

JNANENDRA NATH CHATTERJEA, VISHNU NARAIN MEHROTRA und SUNIL KUMAR ROY

Synthese von Furanverbindungen, XXV*)

Eindeutige Synthese einiger Naphthofurane

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1962)

α - und β -Dinaphthylen-oxyd wurden auf eindeutigem Weg synthetisiert. Die Chinoderivate der beiden Isodinaphthylenoxyde sind ebenfalls hergestellt worden.

Das [Dinaphtho-1'.2':2.3;2''.1'':4.5-furan] (VI), bekannt unter dem Namen α -Dinaphthylenoxyd, wurde aus α -Naphthol durch Einwirkung von Dehydrierungs-Katalysatoren¹⁾, oder als Nebenprodukt bei der Herstellung von 2-Acetyl-naphthol-(1)²⁾ erhalten.

Das [Dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':4.5-furan] (XXIII), auch β -Dinaphthylenoxyd benannt, wurde aus β -Naphthol durch Umwandlung in das Dinaphthol und anschließende Dehydratisierung mit Phosphorpentoxid oder wasserfreiem Zinkchlorid^{1a, 3)} hergestellt. W. R. HONKINSON und L. LIMPACH⁴⁾ bereiteten die Verbindung durch Erhitzen des Natriumsalzes von Schäffers β -Naphtholmonosulfonsäure. Dieses Dinaphthofuran wurde auch bei der Zinkstaubdestillation von β -Naphthol isoliert⁵⁾.

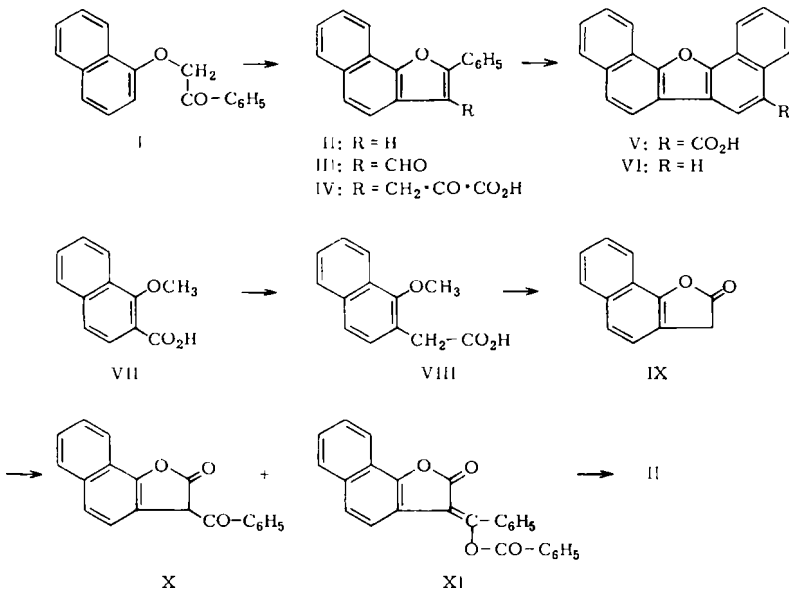
Das Isodinaphthylenoxyd genannte [Dinaphtho-2'.1':2.3;2''.3'':4.5-furan] (XXIX) ist von CLEMO und Mitarbb.^{1e, f)} durch katalytische Einwirkung von Erdalkalioxyden auf β -Naphthol dargestellt worden. NG. PH. BUU-HOF⁶⁾ stellte es durch Zinkstaubdestillation des entsprechenden Chinons her, gewonnen durch Kondensation von 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit β -Naphthol⁷⁾. Das Isodinaphthylenoxyd [Dinaphtho-2'.3':2.3;2''.1'':4.5-furan] (XXXIV) wurde kürzlich von D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT⁸⁾ aus dem zugehörigen Chinon hergestellt, welches man bei der Kondensation von α -Naphthol mit 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)⁹⁾ erhielt. Seither sind keine ergiebigen und eindeutigen Synthesen dieser Naphthofurane beschrieben worden, über deren Herstellung wir nun hier berichten.

*) XXIV. Mitteil.: J. N. CHATTERJEA, V. N. MEHROTRA und S. K. ROY, Chem. Ber. 96, 1156 [1963], vorstehend.

- 1) a) W. KNECHT und J. UNZEITIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1724 [1880]; b) V. MERZ und W. WEITH, ebenda 14, 187 [1881]; c) H. v. NIEDERHÄUSERN, ebenda 15, 1119 [1882]; d) H. WICHELHAUS, ebenda 36, 2942 [1903]; e) G. R. CLEMO und R. SPENCE, J. chem. Soc. [London] 1928, 2811; f) G. R. CLEMO, J. G. COCKBURN und R. SPENCE, ebenda 1931, 1265; g) W. COCKER, B. E. CROSS, J. T. EDWARD, D. S. JENKINSON und J. MCCORMICK, ebenda 1953, 2355.
- 2) M. AKRAM, R. D. DESAI und A. KAMAL, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 11, 139 [1940]; C. A. 34, 5435⁹⁾ [1940].
- 3) a) DIANIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 166 [1875]; b) H. WALDER, ebenda 15, 2166 [1882].
- 4) J. chem. Soc. [London] 59, 1096 [1891].
- 5) a) C. S. SCHOEPFLE, J. Amer. chem. Soc. 45, 1566 [1923]; b) K. BRASS und R. PATZELT, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1349 [1937].
- 6) J. chem. Soc. [London] 1952, 489.
- 7) B. EISTERT, Chem. Ber. 80, 52 [1947].
- 8) Chem. Ber. 93, 2880 [1960].
- 9) a) NG. PH. BUU-HOF und P. DEMERSEMAN, J. chem. Soc. [London] 1952, 4699; b) B. SURYANARAYANA und B. D. TILAK, Proc. Indian Acad. Sci., Ser. A 37, 81 [1953]; C. A. 47, 1235⁸⁾ [1953].

SYNTHESE VON α - UND β -DINAPHTHYLENOXYD

ω -[α -Naphthoxy]-acetophenon (I)¹⁰, hergestellt durch Kondensation von α -Naphthol mit Phenacylbromid, gab beim Behandeln mit heißer Polyphosphorsäure in 75-proz. Ausbeute 2-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (II). Das intermediäre 3-Phenyl-6.7-benzo-cumaron lagerte sich sogleich in das 2-Phenylderivat um¹¹). Dieselbe Verbindung wurde aus 1-Methoxy-naphthoesäure-(2) (VII) hergestellt, die nach ARNDT-EISTERT in die homologe 1-Methoxy-naphthalin-essigsäure-(2) (VIII) (isoliert als Amid) übergeführt wurde. Bei der Entmethylierung mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig entstand Lacton IX. Dieses lieferte beim Behandeln mit Natriumbenzoat-Benzoesäureanhydrid als Hauptprodukt das Enolbenzoat XI von 3-Benzoyl-6.7-benzo-cumaronon-(2) neben wenig 3-Benzoyl-6.7-benzo-cumaronon-(2) (X). Das



Benzoylderivat XI lagerte sich beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure unter Kohlendioxidabspaltung (aus der intermediären β -Ketosäure) in 2-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (II) um¹²). II wurde mit Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid in den Aldehyd III übergeführt, der über das entsprechende Azlacton die α -Ketosäure IV lieferte. Diese schloß mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig den Ring zur Säure V, die sich durch Destillation mit Calciumoxid zum α -Dinaphthyleneoxyd (VI) decarboxylieren ließ, identisch mit einer authent. Probe, die aus α -Naphthol durch katalytische Einwirkung von Vanadinpentoxid hergestellt wurde^{1e, f}).

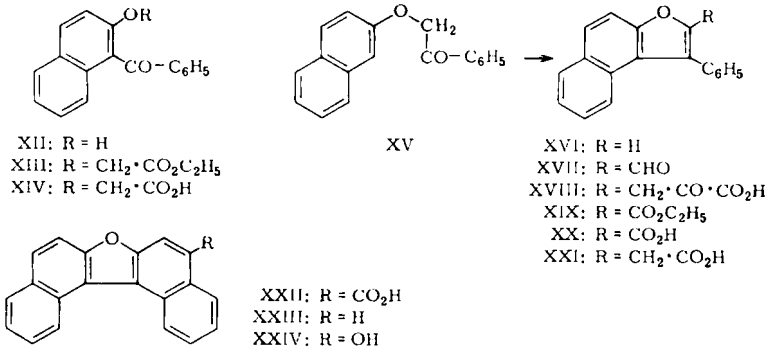
¹⁰) E. B. KNOTT, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4099.

¹¹) a) W. DAVIES und S. MIDDLETON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 822; b) J. N. CHATTERJEA, Sci. and Cult. [Calcutta] **24**, 40 [1958].

¹²) a) J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. **33**, 175 [1956]; b) **34**, 299 [1957]; c) J. W. SCHULLENBERG und S. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2035 [1960].

β -Dinaphthylendioxyd (XXIII) wurde ähnlich aus 3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVI) synthetisiert, das man in quantitativer Ausbeute durch Cyclisierung von ω -[β -Naphthoxy]-acetophenon (XV) mit Phosphorpentoxid in Benzol erhielt. XV wurde durch Kondensation von β -Naphthol mit Phenacylbromid bereitet. Eine weitere Synthese der Verbindung XVI ging von der [1-Benzoyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (XIV) aus, die durch Kondensation von 1-Benzoyl-naphthol-(2) (XII) mit Bromessigester und anschließende Hydrolyse des Esters XIII dargestellt wurde. Diese wurde beim Kochen mit Natriumacetat-Acetanhydrid cyclisiert unter gleichzeitiger Decarboxylierung zu XVI.

Die Verbindung wurde durch Formylierung mit Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid in 2-Formyl-3-phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVII) umgewandelt und dieses über das zugehörige Azlacton in die α -Ketosäure XVIII übergeführt. Die Ketosäure



schloß beim Kochen mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig, wie oben beschrieben, den Ring zur Säure XXII, die nach Decarboxylierung β -Dinaphthylendioxyd (XXIII) ergab, identisch mit einer nach CLEMO^{1e)} hergestellten authentischen Probe.

Die Oxydation des Aldehyds XVII mit Kaliumpermanganat in Aceton lieferte 3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(2) (XX).

Diese Säure wurde später in guter Ausbeute hergestellt durch Cyclisieren des Esters XIII mit Natriumäthylat in Äthanol zum Äthylester XIX und dessen anschließende Hydrolyse. Die Säure XX wurde darauf nach ARNDT-EISTERT in das homologe Essigsäurederivat (XXI) übergeführt und als Amid isoliert. Die Cyclisierung der Essigsäure XXI mit Phosphorpentoxid in Benzol ergab das Phenol XXIV.

SYNTHESE DER ISODINAPHTHYLENOXYDE

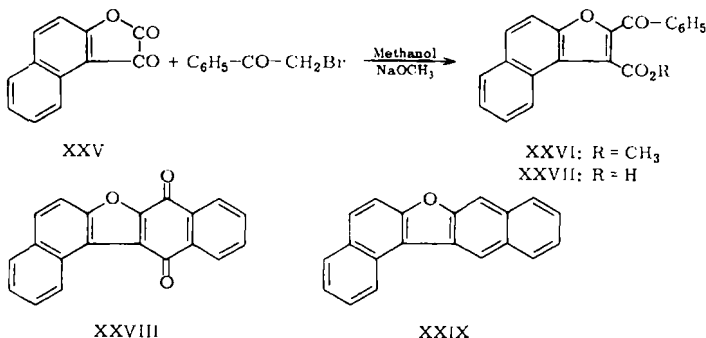
Das 1''-4''-Dioxo-1''-4''-dihydro-[dinaphtho-2'.1':2.3;2''.3'':4.5-furan] (XXVIII) wurde von verschiedenen Autoren dargestellt^{9,13)}. Wir haben das Chinon eindeutig aus 4.5-Benzo-cumarandion (XXV)¹³⁾ nach der von J. N. CHATTERJEA¹⁴⁾ zur Synthese von β -Brasan *) entwickelten Methode hergestellt. Die Kondensation des Dions

*) Kürzlich hat SARTORI¹³⁾ unsere Methode zur Synthese des 9-Bromderivates des Chinons XXVIII durch Kondensation des Dions XXV mit *o*-Brom-phenacylbromid übernommen.

¹³⁾ M. F. SARTORI, J. org. Chemistry **24**, 1756 [1959].

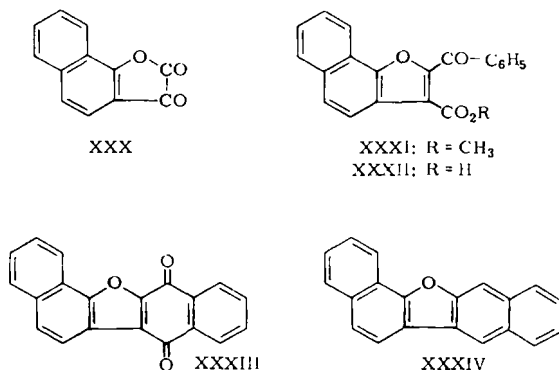
¹⁴⁾ J. Indian chem. Soc. **31**, 101 [1954].

mit Phenacylbromid mittels Natriummethylat in Methanol lieferte den Ester XXVI. Die entsprechende Säure XXVII wurde in das Säurechlorid umgewandelt, das zum Chinon XXVIII cyclisiert wurde.



Ähnlich wurde 1',4'-Dioxo-1',4'-dihydro-[dinaphtho-2',3':2,3;2'',1'':4,5-furan] (XXXIII) eindeutig aus 6,7-Benzo-cumarandion (XXX)¹⁵⁾ synthetisiert. Dieses Dion wurde wie üblich mit Phenacylbromid zum Methylester XXXI kondensiert.

Der letzte Schritt dieses Reaktionsweges, die Ringschlußreaktion, wurde durch Behandeln des Säurechlorids aus der zugehörigen Säure (XXXII) mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 0° erzielt.



Beide Chinone XXVIII und XXXIII lassen sich durch Zinkstaubdestillation, wie eingangs erwähnt, leicht in die entsprechenden Isodinaphthylenoxyde (XXIX und XXXIV) umwandeln.

¹⁵⁾ J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. 31, 194 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

2-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (II): 12.0 g ω -[α -Naphthoxy]-acetophenon (I) wurden mit Polyphosphorsäure (hergestellt durch Lösen von 70.0 g Phosphor-pentoxid in 35.0 ccm Orthophosphorsäure) im Ölbad von 170–180° 15 Stdn. lang gerührt. Das durch übliche Aufarbeitung erhaltene *2-Phenyl-6.7-benzo-cumaron* wurde durch Destillation gereinigt (Sdp.₂ 220–222°), Ausb. 75% d. Th. Aus Äthanol oder Eisessig schöne farblose Nadeln vom Schmp. 89–90°.

$C_{18}H_{12}O$ (244.3) Ber. C 88.5 H 4.9 Gef. C 88.4 H 5.0

UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 223 (4.42), 270 (4.47), 280 (4.49), 313 (4.38) und 351 m μ (3.93).

Die Verbindung liefert ein Pikrat, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 126–127°.

1-Methoxy-naphthalin-essigsäure-(2) (VIII): Eine Mischung von 6.7 g *1-Methoxy-naphthoesäure-(2) (VII)* und 8 ccm Thionylchlorid wurden zusammen mit einem Tropfen Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Überschuß an Thionylchlorid wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das kristalline Säurechlorid mehrmals mit trockenem Benzol behandelt, das dann unter vermindertem Druck abdestilliert wurde, um die letzten Spuren Thionylchlorid zu entfernen. Eine Lösung des Säurechlorids in 30 ccm trockenem Benzol ließ man im Lauf einer Stde. einer eisgekühlten Lösung von Diazomethan (aus 14.0 g Nitrosomethylharnstoff in 150 ccm Äther) zutropfen und bewahrte im Eisschrank auf. Am nächsten Tag wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Das entstandene Diazoketon, ein braunes, nicht erstarrendes Öl, gab beim Behandeln mit Eisessig *6.7-Benzocumaron-(3)*, das aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 115–117° auskristallisiert (CHATTERJEA¹⁵) gibt als Schmp. 118–119° an). Eine Lösung des Diazoketons in 90 ccm Dioxan ließ man während einer Stde. bei 70–80° zu 80 ccm einer ammoniakalischen 40-proz. Silbernitratlösung (60 ccm 25-proz. Ammoniaklösung) tropfen. Danach wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert und das Filtrat mit viel Wasser verdünnt. Am nächsten Tag wurde das Amid isoliert; farblose Nadeln aus Äthylacetat, Schmp. 171–173°.

$C_{13}H_{13}NO_2$ (215.2) Ber. C 72.5 H 6.1 Gef. C 73.2 H 6.2

Dieses Amid (1.2 g) wurde durch 9stdg. Rückflußkochen mit 25 ccm wäbr. äthanol. 10-proz. Natronlauge (20 ccm Äthanol) hydrolysiert, das Äthanol abdestilliert, die Lösung mit Wasser verdünnt und angesäuert. Die *1-Methoxy-naphthalin-essigsäure-(2) (VIII)* kristallisierte aus Äthanol in farblosen Tafeln vom Schmp. 171–173°.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.2 H 5.6 Gef. C 72.5 H 5.6

1-Hydroxy-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (IX): 1.0 g der Essigsäure VIII wurde mit 8.0 ccm Eisessig und 8 ccm Bromwasserstoffsäure 4–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man goß auf zerstoßenes Eis und erhielt das Lacton IX, das bei vermindertem Druck destilliert und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Farblose Tafeln vom Schmp. 108–109°.

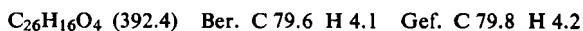
$C_{12}H_8O_2$ (184.2) Ber. C 78.3 H 4.4 Gef. C 78.6 H 4.6

Benzylierung des Lactons IX: 1.0 g des Lactons wurde mit 5.0 g Benzoessäureanhydrid und 1.0 g trockenem Natriumbenzoat unter Kohlendioxidatmosphäre 3 Stdn. auf 170–180° erhitzt, sodann durch 1/2stdg. Erhitzen mit Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbad zersetzt, der wäbr. Anteil dekantiert und der Rückstand nochmals mit Kaliumcarbonatlösung behandelt. Die alkalischen Lösungen wurden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Die Benzoesäure wurde dem Rückstand mit kochendem Wasser entzogen. *3-Benzoyl-6.7-benzocumaron-(2) (X)* kristallisierte aus Äthanol in hellgrünen Nadeln vom Schmp. 136–138°, Ausb. 0.15 g.

$C_{19}H_{12}O_3$ (288.3) Ber. C 79.2 H 4.2 Gef. C 79.8 H 4.4

*) Alle Schmpp. sind unkorrigiert.

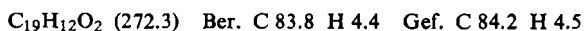
Die Verbindung wird mit $\text{Fe}^{3\oplus}$ grün und löst sich in Schwefelsäure mit gelb-grüner Farbe. Der alkaliunlösliche Rückstand wurde unter Verwendung von Aktivkohle (Norit) 4 mal aus Essigsäure umkristallisiert und lieferte das *Enolbenzoat XI* des *3-Benzoyl-6.7-benzo-cumaron-ons-(2)*. Die Reaktion mit $\text{Fe}^{3\oplus}$ ist negativ; Ausb. 0.5 g.



Säurekatalysierte Umlagerung des Benzoylderivates XI: Eine Mischung von 0.15 g IX, 10 ccm *Eisessig* und 4.0 ccm *Bromwasserstoffsäure* wurde 6 Stdn. lang gekocht. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser entstand *2-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (II)*. Schmp. aus Äthanol 88–90°, der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe (vgl. S. 1171) war ohne Depression.

UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 222–223 (4.42), 270 (4.47), 280 (4.49), 313 (4.37) und 351 μ (3.93).

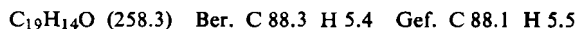
2-Phenyl-3-formyl-6.7-benzo-cumaron (III): Eine Mischung von 4.0 g *2-Phenyl-6.7-benzo-cumaron (II)* 2.0 g *Dimethylformamid* und 3.0 ccm *Phosphoroxchlorid* wurde auf dem Wasserbad 6–7 Stdn. erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierte der *Aldehyd III* aus Äthanol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 136–137°; Ausb. 4.2 g.



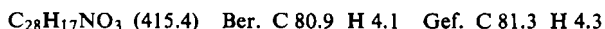
Das *2.4-Dinitrophenylhydrazon* kam aus Nitrobenzol als rote wollige Masse mit Schmp. > 305°.



Die Wolff-Kishner-Reduktion des Aldehyds ergab *2-Phenyl-3-methyl-6.7-benzo-cumaron*. Farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 118–119°.



α -Ketosaure IV: Eine Mischung von 4.2 g des *Aldehyds III*, 3.0 g *Hippursäure*, 1.5 g vorher geschmolzenem *Natriumacetat* und 10.0 ccm *Acetanhydrid* wurde 15–20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Behandeln der Reaktionsmischung mit Äthanol wurde das *Azlacton* isoliert und mit kochendem Wasser und Äthanol gewaschen. Gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 219–220°.



Das *Azlacton* (4.0 g) wurde mit 80 ccm 10-proz. wäbr.-äthanol. *Kalilauge* (40 ccm Äthanol) 6–8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Übliche Aufarbeitung lieferte uns die *α -Ketosaure IV* als braune, nicht kristallisierende Schmiere. Das Rohprodukt gab eine positive $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Reaktion.

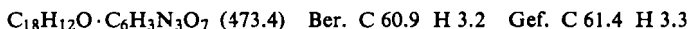
α -Dinaphthylenoxyd (VI): 1.0 g rohe *α -Ketosaure IV* wurde, in 10.0 ccm *Eisessig* gelöst, mit 5.0 ccm *Bromwasserstoffsäure* versetzt und 4–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Aufarbeiten fiel die *Carbonsäure V* als nicht kristallisierende, gummiartige Masse an, die, mit der dreifachen Gewichtsmenge *Calciumoxyd* gut durchgemischt, destilliert wurde. Das Destillat erstarrte sofort. Nach Reinigen durch Chromatographie und Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol und Benzol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 180–181°.

UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 259 (4.84), 303 (4.16) 316 (4.23) und 338 μ (3.88).

Das UV-Spektrum von authent. *α -Dinaphthylenoxyd* (hergestellt nach der Methode von CLEMO¹⁾) wurde ebenfalls studiert: λ_{max} (log ϵ) 258 (4.87), 303 (4.17), 316 (4.24) und 338 μ (3.89).

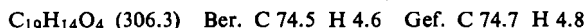
Das *2.4.7-Trinitrofluorenon-Derivat* des synthetisierten *α -Dinaphthylenoxyds* kristallisierte aus Eisessig in grauen Tafeln vom Schmp. 269–271°; der Misch-Schmp. mit dem *Trinitrofluorenon-Derivat* der authent. Probe zeigte keine Depression.

3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVI): Eine Lösung von 12.0 g ω -[β -Naphthoxy]-acetophenon (XV) in 250 ccm Benzol wurde mit 72.0 g Phosphorpentoxid 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann in Eis gekühlt, mit Wasser zersetzt, die benzolische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das *3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron* fiel als braune, grün fluoreszierende Flüssigkeit vom Sdp.₂ 200° in quantitat. Ausb. an. Es lieferte ein orangefarbenes Pikrat vom Schmp. 105°.



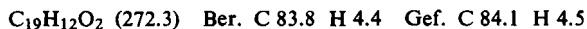
1-Benzoyl-naphthol-(2) (XII): Zu einer Lösung von 31.6 g Methyl- β -naphthyl-äther in 50 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff wurden 28.0 g frisch dest. Benzoylchlorid gegeben, danach unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln 27.0 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad 3 Stdn. erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhörte, tags darauf der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, die dunkle Masse mit Eiswasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert, um restlichen Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Das *1-Benzoyl-naphthol-(2)* kristallisierte aus Äthanol in gelben Platten vom Schmp. 135–137°, Ausb. 17.0 g. Die Fe³⁺-Reaktion ist positiv.

[*1-Benzoyl-naphthyl-(2)-oxy-essigsäure (XIV)*]: Eine Mischung von 5.0 g des vorstehenden Phenols XII, 5.0 ccm Bromessigester und 12.0 g Kaliumcarbonat in 40.0 ccm trockenem Aceton wurde 6–8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Aufarbeiten wurde [*1-Benzoyl-naphthyl-(2)-oxy-essigsäure-äthylester (XIII)*] als dicke ölige Flüssigkeit (7.0 g) isoliert, die durch 1/2stdg. Rückflußkochen mit 40 ccm 10-proz. wäbr.-äthanol. Natronlauge (20 ccm Äthanol) hydrolysiert wurde. Nach Abziehen des Äthanol gab die Lösung beim Ansäuern die Essigsäure XIV, die aus Benzol umkristallisiert wurde, Schmp. 174°, Ausb. 3.5 g.



3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVI): Eine Mischung von 3.5 g der Säure XIV, 28.0 ccm Acetanhydrid und 6.0 g geschmolzenem Natriumacetat wurde 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann in Wasser gegossen. Die ölige Substanz wurde mit Äther extrahiert mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, der Auszug mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. *3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVI)* blieb als viskose Flüssigkeit zurück, Ausb. 2.1 g. Es lieferte ein orangefarbenes Pikrat vom Schmp. 105°. Der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Pikrat war ohne Depression.

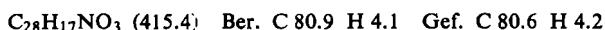
2-Formyl-3-phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVII): Zu einer Lösung von 2.9 g XVI in 1.0 g Dimethylformamid wurde unter Eiskühlung 1.4 ccm Phosphoroxychlorid getropft. Das Ganze wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, dann im Eisbad gekühlt und mit Natriumcarbonatlösung behandelt. Der entstandene Aldehyd XVII wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert; farblose glänzende Tafeln vom Schmp. 121–122°. Ausb. 1.7 g.



Die Substanz gab ein *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*, das aus Eisessig in kleinen roten Nadeln vom Schmp. 302–303° auskristallisierte.



β -*Dinaphthylenoxyd (XXIII)*: Eine Mischung von 5.4 g XVII, 3.6 g Hippursäure, 1.6 g geschmolzenen Natriumacetat und 12.0 ccm Acetanhydrid wurde auf dem Wasserbad 15 Min. erwärmt und nach dem Abkühlen mit Äthanol behandelt. Am nächsten Tag wurde das Azlacton abfiltriert, mit kochendem Wasser sowie Äthanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 281–282°, Ausb. 8.2 g.



Das Azlacton (1.5 g) wurde in 25 ccm 10-proz. *Kalilauge* 10 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man die Lösung und verdünnte mit Wasser. Dann wurde bis zur Sättigung *Schwefeldioxid* eingeleitet, die *Benzoessäure* abfiltriert und das Filtrat mit konz. *Salzsäure* gekocht, um das Schwefeldioxid zu entfernen. Die *Brenztraubensäure XVIII* wurde in kleiner Ausbeute in hell grünlichen Blättchen erhalten, die bei 190° sinterten und bei 214° unter Zers. schmolzen. Die Fe^{3+} -Reaktion ist positiv, die Verbindung gibt mit Schwefelsäure eine dunkelrote Lösung. Eine Mischung von 0.05 g der rohen Säure XVIII, 2.0 ccm *Eisessig* und 1 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eingießen der Reaktionsmischung in Wasser erhielt man die *Säure XXII*. Die unreine Probe sinterte bei 180° und schmolz vollständig bei 200°. Sie färbte sich in Schwefelsäure dunkelgrün. Die Säure gab bei der Destillation mit *Calciumoxid β -Dinaphthylendioxyd* vom Schmp. 152–154°, der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe ist ohne Depression.

UV-Absorption (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 258 (4.46), 288 (3.95), 299 (4.12), 324 (4.00), 388 (4.33) und 353–354 μ (4.51).

3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(2) (XX): Einer Lösung von 1.6 g *2-Formyl-3-phenyl-4.5-benzo-cumaron (XVII)* in 80 ccm Aceton ließ man 100 ccm 5-proz. *Kaliumpermanganatlösung* bei 50° innerhalb einer Stde. zutropfen. Ein Überschub an Kaliumpermanganat wurde durch Einleiten von Schwefeldioxid entfernt. Das Mangandioxid wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die *Carbonsäure XX* bildete aus Essigsäure hellgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 236–237°.

$C_{19}H_{12}O_3$ (288.3) Ber. C 79.1 H 4.2 Gef. C 79.6 H 4.5

3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (XIX): 7.5 g *XIII* wurden, in 15 ccm trockenem Äthanol gelöst, zu einer *Natriumäthylatlösung* (0.7 g Na in 40 ccm Äthanol) gegeben. Die Mischung wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, in Eiswasser gegossen und der entstandene Ester *XIX* als kristalline Verbindung isoliert. Gelbe Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 126°, Ausb. 4.2 g.

$C_{21}H_{16}O_3$ (316.3) Ber. C 79.7 H 5.1 Gef. C 80.4 H 5.2

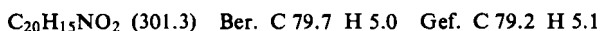
Mit Schwefelsäure entsteht eine grünlichgelbe Lösung.

Verseifung des Esters XIX: 4.2 g des Esters wurden in 50 ccm 10-proz. wäbr.-äthanol. *Natronlauge* (15 ccm Äthanol) auf dem Wasserbad 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde abgezogen; beim Ansäuern schied sich die *Säure XX* ab, aus Eisessig hellgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 237–238°. Der *Methylester*, hergestellt mit *Diazomethan*, kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 160–161°.

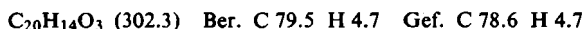
$C_{20}H_{14}O_3$ (302.3) Ber. C 79.5 H 4.7 Gef. C 79.9 H 4.8

3-Phenyl-4.5-benzocumaron-essigsäure-(2) (XXI): 2.5 g *Säure XX* wurden durch 2stdg. Rückflußkochen mit 5.0 ccm *Thionylchlorid* in das Säurechlorid umgewandelt. Ein Tropfen Pyridin brachte die Reaktion in Gang. Das gelbe kristalline Säurechlorid erhielt man nach Abziehen des Thionylchlorids bei vermindertem Druck, die letzten Spuren wurden durch wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit trockenem Benzol und dessen Abziehen bei vermindertem Druck entfernt. Das Säurechlorid wurde, in 30 ccm trockenem Benzol gelöst, tropfenweise zu 50 ccm ätherischer *Diazomethanlösung* (aus 5.0 g Nitrosomethylharnstoff) von 0° gegeben und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Das braune, viskose, bald erstarrende rohe Diazoketon (2.3 g) kristallisierte aus Benzol/Petroläther in gelben Prismen vom Schmp. 134–135° (Zers.). Seine Lösung (2.3 g) in 60 ccm reinem Dioxan wurde im Verlauf von 1/2 Stde. zu 40 ccm einer laufend gerührten 10-proz. Silbernitratlösung in 30 ccm konz. wäbr.

Ammoniak von 70° gegeben. Nach 3stdg. Erwärmen auf dem Dampfbad wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt, am nächsten Tag das *Amid* isoliert und aus Äthylacetat/Petroläther umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 216—218°.

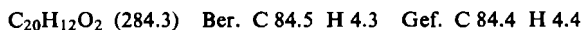


Das *3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-essigsäure-(2)-amid* wurde durch 8stdg. Rückflußkochen mit 25 ccm 10-proz. wäßr.-äthanol. *Kalilauge* hydrolysiert. Nach Abziehen des Äthanol wurde mit Wasser verdünnt, mit Aktivkohle geklärt, abfiltriert und die Lösung angesäuert. Die entstandene *3-Phenyl-4.5-benzo-cumaron-essigsäure-(2)* (XXI) kristallisierte aus Eisessig oder Benzol in blaßgelben Prismen vom Schmp. 190°.

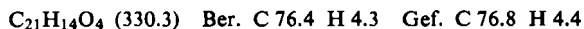


Das *Diazoketon* gibt beim Behandeln mit *Anilin* in Benzol ein farbloses kristallines *Anilid* der oben beschriebenen Säure, es kristallisiert aus Benzol als gelbe Masse vom Schmp. 193—195°.

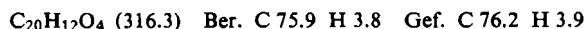
4'-Hydroxy-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':4.5-furan] XXIV: 0.8 g der *Säure* XXI wurden in 25.0 ccm Benzol erwärmt und dann mit 4.0 g *Phosphorpentoxid* 3—4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, gekühlt, mit Wasser zersetzt und mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es blieb eine viskose Flüssigkeit zurück, die beim Behandeln mit *Eisessig* nach wenigen Tagen eine gelbe, kristalline Masse gab, die nach 3maligem Umkristallisieren aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 188° erhalten wurde.



2-Benzoyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(3) (XXVII): Zu einer *Natriummethylatlösung* (0.12 g = 0.01 Mol Na in 15 ccm absol. Methanol) wurde in der Kälte 1.0 g (0.01 Mol) *4.5-Benzo-cumarandion* (XXV) gegeben. Dann wurde 1.0 g (0.01 Mol) *Phenacylbromid* hinzugefügt und das Ganze 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach einer Stde. schied sich Natriumbromid aus. Der Reaktionskolben wurde abgekühlt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag schied sich nach dem Filtrieren und Einengen des Filtrats der *2-Benzoyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(3)-methylester* (XXVI) in gelblichen Kristallen vom Schmp. 90° ab.



Der Methylester wurde in Äthanol mit 10-proz. *Natronlauge* verseift, dann wurde angesäuert. Die sich ausscheidende gummiartige Substanz verfestigte sich auch im Eisschrank nicht. Sie wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgezogen. Die sich ausscheidende gelbliche feste Masse schmolz bei 184° und gab mit konz. Schwefelsäure eine tiefe Purpurfärbung.



1''.4''-Dioxo-1'.4'.-dihydro-[dinaphtho-2'.1':2.3;2''.3'':4.5-furan] (XXVIII): Die vorstehende *Säure* XXVII wurde in Benzol mit *Thionylchlorid* 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Benzol und überschüss. Thionylchlorid wurden i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der gekühlten Lösung gab man 1.0 g wasserfreies *Aluminiumchlorid* und hielt weitere 6 Stdn. kühl, wobei sich gelbliche Kristalle abschieden. Nach Abdekantieren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Wasser behandelt. Die gelbe Substanz wurde getrocknet und in Benzol über Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Abziehen des Benzols schied sich eine gelbe feste Masse ab, die aus Benzol umkristallisiert wurde, Schmp. 270—271°.

2-Benzoyl-6.7-benzo-cumaron-carbonsäure-(3) (XXXII): Zu einer Lösung von 1.0 g *Natrium* in 10 ccm absol. *Methanol* wurden 0.8 g *6.7-Benzo-cumarandion* (XXX) gegeben, wobei sich die

Lösung grün färbte. Nach Zugabe von 0.7 g *Phenacylbromid* wurde die Reaktionsmischung 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Natriumbromid schied sich nicht ab. In einem Erlenmeyer-Kolben wurde das Ganze im Kühlschrank aufbewahrt. Da sich nur ganz wenig Kristalle abschieden, wurde mit Natronlauge verseift und dann angesäuert. Die erhaltene Rohsäure wurde aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. der unreinen Säure 182—185°.

1'.4'-Dioxo-1'.4'-dihydro-[dinaphtho-2'.3':2.3;2''.1'':4.5-furan] (XXXIII): Die vorstehende Säure XXXII wurde in Schwefelkohlenstoff mit *Thionylchlorid* $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. Thionylchlorid wurde unter vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand in Schwefelkohlenstoff gelöst, gekühlt, mit 0.5 g wasserfreiem *Aluminiumchlorid* versetzt und das Ganze für mehrere Stunden gekühlt. Nach dem Abscheiden gelber Kristalle wurde der Schwefelkohlenstoff abdekantiert und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die gelbe Festsubstanz wurde getrocknet und in Benzol über Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Abziehen des Benzols schied sich eine gelbliche feste Masse aus, die Eisessig umkristallisiert wurde, Schmp. 225—228°.
