pauli-Statistik sagen, weil das Paulische Ausschließungs-Prinzip ihr unterscheidendes Merkmal ist.) Daneben gibt es aber als gleichberechtigtes Gegenstück dazu die Bose-Statistik. (Man sagt auch Bose-Einstein-Statistik, weil der Inder S. N. Bose im Jahre 1924 ihre Anwendung auf die Lichtquanten beschränkt und Einstein sie unmittelbar darauf auf materielle Partikeln ausgedehnt hat.) Gemeinsam ist der Fermi- und Bose-Statistik, daß sie nicht Partikeln abzählen, wie die Boltzmann-Statistik (die Partikeln sind in der Quantentheorie nicht individualisierbar), sondern Zustände des Systems von Partikeln. Unterscheidend für sie ist, daß die Fermi-Statistik höchstens eine Partikel in jeder Zelle zuläßt (entsprechend dem Pauli-Prinzip), daß dagegen die

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. A. Sommerfeld u. L. Waldmann, Die Boltzmannsche Statistik und ihre Modifikation durch die Quantentheorie, Hand- und Jahrbuch der Chem. Physik, Bd. III, Tl. 2, S. 1.