

# Über die Kondensation des $\alpha$ , $\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ , $\beta'$ -benzofurans mit ungesättigten Verbindungen

(II. Mitteilung)

## 1,4-Diphenylnaphthalin und seine Derivate

Von

RICHARD WEISS und ALFRED ABELES

Unter Mitwirkung von ERNEST KNAPP

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

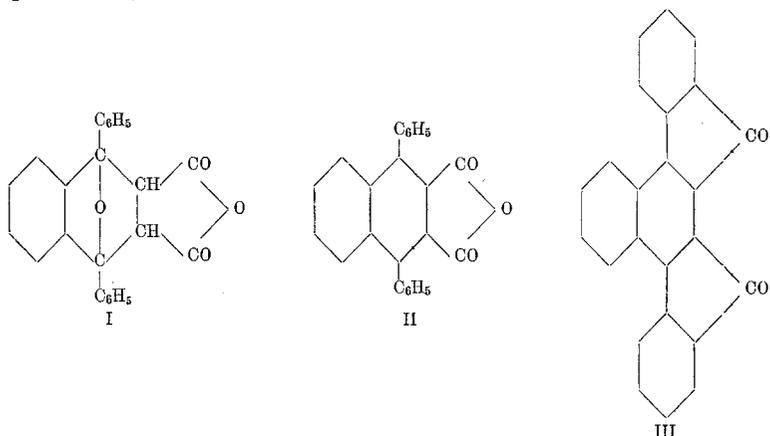
Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen gab uns die schon in der I. Mitteilung über dieses Gebiet erwähnte Notwendigkeit Veranlassung. Unsere Bemühungen waren auf die Gewinnung des 1,4-Diphenylnaphthalins und seiner Derivate gerichtet.

Ein Bericht über die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes rührt von A. FRANNSEN<sup>1</sup> her. Dieser Autor gibt an, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf  $\alpha$ -Naphthochinon das 1,4-Dioxy-1,4-diphenyldihydronaphthalin erhalten zu haben, das durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig in das 1,4-Diphenylnaphthalin übergehen soll. Der von diesem Forscher erhaltene Kohlenwasserstoff verflüssigt sich gegen 308°; da das 1-Phenylnaphthalin bei Zimmertemperatur noch flüssig ist und das 1,2,4-Triphenylnaphthalin bei 159° schmilzt, war für das 1,4-Diphenylnaphthalin keine so hohe Schmelztemperatur zu erwarten. Diese Erwägung und die allgemeine Erfahrung, daß Chinone mit Halogenmagnesiumalkylen nicht mehr in normaler Weise reagieren, ließen es uns angezeigt erscheinen, einen neuen Weg für die Synthese des 1,4-Diphenylnaphthalins auszuarbeiten, bei welchem über die Konstitution der Zwischenprodukte und des Endkörpers kein Zweifel bestehen kann.

Auch für diesen Zweck gingen wir vom  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzofuran aus und ließen in Anlehnung an die Arbeiten von O. DIELS und K. ALDER Maleinsäureanhydrid darauf einwirken. Beim Zusammenfügen äquimolarer Mengen dieser Verbindungen entstand das 1,4-Diphenyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-di-

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. 37, S. 902—913; Chem. Centr. (II), 1925, S. 2147.

karbonsäureanhydrid (I). Einwirkung von Chlorwasserstoff auf diese Verbindung führte unter Wasserabspaltung zur Bildung von 1, 4-Diphenylnaphthalin-2, 3-dikarbonsäureanhydrid (II). Alle unsere Versuche, aus diesem Körper Derivate zu gewinnen, die eine Substitution der Karboxyle durch andere Atomgruppen ermöglicht hätten, verliefen negativ. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand aus der Oxidoverbindung (I) unter Abspaltung von 2 Molen Wasser ein rotbraunes Produkt von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{12}O_2$ , welches nur als symmetrisches 1, 2, 3, 4-Dibenzoylnaphthalin (III) zu bezeichnen ist.

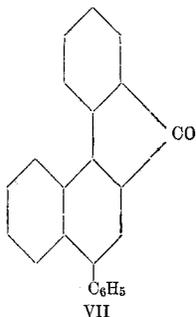
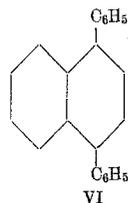
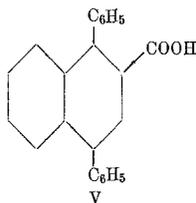
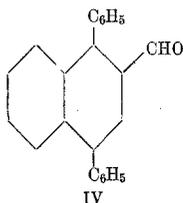


Die Reaktionsträgheit der Anhydridgruppe veranlaßte uns, die Darstellung einer analogen Monokarbonsäure zu versuchen, bei welcher wir eine normale Umsetzungsfähigkeit der Karboxylgruppe erwarten konnten. Zu diesem Zwecke brachten wir das  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzofuran mit Akrolein zur Reaktion. Auch hier beeinflußte die Gegenwart von Chlorwasserstoff günstig den Reaktionsverlauf. Wir erhielten so den 1, 4-Diphenylnaphthalin-2-aldehyd (IV), der durch sein Oxim näher charakterisiert wurde. Bei abgeänderten Versuchsbedingungen bildete sich ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{16}O_2$ , der jedoch nicht mit der 1, 4-Diphenylnaphthalin-2-karbonsäure identisch ist. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ging der Aldehyd in die 1, 4-Diphenylnaphthalin-2-karbonsäure (V) über, von der auch der Methylester dargestellt wurde. Bei dieser Reaktion bildete sich auch stets in nicht unbeträchtlicher Menge ein Nebenprodukt, das im weiteren Verlaufe der Arbeit als 1, 4-Diphenylnaphthalin (VI) erkannt wurde. Die Abspaltung der Karboxylgruppe aus der Säure gelang durch Destillation ihres Natriumsalzes mit Kalziumhydroxyd. Das

so gewonnene analysenreine 1,4-Diphenylnaphthalin schmolz bei 137°, was vollkommen unseren Erwartungen entsprach. Da der von uns eingeschlagene Weg nur zu diesem Kohlenwasserstoff führen kann, ist somit der Beweis erbracht worden, daß nach dem von FRANNSEN angegebenen Verfahren nicht dieser Körper entsteht.

Aus den oft stark braun gefärbten Destillaten konnten wir vom 1,4-Diphenylnaphthalin einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{14}O$  abtrennen. Da die Summenformel dieser Verbindung mit der eines Wasserabspaltungsproduktes aus der Karbonsäure (V) übereinstimmte, stellten wir aus dieser über das Säurechlorid das 1,2-Benzoylen-4-phenylnaphthalin (2-Phenyl-3,4-benzofluoren) (VII) dar. Dieses erwies sich als vollkommen identisch mit dem durch Destillation des Natriumsalzes der Säure gewonnenen braunen Körper. Zur weiteren Kennzeichnung des Kohlenwasserstoffes wurde ein Mononitroderivat dargestellt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.



### Versuchsteil <sup>2</sup>.

1,4-Diphenyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydrid (I).

Eine Aufschlammung von 18.2 g  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -benzofuran in Xylol versetzten wir mit 6.6 g Maleinsäureanhydrid und

<sup>2</sup> Die Verbindungen I, II und III wurden von Herrn ERNEST KNAPP dargestellt.

erwärmten das Gemenge  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde. Hierbei nahm der ursprünglich orange gefärbte Bodenkörper rasch grünlichgelbe Farbe an. Das nach dem Erkalten abgesaugte feste Produkt wurde aus Tetralin umgelöst. Die nadelförmigen Kristalle schmolzen von 270—274° (unkorr.). Ausbeute 95% der Theorie.

0·1275 g Substanz gaben 0·3631 g CO<sub>2</sub> und 0·0481 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 78·24, H 4·38%.

Gef.: C 77·67, H 4·22%.

### 1, 4 - Diphenylnaphthalin - 2, 3 - dikarbonsäureanhydrid (II).

3 g Oxidoverbindung (I) wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt, mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und hierauf bei weiterem Durchleiten von Chlorwasserstoff 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der mit Wasser und hierauf mit Sodalösung gewaschene Rückstand zwecks Verseifung des teilweise gebildeten Esters mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade unter Rückfluß 3—4 Stunden erhitzt. Die durch Verdampfen des Alkohols erhaltene Masse schied auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus ihrer wässrigen Lösung ein amorphes, weißes Produkt aus, das, aus Eisessig umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 275° (unkorr.) lieferte. Ausbeute 2·5 g.

0·1324 g Substanz gaben 0·3970 g CO<sub>2</sub> und 0·0502 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C 82·26, H 4·03%.

Gef.: C 81·78, H 4·24%.

### Symmetrisches 1, 2, 3, 4 - Dibenzoylenaphthalin (III).

2·5 g Oxidoverbindung (I) versetzten wir mit konzentrierter Schwefelsäure und ließen das Gemenge 12—14 Stunden stehen, wobei Dunkelfärbung eintrat. Beim Aufgießen auf Eis schied sich das Reaktionsprodukt aus. Es ist in Xylol schwer löslich und kristallisiert daraus in rotbraunen Nadeln, die sich von 295—297° (unkorr.) verflüssigen.

0·1152 g Substanz gaben 0·3648 g CO<sub>2</sub> und 0·0424 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C 86·72, H 3·64%.

Gef.: C 86·36, H 4·12%.

### 1, 4 - Diphenylnaphthalin - 2 - aldehyd (IV).

10 g  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzofuran wurden mit 2 g Akro-

lein in zirka  $40 \text{ cm}^3$  absolutem Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, wobei das ganze Furan in Lösung ging. In die hierauf mit Wasser gekühlte Lösung leiteten wir so lange getrocknetes Chlorwasserstoffgas ein, bis sie sich dunkel zu färben begann. Hierbei schied sich eine amorphe weiße Masse ab, die, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum aus Essigester umkristallisiert, lange Nadeln vom Schmelzpunkt  $146\text{--}148^\circ$  lieferte. Ausbeute 7 g.

0·1301 g Substanz gaben 0·4275 g  $\text{CO}_2$  und 0·0623 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}$ : C 89·58, H 5·24 %.

Gef.: C 89·62, H 5·36 %.

Leitet man in die früher erwähnte Lösung Chlorwasserstoff in der Hitze bis zur Sättigung ein, so entsteht eine Verbindung, die sofort kristallisiert ausfällt. Das nach dem Vertreiben des Lösungsmittels aus Essigester und Eisessig umkristallisierte Produkt bildet lange Nadeln, die sich bei  $163\text{--}166^\circ$  verflüssigen. In Alkalihydroxyden ist der Körper unlöslich.

0·1233 g Substanz gaben 0·3918 g  $\text{CO}_2$  und 0·0544 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : C 85·15, H 4·98 %.

Gef.: C 84·45, H 4·94 %.

#### 1, 4 - Diphenylnaphthalin - 2 - aldoxim.

Eine Aufschlammung von 3·4 g 1, 4-Diphenylnaphthalin-2-aldehyd (IV) in Alkohol versetzten wir mit 0·86 g wasserfreiem Natriumazetat und 0·72 g Hydroxylaminchlorhydrat. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Unge löste umkristallisiert; schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $187\text{--}191^\circ$ .

0·1327 g Substanz gaben 0·4155 g  $\text{CO}_2$  und 0·0691 g  $\text{H}_2\text{O}$

0·2077 g " " " 8·9  $\text{cm}^3$  N bei  $21^\circ \text{C}$  und 748 mm Hg.

Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ON}$ : C 85·41, H 5·30, N 4·34 %.

Gef.: C 85·39, H 5·83, N 4·90 %.

#### 1, 4 - Diphenylnaphthalin - 2 - karbonsäure (V).

Eine heiße Lösung des Aldehyds in Azeton versetzten wir mit einer heiß gesättigten wässerigen Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat und erhitzten das Gemenge bis zur Entfärbung. Aus dem durch Vertreiben des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand wurde das Kaliumsalz der Säure durch viel heißes Wasser herausgelöst und vom Braunstein abfiltriert. Auf

Zusatz von Salzsäure schied sich ein amorpher Körper ab, der aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 223—225° ergab.

0·1030 g Substanz gaben 0·3196 g CO<sub>2</sub> und 0·0446 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: C 85·15, H 4·98%.

Gef.: C 84·63, H 4·85%.

Aus dem abfiltrierten Mangandioxyhydrat konnte durch Behandeln mit schwefliger Säure ein Gemenge organischer Verbindungen isoliert werden, das, in gleicher Weise der Oxydation unterworfen, eine weitere Menge Säure lieferte. Bei der Wiederholung dieses Vorganges erhielten wir schließlich einen Körper, aus dem sich auf diesem Wege keine Säure mehr bildete. Mit Azeton und Alkohol gereinigt, schmolz er bei 135—137°. Eine Mischung mit dem weiter unten beschriebenen 1,4-Diphenylnaphthalin ergab keine Schmelzpunktsdepression.

0·1306 g Substanz gaben 0·4501 g CO<sub>2</sub> und 0·0688 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>: C 94·24, H 5·76%.

Gef.: C 93·99, H 5·90%.

#### 1,4-Diphenylnaphthalin-2-karbonsäuremethylester.

In eine Lösung von 1 g Säure in zirka 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther wurde aus 3 g Nitrosomethylurethan bereitetes Diazomethan eingeleitet. Nach zwölfstündigem Stehen wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb der farblose kristallisierte Ester zurück. Er ist in absolutem Methylalkohol schwer, in Benzol leicht löslich und wurde deshalb aus einem Gemenge dieser beiden Lösungsmittel umgelöst. Schmelzpunkt 163—165°.

0·1344 g Substanz gaben 0·4213 g CO<sub>2</sub> und 0·0690 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C 85·17, H 5·37%.

Gef.: C 85·49, H 5·75%.

#### 1,4-Diphenylnaphthalin (VI).

Eine Lösung der Säure in der berechneten Menge sehr verdünnter Natronlauge schied auf Zusatz von konzentriertem Natriumhydroxyd das kristallisierte Natriumsalz der Säure ab. Das abgesaugte und getrocknete Salz wurde in Portionen von 3 g mit der 1½—2fachen Gewichtsmenge gelöschem Kalk verrieben und im Stickstoffstrom destilliert. Anfangs ging ein sehr schwach gefärbtes Produkt über, das kristallinisch erstarrte, während gegen Ende der Reaktion ein mehr dunkler Körper auftrat. Die gesammelten Destillate wurden einigemal aus Essigester umkri-

stallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ließ sich aus Alkohol, in welchem es wenig löslich ist, in langen, farblosen Nadeln völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 135—137°.

3·059 mg Substanz gaben 10·530 mg CO<sub>2</sub> und 1·680 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>: C 94·24, H 5·76%.

Gef.: C 93·88, H 6·15%.

1, 2 - Benzoylen - 4 - phenylnaphthalin  
[2 - Phenyl - 3, 4 - benzofluorenon] (VII).

a)

Aus den Essigestermutterlaugen des Destillates ließ sich ein rotbrauner Körper rein darstellen, der, aus Benzol umgelöst, bei 189° schmolz.

0·1183 g Substanz gaben 0·3897 g CO<sub>2</sub> und 0·0535 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O: C 90·16, H 4·61%.

Gef.: C 89·84, H 5·06%.

b)

1 g Säure (V) wurde mit 10 g Thionylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Auf die so erhaltene Lösung ließen wir 2 g gepulvertes, sublimiertes Aluminiumchlorid bei Siedehitze einwirken. Das durch die übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemenges erhaltene Kondensationsprodukt ergab einen Körper, der, aus Benzol umgelöst, sich bei 187—189° verflüssigte.

0·1243 g Substanz gaben 0·4096 g CO<sub>2</sub> und 0·0531 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O: C 90·16, H 4·61%.

Gef.: C 89·87, H 4·78%.

Das Gemenge der unter a) und b) erhaltenen Verbindungen schmolz bei der gleichen Temperatur wie die Komponenten.

1, 4 - Diphenyl - ? - nitronaphthalin.

Zu einer Lösung von 1 g Kohlenwasserstoff in 75 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden 15 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. = 1·4) hinzugefügt, wobei sich zuerst unverändertes Ausgangsmaterial ausschied, das jedoch nach ½ Stunde wieder in Lösung ging. Nach vierstündigem Stehen fällten wir durch Eingießen in Wasser das Reaktionsprodukt aus, das, aus Eisessig umgelöst, gelbe Nadeln, die von 163—165° schmolzen, ergab.

4·033 mg Substanz gaben 0·181 cm<sup>3</sup> N bei 21·5° und 745 mm Hg.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N: N 4·31%.

Gef.: N 5·05%.