

a) Mit stöchiometrischen Mengen flüssigen Chlors und Tris-trimethylen-benzols (III) nach der in ähnlichen Fällen von R. Riemschneider²⁶⁾ angegebenen Vorschrift. Eine Hemmungstrennschicht war nicht erforderlich.

b) Die Lösung von Tris-trimethylen-benzol (III) in reinem Tetrachlorkohlenstoff wurde zunächst einige Min. ohne Bestrahlung einem intensiven Chlorstrom ausgesetzt. Dabei mußte bei einigen Versuchen die entstehende Wärme durch Außenkühlung abgeleitet werden. Lief die Chlorierung normal an, so wurde kräftig mit einer ultravioletten Lichtquelle bestrahlt, wobei sich zeitweiliges Unterbrechen des Chloreinleitens und der Bestrahlung als vorteilhaft erwiesen. Der Chlorverbrauch wurde gewichtsanalytisch unter Berücksichtigung des mitgerissenen Tetrachlorkohlenstoffs (nachfolgende Intensivkühlung) kontrolliert. Der braune Kolbeninhalt wurde dann mit Cyclohexan versetzt und das sich abscheidende feste Rohprodukt abgesaugt. Unumgesetzter Kohlenwasserstoff III und niederschlorierte Produkte sind cyclohexan-löslich. Eine Extraktion mit absol. Äthanol in der Kälte reicherte das Hexachlorderivat XVII an, das über wenig Aluminiumoxyd (CCl_4) weiter zu trennen war (Tafel I). Das Vorliegen eines Hexachlorderivates wurde durch Halogenbestimmungen erwiesen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$ (411.1) Ber. Cl 51.76 Gef. Cl 52.13, 52.00, 52.06

206. Rudolf Pummerer und Günther Marondel: Über 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon und 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran, IV. Mitteil.¹⁾ über Diaroylhydrochinone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 27. Februar 1956)

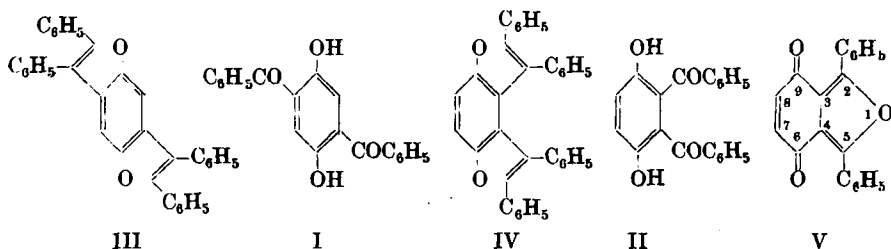
2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran wird von Acetanhydrid bzw. Benzoesäure-anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure schon kalt bzw. bei mittlerer Temperatur zum Diacylderivat des 2.3-Dibenzoylhydrochinons aufgespalten. Der Dimethyläther der letzteren Verbindung zeigt in konz. Schwefelsäure dieselbe tiefblaue Farbaktion und analoges Spektrum wie Chinofuran, ohne verändert zu werden. Der Bau der blauen Salze wird diskutiert.

A. Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran

O. Dischendorfer²⁾ hat die Gewinnung von 2.5- und 2.3-Dibenzoylhydrochinon (I bzw. II) durch Kondensation von Benzoin mit Hydrochinon mittels 73-proz. Schwefelsäure beschrieben, wobei zunächst lineares (III) und angulares (IV) Benzo-difuran entstehen, das lineare Derivat als Hauptprodukt. Durch oxydative Spaltung der beiden Furanringe mit Chromsäure entstehen dann die Dibenzoate des 2.5- und 2.3-Dibenzoylhydrochinons. Das 2.3-Dibenzoylhydrochinon geht, wie R. Pummerer und E. Singer fanden, mit konz. Schwefelsäure in 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V) über (II. Mitteil.¹⁾). Die Ausbeute an 2.3-Dibenzoylhydrochinon ist bei dem obigen Verfahren sehr bescheiden, die des daraus gewinnbaren reinen Chinofurans nach unserem

¹⁾ I. Mitteil.: R. Pummerer u. E. Buchta, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 101 [1936]; II. Mitteil.: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler u. E. Singer, ebenda **75**, 1976 [1942]; III. Mitteil.: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler, Chem. Ber. **84**, 583 [1947]. Die in der IV. Mitteil. geschilderten Versuche schließen sich an die von R. Pummerer u. E. Singer in der II. Mitteil., S. 1986, beschriebenen an. Diplomarbeit G. Marondel, Erlangen 1955. ²⁾ Mh. Chem. **66**, 201 [1935].

neuen verbesserten Verfahren (s. u.) etwa 2.4% des eingesetzten Benzoin-gewichts (3.4% d. Th.), doppelt soviel als früher.



O. Dischendorfer und W. Limontschew haben später³⁾ ein anderes Verfahren zur Kondensation von Benzoin mit Hydrochinon mitgeteilt, bei dem Borsäure-anhydrid als wasserentziehendes Mittel empfohlen wird. Unsere Hoffnung, damit vielleicht leichter zum 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran zu kommen, hat sich leider nicht erfüllt. Denn hier scheint sich die 2.3-Dibenzoyl-Verbindung kaum in Spuren zu bilden, während die 2.5-Verbindung in sehr guter Ausbeute entsteht. Weder konnten wir nach dem Trennungsverfahren der beiden Autoren mit 100-proz. Ameisensäure 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat aus dem Rohprodukt isolieren, noch gelang es, nach unserer Arbeitsweise aus dem oxydierten Rohgemisch mit konz. Schwefelsäure Diphenylchinofuran zu erhalten. Da Dischendorfer und Limontschew offenbar auch beim Borsäure-anhydrid-Verfahren 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon gewonnen haben, ist es unklar, ob der Unterschied der Ergebnisse in der Qualität des Borsäure-anhydrids oder sonst in einem geringfügigen Unterschied der Arbeitsweise liegt, der in der Veröffentlichung der genannten Autoren nicht mit größter Genauigkeit niedergelegt ist. Wir haben Versuche mit 4 Präparaten von Borsäure-anhydrid bei immer negativem Ergebnis bezüglich der 2.3-Verbindung durchgeführt (s. Versuchsteil).

Deshalb mußten wir wieder auf das ältere Verfahren von O. Dischendorfer mit 75-proz. Schwefelsäure zurückgreifen. Wir konnten das Gemisch von 2.3- und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat jetzt durch eine Verbesserung unseres früheren Verfahrens, nämlich 1stdg. Umsetzung mit konz. Schwefelsäure bei -15° , vorteilhafter auf Diphenylchinofuran verarbeiten. Das in weit überwiegender Menge entstehende 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat läßt sich so völlig verseifen und nachher durch Lauge vom Diphenylchinofuran trennen.

B. Aufspaltung von Diphenylchinofuran mit Säureanhydrid und Schwefelsäure

1. mit Acetanhydrid und Schwefelsäure

R. Pummerer und E. Singer¹⁾ hatten mit Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure beim mehrstündigen Kochen ein Produkt vom

³⁾ Mh. Chem. 80, 58 [1949].

Schmp. 203° erhalten*). Inzwischen hat W. Limontschew diesen Versuch wiederholt⁴⁾ und dabei nicht das obige Produkt vom Schmp. 203°, sondern 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat vom Schmp. 167° in 15 % Ausbeute erhalten. Seine Vermutung, daß unsere Substanz vom Schmp. 203° ihre Entstehung einer Verunreinigung des früher verwendeten Diphenylchinofurans durch 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon oder dessen Dibenzoat verdankt, ist wegen des nahe übereinstimmenden Schmelzpunktes und auch deswegen zutreffend, weil sie aus dem nach A. dargestellten Chinofuran nicht entsteht. Bei der früheren Darstellung von Diphenylchinofuran mit Schwefelsäure blieb leicht etwas 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat unverseift, das auch durch 4–5-maliges Umkristallisieren nur schwierig zu entfernen ist, wenn man nicht das Lösungsmittel wiederholt wechselt.

Dasselbe Ausgangsmaterial lieferte damals geringe Mengen eines Stoffes vom Schmp. 228°, die jedenfalls 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat waren, während wir jetzt übereinstimmend mit Limontschew feststellten, daß reines Chinofuran beim 2stdg. Kochen mit Benzoylchlorid in trockenem reinem Pyridin keine Verbindung vom Schmp. 228° liefert, sondern unverändert bleibt und auch nicht die von Limontschew beobachteten braunen Schmierungen gibt.

Wir haben neuerdings gefunden, daß unsere frühere, auch von Limontschew benutzte Arbeitsweise zur Aufspaltung von Diphenylchinofuran sehr wenig vorteilhaft ist. Viel bequemer und ergiebiger läßt es sich in der Kälte mit Acetanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure zum Diacetat des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons aufspalten. Jeder Tropfen Schwefelsäure ruft eine Farbvertiefung der goldgelben Lösung nach Braunrot hervor, solange noch Diphenylchinofuran in der Acetanhydridlösung vorhanden ist. (Näheres im Versuchsteil.) Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine nicht ganz vollständig verlaufende Aufspaltungsreaktion, da etwas hellorange Farbe immer bestehen bleibt und eine kleine Menge unverändertes Chinofuran immer im Diacetat vorhanden ist. Auch färbt sich farbloses Diacetat in Acetanhydrid + 1 Tropfen Schwefelsäure hellorange. Die Ausbeute an reinem Diacetat beträgt nach mehrfachem Umkristallisieren 60 % d. Theorie. Vierstündiges Kochen mit Acetanhydrid allein sowie Überleiten von Chlorwasserstoff verändert das Chinofuran nicht.

2. mit Benzoessäure-anhydrid und Schwefelsäure

In analoger Weise läßt sich Diphenylchinofuran in geschmolzenem Benzoessäure-anhydrid mit etwas Schwefelsäure in wenigen Minuten zum Dibenzoat des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons aufspalten. Nach 2maligem Umkristallisieren liegt der Schmelzpunkt richtig bei 176°, die Ausbeute bei 54 %.

Bei den Aufspaltungen mit Säureanhydriden läßt sich die konz. Schwefelsäure durch 60-proz. Überchlorsäure ersetzen.

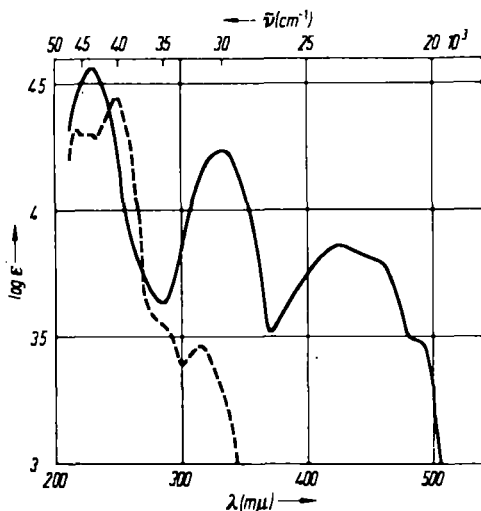
*) Wegen plötzlicher Einberufung von Dr. Singer zur Truppe konnte es nicht mehr näher untersucht werden. Auch die Wiederaufnahme der Arbeit unterblieb nach Kriegsende, da Dr. Singer leider im Jahr 1945 in einem Gefangenenlager bei Darmstadt gestorben ist.

⁴⁾ Chem. Ber. 86, 1362 [1953].

C. 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther und die Absorptionsspektren

2.3-Dibenzoyl-hydrochinon wurde in Natronlauge unter Stickstoff bei 60 bis 65° mit Dimethylsulfat methyliert. Die farblose Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur mit tiefblauer Farbe, deutlich tiefer als der blauviolette Farbton der Lösung des Diphenylchinofurans.

Der Vergleich der Absorptionsspektren des 2.5-Diphenyl-3.4-chinofurans und des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers (Abbild. 1) zeigt in Cyclohexan, wie zu erwarten, bedeutende Unterschiede. Die Absorption des Chinofurans ähnelt sehr der des Benzochinons und 1.4-Naphthochinons⁵⁾. Dagegen

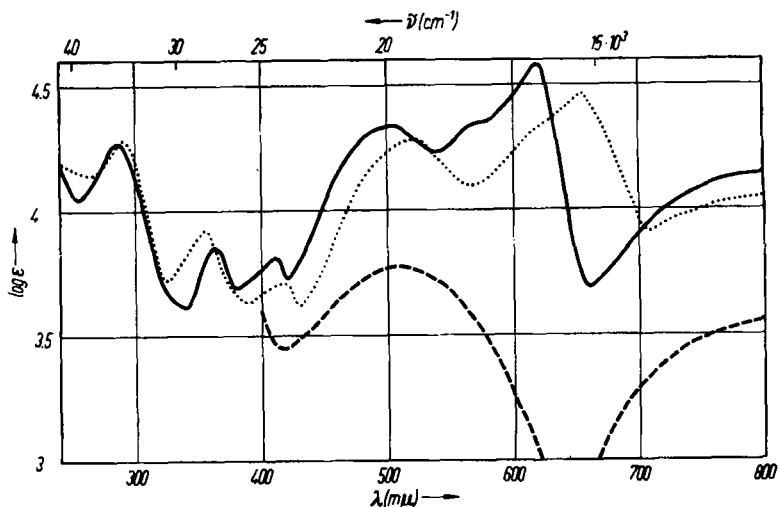


Abbild. 1

Absorptionsspektren in Cyclohexan von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V) ($2.10 \cdot 10^{-5} m$) (—) und von 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther ($1.65 \cdot 10^{-5} m$) (----)

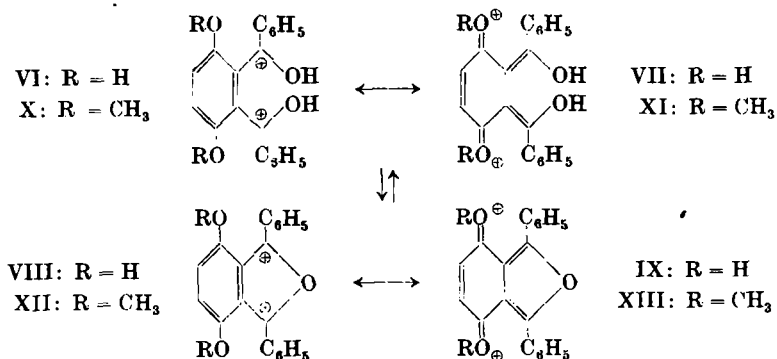
erweisen sich die Absorptionskurven der beiden Substanzen in konz. Schwefelsäure als ganz nahe verwandt (Abbild. 2), nur bei einigen Banden des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers zeigt sich im sichtbaren Gebiet eine geringe Verschiebung nach längeren Wellen. Dieses Ergebnis zwingt zu einer analogen Formulierung der beiden Lösungen in konz. Schwefelsäure. Diphenylchinofuran wie 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther scheiden sich aus der Lösung in konz. Schwefelsäure beim Eingießen in Wasser völlig unverändert wieder ab, es findet keine Abspaltung von Methanol statt.

⁵⁾ Vergl. dazu E. A. Braude, J. chem. Soc. [London] 1945, 490; A. K. Macbeth, J. R. Price u. F. L. Winzor, ebenda 1935, 327.



Abbild. 2. Absorptionsspektren von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V) in konz. Schwefelsäure ($1.70 \cdot 10^{-5} m$) (—), mit überschüss. Zinn(IV)-chlorid in Toluol ($3.53 \cdot 10^{-5} m$) (---) und von 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther in konz. Schwefelsäure ($1.49 \cdot 10^{-5} m$) (.....)

Pummerer und Singer formulierten die Bildung des Diphenylchinofurans aus 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon mittels konz. Schwefelsäure über folgende Sulfate (VI–IX).



(Überall sind zwei HSO_4^- Anionen zu ergänzen.)

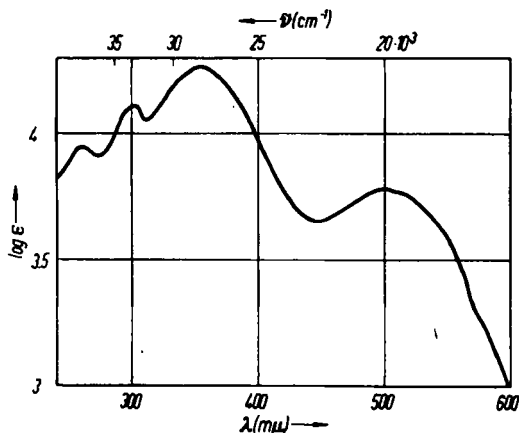
Das mesomere Sulfat (VIII \longleftrightarrow IX) kann bei der Hydrolyse Diphenylchinofuran geben, die Mesomerie kann die Ursache der tiefen Farbe sein. Das Chinofuran kann man als einen Verwandten des Dichinoyls betrachten, dessen Derivate (Tri- und Tetroxim) ebenfalls braungelb sind^{5a)}.

Im Falle der Dimethoxyverbindung bildet sich wahrscheinlich in analoger Weise primär das doppelte Carboniumion X, das mit dem Oxonium-

^{5a)} Beilstein, IV. Aufl., Bd. 7, S. 886.

ion XI in Mesomerie steht. Durch Wasser-Abspaltung bzw. -Wiederaufnahme können diese beiden Formen wohl im Gleichgewicht mit den mesomeren Zuständen XII- und XIII stehen. Die Analogie mit den Formeln VIII und IX ist dann vollständig. Die Ähnlichkeit der Absorptionskurven des Diphenylchinofurans und des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers in konz. Schwefelsäure ist mit der Annahme der Formeln XII und XIII gut erklärt.

Man kann weiterhin annehmen, daß in der Lösung nicht nur diese Disulfate, sondern vielleicht unter Mitwirkung der Hydroxylgruppen von X und XI auch Tri- und Tetra-sulfate bzw. entsprechende Ester vorhanden sind. Denn daß die freien 1.4-ständigen Hydroxylgruppen von X und XI in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nicht verestert werden sollten, ist unwahrscheinlich. Umgekehrt wissen wir (s. oben S. 1455), wie leicht Schwefelsäure in Acetanhydrid den Ring des Chinofurans sehr weitgehend aufspaltet. Deswegen liegt die Existenz von Schwefelsäureestern der Carbinolgruppen von X und XI, die im Gleichgewicht mit den Chinofuransalzen XII und XIII stehen könnten, durchaus im Bereich der Möglichkeit. Den letzteren Formeln kommt aber schon deshalb höhere Bedeutung zu, weil sie die tiefblaue Farbe gegenüber der nur roten des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons in Schwefelsäure gut erklären. Dessen Absorption in Schwefelsäurelösung (Abbild. 3) weicht von den zwei



Abbild. 3. Absorptionsspektrum von 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon (I) in konz. Schwefelsäure ($1.96 \cdot 10^{-5} m$)

anderen der 2.3-Verbindungen auch stark ab. Auch der Dimethyläther der 2.5-Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure nur rot, etwas bläulichgrün als das freie Hydrochinon.

D. Zinntetrachlorid-Addukt des Diphenylchinofurans

Mit 1 Mol. Zinntetrachlorid bildet Diphenylchinofuran in Toluol ein Additionsprodukt von intensiv rotvioletter Farbe. Das Spektrum (Abbild. 2) einer Toluollösung mit überschüssigem Zinntetrachlorid zeigt eine ganz andere

Absorption als die Lösungen des Chinofurans und des 1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzols in konz. Schwefelsäure.

Bei einfachen Chinonen ist die Absorption der Schwefelsäurelösungen und der Zinntetrachlorid-Addukte sehr ähnlich befunden worden^{5b)}. Beim Chinofuran greift die Schwefelsäure also vermutlich nicht nur an den Carbonylgruppen, sondern auch am Furanteil an (vergl. X und XII). Das Zinntetrachlorid-Addukt des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers wie des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers ist nur gelb.

E. 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran und 2.4-Dinitrophenylhydrazin

In alkoholischer Lösung reagiert das Chinofuran mit Dinitrophenylhydrazin, das, in 50-proz. Schwefelsäure gelöst, zugesetzt wird, beim $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Bildung eines tiefroten Kondensationsprodukts. Nach der Analyse ist ein Sauerstoffatom durch die Gruppe $=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$ ersetzt. Ob ein richtiges Monophenylhydrazon oder die isomere *p*-Hydroxy-azo-Verbindung vorliegt^{5c)}, konnten wir noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Auch der Eintritt des Dinitrophenylhydrazonrestes an Stelle des Brückensauerstoffs wäre denkbar. Trockenes Pyridin löst rot, doch schon einige Tropfen Wasser vertiefen die Farbe zu Blau, der Farbe der Salze, die auch mit alkoholischen Alkalien entstehen. Auch beim längeren Kochen mit großem Überschuß des Reagens tritt kein zweites Molekül Dinitrophenylhydrazin ein.

Beschreibung der Versuche

A. Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V)

1. Die Kondensation von Hydrochinon und Benzoin in 73-proz. Schwefelsäure²⁾: Nach Dischendorfers Vorschrift wurde zunächst die rohe Mischung von *lin.* und *ang.* Benzo-tetraphenyl-difuran (III u. IV) hergestellt, die Benzolmutterlaugen der 1. und 2. Umkristallisation stark eingeeengt und mit Tierkohle zur Entfärbung gekocht. Aus der filtrierten, fast farblosen Lösung fiel nach dem Versetzen mit Alkohol ein schwach gelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 234–243°; Ausb. 10–12 g aus 100 g Benzoin.

Ohne nach Dischendorfer zu fraktionieren, oxydierten wir nach seiner Vorschrift in siedendem Eisessig mit Chromsäure-anhydrid. Nach starkem Einengen wurde durch Eingießen in heißes Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet: 12.7 g schwachgelbes Gemisch der Dibenzoate von 2.3- und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon. Schmp. 200 bis 230° (Ausb. 93% d. Th.).

Die Verseifung und der Ringschluß zum Diphenylchinofuran wurden in Abänderung unseres früheren Verfahrens (II. Mitteil.¹⁾) jetzt zur Vermeidung von Schmierbildung mit 120 g konz. Schwefelsäure bei –15° durch 1stdg. Rühren ausgeführt. Die Zugabe des Dibenzoatgemisches erfolgte in kleinen Portionen, schließlich wurde die tief blau-violette Lösung allmählich in 1 l Eiswasser eingetragen und dabei durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur möglichst niedrig gehalten. Die orangefarbene Fällung wurde abfiltriert und in 2*n*NaOH kalt digeriert, wobei das durch Verseifung entstandene 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon rot in Lösung ging. Der alkali-unlösliche braunorange Rückstand aus 12–13 g obigen Gemisches ist 3–3.5 g rohes Diphenylchinofuran, das

^{5b)} K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2568 [1908].

^{5c)} Vergl. zu dieser Frage die Arbeiten von W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. **334**, 143 [1904]; **357**, 173 [1907].

nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit ganz wenig Tierkohle richtige Analysenzahlen gab.

Bei der früheren Arbeitsweise sind mikroskopisch neben den orangen Kristallen noch einzelne weiße Körnchen von 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat zu bemerken, die auch bei 5maligem Umkristallisieren aus Alkohol nicht verschwinden. Durch abwechselndes Kristallisieren aus Benzol, Essigester und Alkohol lassen sie sich schließlich entfernen, bei 1stdg. Verseifung mit konz. Schwefelsäure von -15° dürfen sie nicht auftreten, was einen großen präparativen Vorteil darstellt. Aus 100 g Benzoin wurden 2.4 g reines Diphenylchinofuran (3.4% d. Th.) erhalten, wobei immer in Ansätzen von 20 g Benzoin gearbeitet wurde, da größere Ansätze geringere Ausbeuten ergaben.

2. Die Trennung von 2.5- und 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat mit höchstprozentiger Ameisensäure gelingt nach Dischendorfer und Limontschew³⁾, da durch dieses Reagens nur die 2.5-Verbindung verseift und gelöst wird. Mit der 30fachen Menge 99.7-proz. Ameisensäure sind wir allerdings bei 16stdg. Kochen nach den genannten Autoren nicht zum Ziel gekommen, sondern erst nach 28 Stunden. Da die Autoren nicht angeben, wie sie ihre 100-proz. Ameisensäure gemacht haben, wählten wir den Weg von M. Hamel¹⁾, wobei Natriumformiat in 98–100-proz. Ameisensäure (Merck) suspendiert und mit Schwefelsäure-monohydrat destilliert wurde. Dabei erhielten wir eine 99.7-proz. Säure.

Weicht man durch Verwendung stärker wasserhaltiger Ameisensäure von der Vorschrift ab, so geht die verseifende Wirkung stark zurück. Schon mit der Merckschen 99-proz. Säure waren nach 21stdg. Kochen nur 57% des Dibenzoats verseift.

3. Kondensation von Hydrochinon und Benzoin mit Hilfe von Borsäure-anhydrid: Nach Dischendorfer und Limontschew³⁾ muß man annehmen, daß auch mit Borsäure-anhydrid statt 73-proz. Schwefelsäure ein Gemisch von *lin.* und *ang.* Benzotetraphenyl-difuran entsteht, das die Autoren nach der Chromsäureoxydation mit 100-proz. Ameisensäure auf 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon und 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat aufarbeiteten.

Wir haben 4 Versuche mit Borsäure-anhydrid – genau nach obiger Vorschrift – unternommen:

1. mit einem älteren Laboratoriumspräparat von Anhydrid
2. mit einem im Eisentiegel selbst erschmolzenen Borsäure-anhydrid
3. mit einem frisch von Merck bezogenen Präparat, das im Eisenmörser gepulvert worden war
4. mit demselben Merckschen Präparat, das in der Porzellan-Kugelmühle gepulvert worden war.

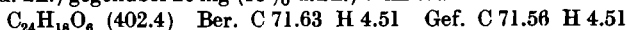
Bei allen Ansätzen wurden sehr gute Ausbeuten an 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat erhalten. Es war aber weder mit 99.7-proz. Ameisensäure noch mit konz. Schwefelsäure möglich, aus dem Rohprodukt wägbare Mengen von 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat bzw. 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran zu isolieren. Letzteres war auch nicht einmal qualitativ mit konz. Schwefelsäure nachzuweisen. Daher haben wir zur Darstellung des Chinofurans auf das ältere Dischendorfersche Verfahren mit 73-proz. Schwefelsäure zurückgegriffen (s. oben).

B. Aufspaltung des Diphenylchinofurans mit Säureanhydriden und etwas Schwefelsäure

1. Versuche mit Acetanhydrid und Schwefelsäure: 0.1 g Chinofuran wurden in 30 ccm Acetanhydrid bei Raumtemperatur gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser von $11-12^{\circ}$ aus der Mikrobürette 0.5 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, worauf die Farbe von Orange nach Dunkelorange bis Rotbraun umschlug. Das Ende der Reaktion gab sich nach 30–48 Stdn., je nach der Zimmertemperatur, durch starke und nicht mehr zunehmende Aufhellung der Lösung zu schwach Hellorange zu erkennen. Nun wurde in 200 ccm Eiswasser eingerührt, die farblose bis schwach

⁶⁾ Collegium 1905, 147; ref. nach C. 1905 I, 1701.

gelbliche Fällung mit einer Lösung von Hydrogencarbonat und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 70° wurden 127 mg einer schwach gelb gefärbten, kristallinen Substanz isoliert, die einer Rohausbeute von 95% an 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat entsprachen. Um analysenreine Substanz zu erhalten, muß das Rohprodukt, das etwas zu wenig Kohlenstoff zeigt, nacheinander aus verd. Aceton, Alkohol und Petroläther umkristallisiert werden. Die farblosen Blättchen von meist rhombischem Umriß zeigen alle von Dischendorfer und Limontschew bereits beschriebenen Reaktionen. Ausb. 80 mg (60% d. Th.) gegenüber 20 mg (15% d. Th.) beim Wärmeverfahren von Limontschew.



Bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung im Röhrchen schmilzt das Präparat bei 165°. Im Monoskop beobachtet man aber, daß ein wechselnder Anteil der Substanz schon bei 143° schmilzt, der überwiegende Rest dann scharf bei 165°. Weder häufiges Umkristallisieren noch Sublimation unter stark vermindertem Druck ändern daran etwas, auch ein nach dem Wärmeverfahren oder ein bei -30° dargestelltes Produkt zeigt das gleiche Verhalten, so daß man an Dimorphismus denken kann.

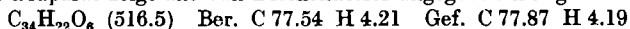
Im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen wurden die Kristalle untersucht, wofür wir Hrn. Prof. Dr. Th. Ernst und Hrn. Dr. W. Lindemann unseren verbindlichsten Dank sagen. Sie teilten uns darüber folgendes mit:

„Das Präparat läßt zwei verschiedene Phasen erkennen, die innig miteinander verwachsen sind. Besonders bei der Einbettung in Methylenjodid zeigen die beiden Kristallarten verschiedene Löslichkeit und unterschiedliches, wenn auch ähnliches kristallopisches Verhalten.

Die gegen Lösungsmittel beständigeren, einheitlich bei 143° schmelzenden Kristalle zeigen Rautenform mit einem spitzen Winkel von 77°. Die Brechungsquotienten für diese Rauten wurden mit $n\alpha' = 1.5592$ und $n\gamma' = 1.6880$ bestimmt. Der optische Charakter ist zweiachsig negativ, $2\nu\alpha \sim 70^\circ$, $\zeta > \nu$.

Auch die andere Kristallform ist zweiachsig, mit etwas verschiedenem Brechungsquotienten und daher auch im Relief unterschiedlich. Genauere Bestimmungen konnten bei der schnellen Löslichkeit nicht durchgeführt werden.“

2. Versuch mit Benzoesäure-anhydrid und Schwefelsäure: 100 mg Chinoxalin wurden in überschüss. geschmolzenes Benzoesäure-anhydrid (ca. 5 g) eingetragen und im siedenden Wasserbad die vollständige Lösung abgewartet. Die tieforange Schmelze wurde tropfenweise mit konz. Schwefelsäure zersetzt, wobei wie oben Farbveränderung nach tief Braunrot eintrat. Im Verlauf von 15–20 Min. unter fortwährendem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad trat allmählich wieder Farbaufhellung ein. Nach Zufügung von im ganzen 0.2 ccm Schwefelsäure aus der Mikrobürette trat keine Farbvertiefung mehr auf. Es wurde noch 15 Min. erwärmt, dann erkalten gelassen, pulverisiert und in 80–100 ccm 2N NaOH eingetragen. Nach Weglösen des Benzoesäure-anhydrids und gründlichem Waschen mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, resultierten 147 mg eines schwach orange gefärbten Kristallissats, Rohausbeute 84%, bez. auf 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat; aus Eisessig und Methanol umkristallisiert, 94 mg dünne farblose Nadeln vom Schmp. 176° (54% d. Th.). Das Präparat zeigt alle von Dischendorfer angegebenen Eigenschaften²⁾.



C. Methylierung des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons (II)

0.1 g des Hydrochinons II wurden in 8 ccm 0.5-proz. Natronlauge gelöst, die weitere Reaktion wegen der Luftempfindlichkeit der Alkalilösungen von Diaroylhydrochinonen⁷⁾ unter Stickstoff durchgeführt. Bei 60–65° wurden unter kräftigem Schütteln 150–170 mg Dimethylsulfat allmählich zugegeben, wobei die Lösung verblaßte und schließlich annähernd farblos wurde. Nach weiterem 1/2 stdg. Erwärmen auf 60–65° wurde das abgeschiedene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aus verd. Alkohol, verd. Aceton, Cyclohexan farblose, feine Nadeln vom Schmp. 191–192°.

⁷⁾ O. Dischendorfer, K. Lercher u. J. Marek, Mh. Chem. 80, 333 [1949].

In Äther ist die Substanz mäßig löslich, in Petroläther fast unlöslich, andere organische Solvenzien lösen schon kalt leicht. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Kristalle augenblicklich mit intensiv blauer Farbe, deutlich tiefer als die mehr violette des Chinofurans. Beim Eingießen der blauen Lösung in Wasser fällt unverändertes Ausgangsprodukt vom Schmp. 191–192° aus, auch bei 2stdg. Einwirkung der Säure wird kein Methanol abgespalten.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.23 OCH_3 17.91 Gef. C 76.59 H 5.45 OCH_3 18.45

D. Additionsprodukt von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran mit Zinntetrachlorid

In der eben nötigen Menge (5–7 ccm) absolut wasserfreien Toluols wurden 80 mg Chinofuran kalt gelöst und zu dieser orangefarbenen Lösung langsam tropfenweise eine Lösung von 4–5 Tropfen frisch dest. Zinntetrachlorids in 2 ccm Toluol zugefügt, wobei die Farbe in dunkles Rot umschlug. In der Kühltrube bei –15° begann alsbald die Abscheidung tief rotvioletter Kristalle, deren Menge sich durch Zusatz von trockenem Petroläther noch vermehren ließ. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde die Substanz auf einer für mikroanalytische Zwecke gelieferten Glasfritte G 3 von Schott & Gen., Jena, abgesaugt, 2mal mit Petroläther gewaschen und über Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet. Ausb. 99 mg (67% d. Th.).

$C_{20}H_{12}O_3 \cdot SnCl_4$ (560.8) Ber. Chinofuran 53.54 Sn 21.16 Cl 24.71

Gef. Chinofuran 53.19 Sn 22.36 Cl 24.48

Zur Analyse wurde die Substanz mit verd. Salpetersäure zerlegt, das abgeschiedene Chinofuran abgesaugt, das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt, die Hälfte der Lösung auf Chlorion nach Volhard, die andere Hälfte zur Bestimmung des Zinns als SnO_2 verarbeitet. Die Substanz ist außerordentlich hygroskopisch.

E. Reaktionsprodukt des Diphenyl-chinofurans mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin

Zu einer Lösung von 100 mg Chinofuran in 70–80 ccm siedendem Alkohol fügte man unter weiterem Kochen 7 ccm einer Lösung zu, die aus 0.4 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin durch Auflösen in 2 ccm konz. Schwefelsäure + 3 ccm Wasser und Eingießen in 10 ccm Alkohol bereitet worden war. Sofort trat Rotbraunfärbung auf, allmählich schied sich ein tiefgefarbter, amorpher Niederschlag ab, der nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen heiß abgesaugt wurde. Man wusch auf der Nutsche mit kaltem Alkohol und kristallisierte öfters aus Benzol und Toluol um. Ausb. 92 mg (55% d. Th.) dunkelrote, goldglänzende derbe Nadeln; Schmp. 262° unter Braunfärbung.

Die Analyse zeigt, daß bei der Reaktion 1 Mol. Wasser² ausgetreten ist:

$C_{22}H_{16}O_6N_4$ (480.4) Ber. C 64.99 H 3.35 N 11.66 Gef. C 65.22 H 3.35 N 11.59

Die Kristalle sind unlöslich in Petroläther und Alkohol. Siedender Essigester löst wenig, Benzol, Toluol heiß leicht, kalt mäßig, Pyridin schon kalt leicht. Wasserfreies Pyridin löst dunkelrot, auf Zugabe von 2–3 Tropfen Wasser tiefblau. Alkoholische Lauge löst ebenfalls dunkelblau, wäßrige nicht, konz. Schwefelsäure löst dunkelgrün. Bei kurzem Stehenlassen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure erfolgt keine Veränderung im Gegensatz zum Chinofuran.

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem „Monoskop IV“ – Mikro-Schmelzpunktsapparat der Fa. H. Bock, Frankfurt a. M. – ausgeführt und liegen um 2° tiefer als die im Röhrchen gemessenen. Die Mikroanalysen stammen aus dem Mikroanalytischen Laboratorium Alfred Bernhardt, Mülheim/Ruhr.

F. Messungen der Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Zeiß-Opton-Spektrographen M4 Q aufgenommen, für dessen Überlassung das Institut der Deutschen Forschungsgemeinschaft den besten Dank ausspricht.

Das als Lösungsmittel verwendete Cyclohexan wurde nach G. Hesse und H. Schildknecht⁸⁾, das Toluol nach M. Pestemer⁹⁾ gereinigt. Die chemisch reine konz. Schwefelsäure wurde nicht weiter gereinigt.

Die Lage der Absorptionsmaxima sowie die Konzentrationen der jeweils zur Messung gelangten Lösungen gehen aus den Abbild. 1–3 bzw. aus den Tafeln 1 und 2 hervor.

Tafel 1. λ_{\max} -Werte und zugehörige Extinktion von Diphenylchinofuran und 1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol in Cyclohexan

Chinofuran in Cyclohexan ($2.10 \cdot 10^{-5} m$)	1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol in Cyclohexan ($1.64 \cdot 10^{-5} m$)
230 μ (log ϵ 4.56)	217 μ (log ϵ 4.32)
334 „ („ 4.24)	247 „ („ 4.45)
430 „ („ 3.85)	315 „ („ 3.46)

Tafel 2. λ_{\max} -Werte und zugehörige Extinktion von Chinofuran, 1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon in konz. Schwefelsäure sowie von Diphenylchinofuran + überschüss. SnCl_4 in Toluol

Chinofuran in konz. H_2SO_4 ($1.7 \cdot 10^{-8} m$)	1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol in konz. H_2SO_4 ($1.49 \cdot 10^{-8} m$)	Chinofuran + überschüss. SnCl_4 in Toluol ($3.53 \cdot 10^{-5} m$)	2.5-Dibenzoyl-hydrochinon in konz. H_2SO_4 ($1.96 \cdot 10^{-5} m$)
284 μ (log ϵ 4.27)	289 μ (log ϵ 4.28)	510 μ (log ϵ 3.77)	260 μ (log ϵ 3.94)
363 „ („ 3.85)	355 „ („ 3.92)		302 „ („ 4.11)
410 „ („ 3.81)	420 „ („ 3.71)		355 „ („ 4.26)
505 „ („ 4.34)	520 „ („ 4.28)		500 „ („ 3.77)
620 „ („ 4.58)	655 „ („ 4.46)		

207. Horst Böhme und Helmut Bentler: Über α,β -ungesättigte Sulfide und Sulfone

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]
(Eingegangen am 29. Februar 1956)

α,β -ungesättigte Thioäther sind durch Erhitzen der entsprechenden α -Chloralkyl-sulfide mit Dimethylanilin leicht zugänglich und liefern bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure α,β -ungesättigte Sulfone.

Nur wenige α,β -ungesättigte Thioäther sind bisher beschrieben worden, meist Vinyl-alkyl-sulfide, die man durch Umsetzung von Vinylbromid und Natriummercaptid¹⁾ oder durch Anlagerung von Mercaptan an Acetylen²⁾ gewonnen hat. Eine allgemeiner anwendbare Darstellungsmethode schien nun die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den leicht zugänglichen³⁾

⁸⁾ Angew. Chem. **67**, 737 [1955].

⁹⁾ Angew. Chem. **63**, 118 [1951].

¹⁾ D. Strömholm, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 840 [1900]; J. Locvenich, J. Losen u. A. Dierichs, ebenda **60**, 950 [1927].

²⁾ W. Reppe u. F. Nicolai, Dtsch. Reichs-Pat. 617543 vom 24. 9. 1933; C. 1936 I, 642.

³⁾ H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1610 [1936]; H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 [1949].