

JNANENDRA NATH CHATTERJEA, VISHNU NARAIN MEHROTRA
und SUNIL KUMAR ROY

Synthese von Furanverbindungen, XXIV¹⁾

Synthese des angularen Dinaphthofurans

Aus dem Department of Chemistry, Patna University, Patna-5, Indien

(Eingegangen am 18. Oktober 1962)

Es wird gezeigt, daß α -Brasan (III) im Naphthalinkern acyliert wird, und daß es durch Succinoylierung und Folgereaktionen in das benzologe Phenanthro-cumaron XVIII übergeführt wird. Ferner werden zwei eindeutige Synthesen des angularen Dinaphthofurans (I) mitgeteilt.

Erst unlängst haben WOROSHZOW und Mitarbb.²⁾ das angulare Dinaphthofuran (I) in guter Ausbeute erhalten, indem sie Tetralon mit Selen erhitzen. Dieses Dinaphthofuran wurde erstmals von ORCHIN und Mitarbb.^{3a)} bei Dehydrierungsstudien in flüssiger Phase entdeckt und später^{3b)} auch isoliert. Obgleich die Konstitution der Verbindung durch ihre Bildungsweise gesichert scheint, hielten wir ihre eindeutige Synthese auf dem alsbald in diesem Laboratorium entwickelten Wege für wünschenswert.

Eine Syntheseplanung für I ging aus von α -Brasan (III), jetzt aus Steinkohlenteer zugänglich⁴⁾. Wir hatten erwartet, daß die Überführung von III in dessen 7.8-Benzologes, das Dinaphthofuran I, mittels der bewährten Succinoylierungsmethode möglich sei, wenn auch andere Reaktionswege nicht ausgeschlossen erschienen, da α -Brasan in der 5- wie in der 8-Stellung acylierbar sein sollte. In Wirklichkeit lieferte es bei der Succinoylierung in Nitrobenzol eine einzige γ -Ketosäure (IV), erhältlich auch durch Friedel-Crafts-Acetylierung von III zu VI, gefolgt von dessen Bromierung zu VII und anschließender Umsetzung mit Natriummalonester. Daß in beiden Fällen die Acylierung im Naphthalinkern stattfindet, ging daraus hervor, daß 5-Äthyl- α -brasan (VIII), gewonnen durch Wolff-Kishner-Reduktion von VI, sich als verschieden erwies von 8-Äthyl- α -brasan (IX), das wir auf folgendem eindeutigen Wege synthetisieren konnten:

4-Äthyl-anisol wurde durch Gattermann-Reaktion in guter Ausbeute in den Aldehyd XI verwandelt, dieser mittels der Standard-Azlacton-Synthese in das Nitril XII übergeführt, das hieraus erhältliche Ketonitril XIII⁵⁾ durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig unter Verseifung und Decarboxylierung zum Cumaron XIV cyclisiert, dessen Formylierung mittels Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid den

1) XXIII. Mitteil.: J. N. CHATTERJEA und V. N. MEHROTRA, J. Indian chem. Soc., im Druck.

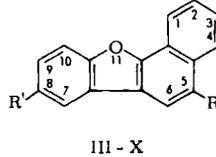
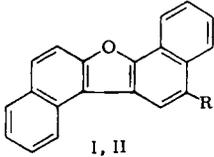
2) N. N. WOROSHZOW JR. und W. A. KOPTJUG, Zhur. Obschei Khim. **28**, 2981 [1958]; C. A. **53**, 9163 [1959].

3) a) M. ORCHIN, L. REGGEL und R. A. FRIEDEL, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2743 [1949];
b) M. ORCHIN und L. REGGEL, ebenda **73**, 1877 [1951].

4) O. KRUBER und R. OBERKOBUSCH, Chem. Ber. **84**, 831 [1951].

5) J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **34**, 98 [1957].

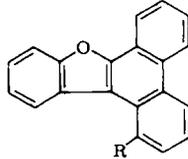
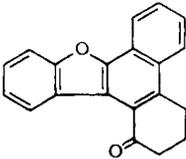
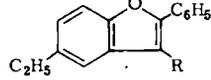
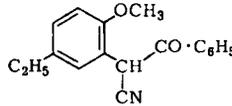
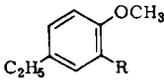
Aldehyd XV⁶⁾ ergab. Über das entsprechende Azlacton gelangten wir hieraus zur Brenztraubensäure XVI, die sich mittels wäßriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig cyclisieren ließ zu einem rohen Gemisch der Säure X und deren Decarboxylierungsprodukt IX, aus dem wir das letztere durch Destillation mit Kalk isolierten.



I: R = H
II: R = CO₂H

III: R = R' = H
IV: R = CO·CH₂·CH₂·CO₂H; R' = H
V: R = CH₂·CH₂·CH₂·CO₂H; R' = H
VI: R = CO·CH₃; R' = H

VII: R = CO·CH₂Br; R' = H
VIII: R = C₂H₅; R' = H
IX: R = H; R' = C₂H₅
X: R = CO₂H; R' = C₂H₅



Durch Clemmensen-Reduktion der Ketosäure IV bereiteten wir die Buttersäure V, die bei der Cyclisierung ein einziges Keton (XVII) lieferte. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließende Dehydrierung führte zum Phenanthro-cumaron XVIII. Das Methylderivat XIX entstand aus dem Keton XVII durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid, gefolgt von Dehydratisierung und Dehydrierung mittels Palladium-Kohle.

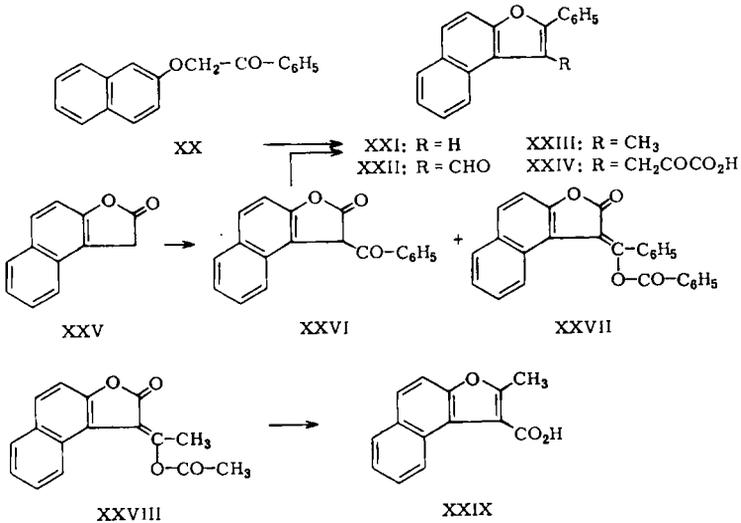
Synthetisiert haben wir das angulare Dinaphthofuran I schließlich, ausgehend von 2-Phenyl-4.5-benzo-cumaron (XXI) und von 3-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (XXXI). Das erstere bereiteten wir bequem und quantitativ durch Behandeln von ω-[β-Naphthoxy]-acetophenon (XX) mit Polyphosphorsäure bei 150^o^{7, 8)}. Auch die säurekatalysierte Umlagerung von 3-Benzoyl-4.5-benzo-cumaron-(2) (XXVI) führte zu XXI. XXVI entstand zusammen mit seinem Enolbenzoat XXVII bei der Benzoylierung des 2-Hydroxy-naphthalin-essigsäure-(1)-lactons (XXV) mittels Benzoessäureanhydrid/

⁶⁾ J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **34**, 347 [1957].

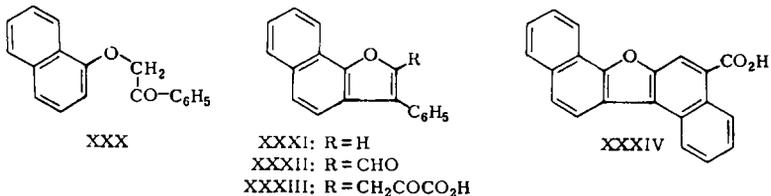
⁷⁾ W. DAVIES und S. MIDDLETON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 822.

⁸⁾ J. N. CHATTERJEA, Sci. and Cult. [Calcutta] **24**, 40 [1958].

Natriumbenzoat⁹⁾. Bei dieser Umwandlung (XXVI → XXI) wird während der Umlagerung Kohlendioxyd entwickelt. Eine ähnliche Umlagerung erfährt das durch Kondensation des Lactons XXV mit Acetanhydrid/Natriumacetat gewonnene Enolacetat XXVIII des 3-Acetyl-4.5-benzo-cumaronons-(2), hier zur 2-Methyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(3) (XXIX) führend.



XXI formylierten wir mittels Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid zu 2-Phenyl-3-formyl-4.5-benzo-cumaron (XXII) und überführten diesen Aldehyd über das entsprechende Azlacton in die α -Ketosäure XXIV. Die Cyclodehydratisierung dieser Ketosäure war, offenbar infolge von Nebenreaktionen, niemals vollständig, so daß das Endprodukt I, entstanden aus der Ringschlußsäure II durch Decarboxylierung mittels Natronkalkdestillation, nicht rein erhältlich war. Eine hartnäckige Verunreinigung ließ sich als 3-Methyl-2-phenyl-4.5-benzo-cumaron (XXIII) identifizieren, gebildet offensichtlich durch alkalikatalysierte Spaltung von XXIV bei der hohen Temperatur. Eine authentische Probe von XXIII wurde zum Vergleich durch Wolff-Kishner-Reduktion des Aldehyds XXII hergestellt.



Ein besseres Ergebnis erzielten wir schließlich, ausgehend von 3-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (XXXI), das bei der Cyclisierung von ω -[α -Naphthoxy]-acetophenon (XXX) in guter Ausbeute entsteht. XXX entsteht glatt aus α -Naphthol und Phenacylbromid. Auch XXXI ließ sich mittels Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid zum

⁹⁾ J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. 33, 175 [1956].

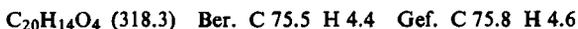
Aldehyd XXXII formylieren, der wie oben über das Azlacton die α -Ketosäure XXXIII lieferte.

Mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig schloß diese Ketosäure den Ring zur Carbonsäure XXXIV, die bei der Destillation mit Natronkalk zum angularen Dinaphthofuran I decarboxyliert wurde. Dessen Trinitrobenzolat war identisch mit einer freundlicherweise von Prof. M. ORCHIN übersandten Probe. Ebenso entsprach das UV-Spektrum dem von ORCHIN und REGGEL^{3a)} beschriebenen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmp. sind unkorrigiert.

Die *Succinylierung von α -Brasan (III)*, in gleicher Weise ausgeführt wie bei β -Brasan, lieferte 60% der γ -Ketosäure IV in farblosen Platten vom Schmp. 212°.



Friedel-Crafts-Acetylierung von α -Brasan (III): Eine Lösung von 2.6 g III in 25 ccm Nitrobenzol behandelte man mit 1.0 g *Acetylchlorid*, kühlte auf -3° , setzte 2.0 g *Aluminiumchlorid* zu und beließ das Reaktionsgemisch für 36 Stdn. im Eisschrank, wobei sich ein orange-farbener Komplex abschied. Nach Entfernen des Nitrobenzols mit Wasserdampf gewannen wir 1.6 g *5-Acetyl- α -brasan (VI)* in seidigen Nadeln mit Schmp. 172° (aus Eisessig).



Das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* kam aus Eisessig in orangefarbenen Platten mit Schmp. $>305^\circ$.

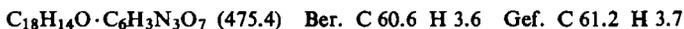


5-Bromacetyl- α -brasan (VII): Eine Lösung von 0.5 g *Keton VI* in 10 ccm Chloroform wurde mit 0.2 ccm *Brom*, gelöst in 2 ccm Chloroform, versetzt, wobei das Brom schnell aufgenommen wurde. Die Chloroformlösung wurde mit wäßr. Natriumcarbonatlösung gewaschen und hinterließ nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels 0.7 g *Bromderivat VII*, das aus Eisessig in seidigen Nadeln mit Schmp. 125° kristallisierte.



γ -Ketosäure IV: Die Lösung von 0.6 g des vorstehenden *Bromketons VII* in 10 ccm Benzol gab man zu einer Suspension von *Natriummalonester* (0.05 g Natrium; 0.36 g Malonsäurediäthylester) in 5 ccm Benzol. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, angesäuert, danach die Benzolschicht abgetrennt. Der nach Entfernen des Benzols verbliebene Rückstand wurde mit methanol. Kaliumcarbonat (0.4 g in 6 ccm) 1 Stde. lang hydrolysiert. Den Verdampfungsrückstand versetzte man mit Wasser, klärte mit Kohle, säuerte an, sammelte und trocknete die rohe Malonsäure. Sie wurde 5 Min. auf 190–200° erhitzt und die dunkle Schmelze aus Eisessig umkristallisiert: schwärzliche Kristalle der γ -Ketosäure IV mit Schmp. und Misch-Schmp. 212°.

5-Äthyl- α -brasan (VIII): Eine Mischung von 0.5 g *5-Acetyl- α -brasan (VI)*, 0.5 ccm 100-proz. *Hydrazin-hydrat* und 5 ccm *Diäthylenglykol* wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man kühlte ab, versetzte mit 1 g Kaliumhydroxyd und destillierte das Flüchtige ab. Nach Erhöhung der Temperatur auf 200° für 3 Stdn. lieferte die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches öliges *5-Äthyl- α -brasan (VIII)*, dessen kristallines *Pikrat* bei 115–116° schmolz.



2-Methoxy-5-äthyl-benzaldehyd (XI): 10 g *4-Äthyl-anisol*, gelöst in 50 ccm Benzol, wurden bei 0° mit 8.0 ccm wasserfreier *Blausäure* und 20.0 g wasserfreiem *Aluminiumchlorid* versetzt. Das mit *Chlorwasserstoff* gesättigte Reaktionsgemisch wurde sodann langsam auf 45° gebracht und 5 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Man goß die entstandene dunkle viskose Masse auf Eis, extrahierte die organischen Produkte mit Äther und schüttelte mit überschüss. wäbr. Natriumhydrogensulfidlösung. Die Hydrogensulfidlösung lieferte bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure 7–8 g öligen *Aldehyd*, der ohne Reinigung weiterverwendet wurde.

Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* kristallisierte aus Eisessig als orangefarbene Masse vom Schmp. 238°.

$C_{16}H_{16}N_4O_5$ (344.3) Ber. C 55.8 H 4.7 Gef. C 56.0 H 4.9

2-Methoxy-5-äthyl-phenylacetonitril (XII): 10 g des *Aldehyds XI* erhitzte man zur Überführung in das Azlacton mit 20 ccm *Acetanhydrid*, 3.0 g fein pulverisiertem *Natriumacetat* und 7.5 g *Hippursäure* 1 Stde. auf dem Wasserbad. Nach der Zersetzung mit wäbr. Äthanol, wie üblich, ließen sich 13 g *Azlacton* isolieren, aus Eisessig gelbe Nadeln mit Schmp. 159–160°.

$C_{19}H_{17}NO_3$ (307.3) Ber. C 74.2 H 5.6 Gef. C 74.8 H 5.7

Hydrolyse: 12 g *Azlacton* wurden durch 3stdg. Kochen unter Rückfluß mit 240 ccm 10-proz. Natronlauge hydrolysiert. Die klare Lösung sättigte man nach dem Abkühlen mit Schwefeldioxyd und filtrierte die abgeschiedene *Benzoessäure* ab. Das Filtrat wurde mit überschüss. konz. Salzsäure (30 ccm) unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt, wobei 7 g *2-Methoxy-5-äthyl-phenylbrenztraubensäure* anfielen; aus Eisessig farblose Platten vom Schmp. 183° (Zers.), die eine tiefgrüne Eisen(III)-chloridreaktion gaben.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.9 H 6.4 Gef. C 65.2 H 6.4

Zur *Brenztraubensäure* (6 g), gelöst in 50 ccm 10-proz. Natronlauge, fügte man 4.0 g *Hydroxylamin-hydrochlorid*, beließ 24 Stdn. bei Raumtemperatur und fällte durch Ansäuern 5.2 g des *Oxims* aus, das aus Wasser in farblosen Blättchen mit Schmp. 156° (Zers.) kam.

$C_{12}H_{15}NO_4$ (237.2) Ber. C 60.8 H 6.4 Gef. C 61.2 H 6.9

Dehydratisierung des *Oxims* (5.0 g) mit 10 ccm *Acetanhydrid* lieferte uns 3.8 g *2-Methoxy-4-äthyl-phenylacetonitril (XII)* als blaßgelbes Öl vom Sdp.₈₈ 195°.

$C_{11}H_{13}NO$ (175.2) Ber. C 75.4 H 7.5 Gef. C 75.8 H 7.6

Ketonitril XIII: Aus 1.4 g Natrium bereiteten wir eine Suspension von *Natriumäthylat* in Äthanol, setzten ein Gemisch aus 5.0 g des *Nitrils XII* und 4.6 g *Benzoessäure-äthylester* zu und erhitzen 6 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit Wasser zersetzt, nicht umgesetztes Ausgangsprodukt mit Äther entfernt. Aus der wäbr. Phase ließen sich nach Ansäuern mit Eisessig 4.1 g des *Ketonitrils XIII* mit Äther extrahieren. Aus Äthanol farblose Prismen mit Schmp. 116°.

$C_{18}H_{17}NO_2$ (279.3) Ber. C 77.4 H 6.1 Gef. C 77.6 H 6.2

5-Äthyl-2-phenyl-cumaron (XIV): Eine Mischung von 4.0 g *Ketonitril XIII*, 20 ccm Eisessig und 12 ccm 48-proz. wäbr. *Bromwasserstoffsäure* kochte man 5 Stdn. unter Rückfluß, goß in Wasser, extrahierte mit Äther, wusch mit Natriumhydrogencarbonatlösung und isolierte aus der neutralen Ätherlösung 2.1 g *Cumaron XIV* in farblosen Platten vom Schmp. 80°.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.4 H 6.3 Gef. C 86.8 H 6.8

5-Äthyl-2-phenyl-3-formyl-cumaron (XV): Die Lösung von 2 g *Cumaron XIV* in 1.0 g *Dimethylformamid* wurde gekühlt und mit 2.0 ccm *Phosphoroxychlorid* versetzt. Man erhitze 8 Stdn. auf dem Wasserbad, zersetzte mit Wasser, behandelte mit 2n Alkali und erwärmte

$\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad. Der in quantitativer Ausb. gewonnene *Aldehyd XV* schmolz bei 37–38° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber. C 81.6 H 5.6 Gef. C 81.8 H 5.7

Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* kam aus Äthanol in roten Blättchen mit Schmp. 280° (Zers.).

$C_{23}H_{18}N_4O_5$ (431.4) Ber. N 13.0 Gef. N 13.5

5-Äthyl-2-phenyl-cumaron-brenztraubensäure-(3) (XVI): 2.0 g *Aldehyd XV* wandelten wir durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit einem Gemisch von 2.5 g *Hippursäure*, 1.0 g *Natriumacetat* und 20 ccm *Acetanhydrid* in das *Azlacton* um, das sich in gelben Nadeln rasch abschied. Nach Zugabe von wäbr. Äthanol zum Reaktionsgemisch ließen sich 1.5 g *Azlacton* abtrennen: aus Eisessig goldgelbe Blättchen vom Schmp. 184°.

$C_{26}H_{19}NO_3$ (393.4) Ber. C 79.4 H 4.8 Gef. C 79.5 H 5.3

Hydrolyse: 1.2 g des *Azlactons* wurden mit einer Lösung von 15 ccm 10-proz. Natronlauge in 6 ccm Äthanol 8 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern entstand ein Gemisch von *Brenztraubensäure XVI* und *Benzoessäure*, aus dem letztere mit heißem Wasser entfernt wurde. Die *Brenztraubensäure XVI* kam aus Eisessig als gelbliche kristalline Masse vom Schmp. 210° (Ausb. 0.4 g) und gab eine grünliche Eisen(III)-chloridreaktion.

$C_{19}H_{16}O_4$ (308.3) Ber. C 74.0 H 5.2 Gef. C 74.5 H 5.3

8-Äthyl- α -brasan (IX): Eine Mischung von 0.3 g der rohen *Brenztraubensäure XVI* in 5 ccm Eisessig und 2.0 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* kochten wir 48 Stdn. unter Rückfluß. Die Lösung wurde dabei grünlich, später nach Braun umschlagend. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther ausgezogen und das isolierte gummiartige Produkt zusammen mit Kalk vorsichtig destilliert. *8-Äthyl- α -brasan (IX)* resultierte als farbloses Öl, am besten charakterisierbar durch das *Pikrat*, das aus Äthanol in orangefarbenen Nadeln mit Schmp. 113° kristallisierte. Bei der Mischprobe mit dem *Pikrat* des aus VI bereiteten *5-Äthyl- α -brasans (VIII)* vom Schmp. 115–116° trat *Depression* auf 99–100° ein.

$C_{18}H_{14}O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (475.4) Ber. C 60.6 H 3.6 Gef. C 60.9 H 3.9

[*Phenanthro-9'.10': 2.3-cumaron*] (*XVIII*): 2.0 g *Ketosäure IV*, gelöst in 50 ccm Toluol, reduzierten wir mit *amalgamiertem Zink* und *Salzsäure* für 72 Stdn. Nach dem Abdestillieren des Toluols mit Wasserdampf ließen sich aus dem Rückstand 1.5 g der *Buttersäure V* gewinnen, aus Eisessig in farblosen Prismen vom Schmp. 159–160° kristallisierend.

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.3) Ber. C 78.9 H 5.3 Gef. C 79.2 H 5.2

Wolff-Kishner-Reduktion der γ -*Ketosäure IV* lieferte uns die *Buttersäure V* nur in relativ mäßiger Ausb.

Cyclisierung: 1.2 g *V* schlossen bei 3stdg. Erhitzen mit 20 g *Polyphosphorsäure* auf 150 bis 160° den Ring zum *Keton XVII* (0.6 g), das aus Äthanol in farblosen Prismen mit Schmp. 120° kam.

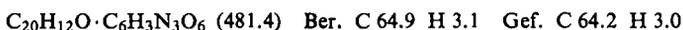
$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.9 H 4.9 Gef. C 83.6 H 5.0

Reduktion: 0.4 g *Keton XVII*, gelöst in 50 ccm Äther, reduzierte man mit überschüss. *Lithiumaluminiumhydrid* (0.2 g) und gewann bei der üblichen Aufarbeitung 0.4 g des *Carbinols* in farblosen Kristallen mit Schmp. 170°. Deren Behandlung mit *Palladium/Kohle* führte zu 0.3 g *Phenanthrocumaron XVIII*, das aus Benzol/Äthanol seidige Nadeln vom Schmp. 156° bildete. (*Depression* beim Zumischen des angularen *Dinaphthofurans*.)

$C_{20}H_{12}O$ (268.3) Ber. C 89.6 H 4.5 Gef. C 89.7 H 4.6

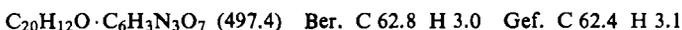
UV-Absorption (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 248 (4.70), 254 (4.68), 262 (4.66) 282–283 (4.17), 296–297 (4.14), 308 (4.28) und 322 m μ (4.32).

Das *Trinitrobenzolat* kristallisierte aus Äthanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 184°, der erniedrigt wurde beim Zumischen von Prof. ORCHINS Trinitrobenzolat des angularen Dinaphthofurans I.



Das *Trinitrofluorenon-Derivat* gewannen wir als rötliche kristalline Masse, die bei 210° schmolz.

Das *Pikrat* kam aus Äthanol in langen, roten Nadeln mit Schmp. 162°.



l'-Methyl-[phenanthro-9'.10': 2.3-cumaron] (XIX): 0.1 g des *Ketons XVIII*, gelöst in 20ccm Äther, wurde mit überschüss. *Methylmagnesiumjodid* behandelt, das resultierende *Carbinol* isoliert und mit Palladium/Kohle dehydriert. Das Phenanthrocumaron XIX kristallisierte aus wenig Eisessig in farblosen Prismen mit Schmp. 109—110°.



UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 248 (4.65), 258 (4.65), 297 (4.14), 315 (4.22) und 322 m μ (4.21).

Das *Pikrat* bildete aus Äthanol schöne rote Nadeln vom Schmp. 145°.



ω -[β -Naphthoxy]-acetophenon (XX): Eine Mischung von 14.4 g β -Naphthol, 19.9 g *Phenacylbromid* und 14.0 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 120 ccm trockenem Aceton wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren des Reaktionsgemischs hinterließ das Filtrat beim Verdampfen des Acetons einen viskosen Rückstand, der beim Anreiben mit Äthanol kristallisierte. XX erhielten wir in farblosen Prismen mit Schmp. 106—107° (aus Äthanol; Ausb. 20.0 g). Lit.¹⁰⁾: Schmp. 104—106°.

2-Phenyl-4.5-benzo-cumaron (XXI): Einer mechanisch gerührten *Polyphosphorsäurelösung*, bereitet aus 100 g Phosphorsäure-anhydrid und 50 ccm Orthophosphorsäure, setzten wir 10 g XX zu und ließen die Cyclisierungsreaktion 7 Stdn. bei 150° ablaufen. Nach Zersetzen des Reaktionsgemischs mit Wasser wurde in quantitat. Ausb. XXI gewonnen, das aus Eisessig in Platten kristallisierte. Deren Schmp. 140° blieb im Gemisch mit einer authent. Probe (s. unten) ohne Depression.



2-Methoxy-naphthalin-essigsäure-(I): 10 g Natriumsalz der *2-Methoxy-naphthalin-brenztraubensäure-(I)*¹¹⁾ suspendierte man in 60 ccm 5-proz. Natronlauge, setzte im Lauf von 30 Min. bei 0—5° 10 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* tropfenweise zu und beließ das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank. Tags darauf erhielt man beim Ansäuern die *Naphthalin-essigsäure* in Platten vom Schmp. 212—214° (aus Äthanol). Lit.¹²⁾: 211—213°.

2-Hydroxy-naphthalin-essigsäure-(I)-lacton (XXV): Ein Gemisch von 18.0 g der vorstehenden Säure, 90 ccm *Eisessig* und 90 ccm 48-proz. wäbr. *Bromwasserstoffsäure* wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in zerstoßenes Eis isolierte man das entstandene *Lacton XXV* mit Äther und gewann es durch Destillation als farbloses Öl vom Sdp.₅ 225°, das unmittelbar zu einem farblosen Produkt mit Schmp. 103° erstarrte. Ausb. 11.0 g. Lit.¹³⁾: Schmp. 104°.

10) V. FRITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 3031 [1895].

11) J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **36**, 76 [1959].

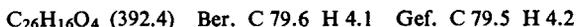
12) Y. OGATA, M. OKANO und Y. KITAMURA, J. org. Chemistry **16**, 1588 [1951].

13) R. STOERMER, Liebigs Ann. Chem. **313**, 92 [1900].

Benzylierung des Lactons XXV: Eine Mischung von 2.0 g *Lacton XXV*, 2.0 g trockenem *Natriumbenzoat* und 10.0 g *Benzoessäure-anhydrid* wurde in Kohlendioxidatmosphäre 3 Stdn auf 170–180° erhitzt. Man kühlte das Reaktionsprodukt, wusch mit Wasser und zog 3 bis 4mal mit warmer 10-proz. Natronlauge aus. Die vereinigten Alkaliextrakte gaben beim Ansäuern ein Gemisch von 3-Benzoyl-4.5-benzo-cumaron-(2) (XXVI) und Benzoessäure. Die letztere wurde durch 3–4maliges Behandeln der Mischung mit kochendem Wasser entfernt. XXVI kristallisierte aus Äthanol in flaschengrünen Nadeln mit Schmp. 181–182° (Ausb. 0.5 g), gab eine grüne Eisen(III)-chloridreaktion und bildete mit Kupferacetat ein Kupfersalz.



Der alkaliunlösliche Rückstand wurde mit Wasser und Äthanol gewaschen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig (Kohle) erbrachte grüne Nadeln vom Schmp. 178°, die keine Eisen(III)-chloridreaktion zeigten und, gemischt mit der Benzoylverbindung XXVI, eine Schmp.-Depression aufwiesen. Die Verbindung wurde als *Enolbenzoat XXVII des 3-Benzoyl-4.5-benzo-cumaron-(2)* (XXVI) erkannt.



Säurekatalysierte Umlagerung der Benzoylverbindung XXVI

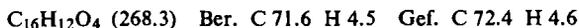
a) *Methode nach Schulenberg und Archer*¹⁴⁾: 0.2 g XXVI kochte man mit 5.0 ccm konz. Salzsäure und 7.0 ccm Äthanol 45 Min. unter Rückfluß. Die beim Eingießen des Produkts in zerstoßenes Eis entstandene, grünliche halb feste Masse wurde mit 5-proz. Natronlauge ausgezogen. Der Alkaliextrakt gab beim Ansäuern kein organisches Material. Der alkaliunlösliche Rückstand kristallisierte aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 139°. Die als *2-Phenyl-4.5-benzo-cumaron* (XXI) identifizierte Substanz nahm mit Schwefelsäure braune Farbe an.

Erhitzte man die Mischung von 0.1 g XXVI, 0.5 ccm konz. Salzsäure und 3.0 ccm Äthanol nur 1/2 Stde., so entstand das gleiche Produkt.

b) *Methode nach Chatterjea*¹⁵⁾: Der Lösung von 0.2 g XXVI in 4.0 ccm Eisessig setzte man 1.0 ccm konz. Salzsäure zu und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbad für 1/2 Stde., wobei die Farbe von Gelb nach Rosa umschlug. Beim Eingießen in Wasser fiel *2-Phenyl-4.5-benzo-cumaron* (XXI) an, das, mit Alkali gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert, bei 139° schmolz.

Acetylierung des Lactons XXV: Die Mischung von 1.0 g XXV, 10.0 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 g geschmolzenem *Natriumacetat* wurde auf einem 150°-Ölbad 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsgemisch sodann in Wasser gegossen.

Das *Enolacetat XXVIII des 3-Acetyl-4.5-benzo-cumaron-(2)* erhielten wir nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Eisessig (Aktivkohle) als farblose Nadeln vom Schmp. 248–250°.



Säurekatalysierte Umlagerung von XXVIII: 0.2 g XXVIII, 6.0 ccm Eisessig und 2.0 ccm konz. Salzsäure wurden im Ölbad von 140° für 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser fiel *2-Methyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(3)* (XXIX) aus, die aus Eisessig farblose Prismen mit Schmp. 208–210° bildete und mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion zeigte.



¹⁴⁾ J. W. SCHULENBERG und S. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2035 [1960].

¹⁵⁾ J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **34**, 299 [1957].

2-Phenyl-3-formyl-4.5-benzo-cumaron (XXII): 1.3 g des *Cumarons XXI* wurden mit 1.0 g *Dimethylformamid* und 3.0 ccm *Phosphoroxchlorid* 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Der durch Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewonnene *Aldehyd XXII* kam aus Äthanol oder Eisessig (mit Norit) in grünlich-gelben Nadeln vom Schmp. 116–117°. Ausb. 50%.

$C_{19}H_{12}O_2$ (272.3) Ber. C 83.8 H 4.4 Gef. C 84.2 H 4.4

Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* kristallisierte aus Nitrobenzol in roten Platten vom Schmp. 298–299°.

$C_{24}H_{16}N_4O_5$ (440.4) Ber. N 12.7 Gef. N 12.5

Eine kleine Menge des Aldehyds lieferte, nach WOLFF-KISHNER reduziert, *3-Methyl-2-phenyl-4.5-benzo-cumaron (XXIII)*, aus Äthanol/Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 125°.

$C_{19}H_{14}O$ (258.3) Ber. C 88.3 H 5.4 Gef. C 88.1 H 5.6

α -Ketosaure XXIV: Eine Mischung von 1.5 g des *Aldehyds XXII*, 1.0 g *Hippursäure*, 0.5 g geschmolzenem *Natriumacetat* und 10.0 ccm *Acetanhydrid* wurde 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und sodann mit Äthanol behandelt. Tags darauf filtrierte man das gebildete *Azlacton* ab, wusch mit Äthanol und kochendem Wasser. Aus Nitrobenzol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 251°.

$C_{28}H_{17}NO_3$ (415.4) Ber. C 81.0 H 4.1 Gef. C 81.3 H 4.2

0.4 g des *Azlactons* kochten wir in 20 ccm 10-proz. Kalilauge 7 Stdn. lang. Beim Abkühlen schied sich das Kaliumsalz ab, und die *Brenztraubensäure XXIV* wurde auf übliche Weise isoliert. Aus Eisessig kamen 0.25 g mit Schmp. 221°. Grüne Farbreaktion mit Eisen(III)-chloridlösung. Das Natriumsalz von XXIV erhitzen wir in einem Reagenzglas mit Calciumhydroxyd, das entstehende, farblose Destillat erstarrte unmittelbar. Nach Reinigung an einer Aluminiumoxydsäule mit Petroläther als Lösungsmittel kristallisierte es aus Petroläther/Äthanol in gelben Prismen vom Schmp. 122–125°, identifiziert als *3-Methyl-2-phenyl-4.5-benzo-cumaron (XXIII)* durch Mischprobe mit einem authent. Präparat.

Cyclisierung: 0.13 g der *Brenztraubensäure XXIV* wurde in 4.0 ccm Eisessig und 1.5 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Goß man das Reaktionsgemisch auf Eis, so erhielt man ein Produkt, das aus Eisessig bei 204–205° schmolz (nach zuvorigem längerem Sintern).

Decarboxylierung: Das vorstehende Produkt erhitzen wir mit dem 3fachen seines Gewichts an Kalk in einem Reagenzglas, wobei eine farblose, alsbald erstarrende Flüssigkeit überdestillierte. Nach Passieren einer Aluminiumoxydsäule in Petrolätherlösung kristallisierte das Produkt aus Petroläther in farblosen Prismen mit Schmp. 110–120° und zeigte im UV-Licht blaue Fluoreszenz. Wahrscheinlich lag ein Gemisch des angularen Dinaphthofurans (I) und des *Cumarons XXIII* vor. Eine Mischung aus I und XXIII im Gewichtsverhältnis 9:1 schmolz bei 115–125°.

Reinigungsversuche des rohen angularen Dinaphthofurans (Schmp. 110–115°) durch Papierchromatographie: Unter Verwendung von Whatman No. 1-Papier arbeiteten wir durchweg nach der aufsteigenden Methode; die Fluoreszenz im UV-Licht machte die Flecke auf dem Papier sichtbar. Da sich in der Literatur kein Hinweis auf eine erfolgreiche Anwendung der Papierchromatographie für solche kondensierten Furanerivate findet, die keine anderen funktionellen Gruppen enthalten, benutzten wir das System Hexan/Dimethylformamid, das von TARBELL und Mitarbb.¹⁶⁾ für Kohlenwasserstoffe angegeben wurde. Imprägnierten wir das Papier mit Dimethylformamid und entwickelten bei etwa 32° mit Hexan, so wanderte die

¹⁶⁾ D. S. TARBELL und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 767 [1955].

untersuchte Substanz wie auch eine authent. Probe des Dinaphthofurans mit der Lösungsmittelfront. Bei der Chromatographie mit umgekehrtem Phasenverhältnis (d. h. Imprägnieren mit Hexan und Entwickeln mit Dimethylformamid) wanderte das Syntheseprodukt gemeinsam mit der authent. Dinaphthofuranprobe: wir erhielten diskrete Flecke mit dem R_F -Wert 0.80.

Außerdem untersuchten wir noch folgende Systeme für die Papierchromatographie unseres Produkts:

1. Toluol/Dimethylformamid/Wasser (3 : 2 : 2); organische Phase als mobile Phase. Die Substanz wanderte mit der Front.
2. Äthylenglykol/Petroläther (1 : 2); leichtere Phase als mobile Phase. Die Substanz wanderte mit der Front.
3. Methanol/Wasser/Petroläther (4 : 6 : 10). Die Substanz blieb am Startpunkt zurück.
4. Hexan (Dimethylformamid/Wasser (3 : 3 : 1); wäbr. Phase als mobile Phase. Beide Substanzen zeigten den R_F -Wert 0.62.
5. Hexan/Dimethylformamid/Pyridin (4 : 2 : Spur); leichtere Phase als mobile Phase. Die Substanzen liefen mit der Front.

Hieraus ist ersichtlich, daß von den genannten Systemen für diese Verbindungen nur das umgekehrte Tarbell-System und System 4 anwendbar sind. Selbst in diesen Systemen können sich je nach Zusammensetzung der Gemische zwei ähnliche Vertreter dieses Typs chromatographisch wie ein einheitlicher Stoff verhalten. Dies zeigt sich auch bei der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel-Platten, hergestellt nach R. TSCHESCHE und Mitarbb.¹⁷⁾; mit Cyclohexan wanderten authent. Dinaphthofuran und das rohe Syntheseprodukt zusammen mit dem R_F -Wert 0.75 bei 32°.

ω-[*α*-Naphthoxy]-acetophenon (XXX): 5.0 g frisch dest. *α*-Naphthol, 6.7 g Phenacylbromid und 6.0 g trockenes Kaliumcarbonat wurden in 50 ccm trockenem Aceton 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein viskoses Öl, das beim Abkühlen erstarrte. XXX kam aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 72–73° (E. B. KNOTT¹⁸⁾ gibt 59° an). Ausb. 4.0 g.

3-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (XXXI): 3.0 g XXX erhitzte man in 60 ccm Benzol mit 16.0 g Phosphorsäure-anhydrid 8 Stdn. unter Rückfluß.

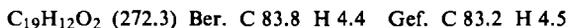
Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser wurde die Benzolphase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende 3-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (XXXI) kam aus Äthanol oder Eisessig in glänzenden blaßrosafarbenen Platten mit Schmp. 109°. Ausb. 2.5 g.



In Benzol entstand ein gelbes Pikrat mit Schmp. 111–113°.

UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 230 (4.39), 249 (4.74), 320 (2.96) und 325 m μ (3.07).

3-Phenyl-2-formyl-6.7-benzo-cumaron (XXXII): Die Mischung von 8.3 g XXXI, 4.4 g Dimethylformamid und 9.0 ccm Phosphoroxychlorid wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zersetzen mit Wasser und Natriumcarbonatlösung isolierten wir den Aldehyd XXXII, aus Äthanol oder Eisessig (A-Kohle) glänzende farblose Platten vom Schmp. 132 bis 133°. Ausb. 7.4 g.



¹⁷⁾ R. TSCHESCHE, W. FREYTAG und G. SNATZKE, Chem. Ber. **92**, 3053 [1959].

¹⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 4099.

Mit Schwefelsäure rötlichbraune Farbreaktion; das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete aus Nitrobenzol dunkelrote Prismen vom Schmp. 274—275°.

$C_{25}H_{16}N_4O_5$ (452.4) Ber. N 12.4 Gef. N 11.5

α-Ketosäure XXXIII: 7.2 g Aldehyd XXXII, 4.5 g Hippursäure, 2.0 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 ccm Acetanhydrid lieferten nach 15 Min. langem Erhitzen auf dem Wasserbad und anschließendem Zersetzen mit 25 ccm Äthanol in üblicher Weise das Azlacton (9.0 g), aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 238—239°.

$C_{28}H_{17}NO_3$ (415.4) Ber. C 81.0 H 4.1 Gef. C 80.2 H 4.2

Das Azlacton (9.0 g) wurde durch 8stdg. Kochen mit wäßr.-äthanol. Kalilauge (120 ccm 10-proz. Kalilauge, 60 ccm Äthanol) hydrolysiert. Nach dem Entfernen des Äthanol ver-
dünnte man mit Wasser und säuerte an. Aus dem anfallenden Gemisch der Brenztraubensäure XXXIII und Benzoessäure entzog mehrfache Extraktion mit kochendem Wasser die letztere. XXXIII wurde aus Eisessig zweimal umkristallisiert: braune Nadeln mit Schmp. 222—223°. Ausb. 5.0 g. Positive $FeCl_3$ -Probe.

[Dinaphtho-1'.2': 2.3; 1''.2'': 4.5-furan]-carbonsäure-(4'') (XXXIV): Der Lösung von 5.0 g Brenztraubensäure XXXIII in 80 ccm Eisessig setzte man 25 ccm Bromwasserstoffsäure zu, kochte 7 Stdn. unter Rückfluß und goß auf zerstoßenes Eis. Die Carbonsäure XXXIV kam aus viel Äthanol als hellbraunes Kristallpulver, Schmp. $>305^\circ$.

$C_{21}H_{12}O_3$ (312.3) Ber. C 80.8 H 3.9 Gef. C 81.5 H 4.2

XXXIV ist wenig löslich in Äthanol, Eisessig und Essigester.

Angulares Dinaphthofuran (I): Die Carbonsäure, mit dem 3fachen ihres Gewichts an Kalk vermischt, lieferte beim Erhitzen im Reagenzglas ein spontan erstarrendes Öl, das in Petroläther über eine Aluminiumoxydsäule gereinigt wurde. I kristallisierte aus Petroläther in farblosen Platten mit Schmp. 153—154°.

$C_{20}H_{12}O$ (268.3) Ber. C 89.6 H 4.5 Gef. C 89.7 H 4.5

UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 240—241 (4.55), 248 (4.61), 261 (4.61), 269 (4.68), 294 (4.30), 306 (4.33), 325 (4.37), 339 (4.51) und 351 $m\mu$ (4.21).

Das Dinaphthofuran gab ein gelbes kristallines Trinitrobenzolderivat vom Schmp. 177 bis 178°, ohne Depression im Gemisch mit dem uns freundlicherweise von Prof. M. ORCHIN überlassenen Trinitrobenzolat.