

4', 4''-Dihydroxy-3', 5', 3'', 5''-tetrabrom- 1,4-diphenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure- anhydrid

Von

R. WEISS

Unter Mitwirkung von F. MAYER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 22. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 6. 1937)

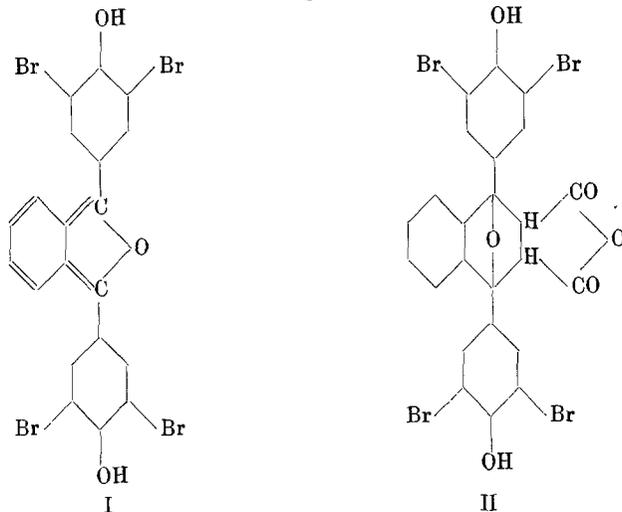
In mehreren Veröffentlichungen¹ habe ich mit meinen Mitarbeitern über die Anlagerung ungesättigter Verbindungen an 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran und 2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzofuran und die Umwandlung der so erhaltenen Produkte in Naphthalinderivate berichtet. Diese Klasse von Körpern bietet nach mancher Richtung Interesse und es ist nicht ausgeschlossen, daß sie auch für technische Zwecke Verwendung finden wird. In dieser Hinsicht ist es aber vor allem notwendig als Ausgangsmaterial Benzofurane heranzuziehen, für deren Gewinnung nicht die technisch ungünstige GRIGNARDSche Reaktion angewandt wird. Bis vor kurzer Zeit waren solche noch nicht bekannt. Im vorigen Jahre berichten jedoch F. F. BLICKE und R. A. PATELSKI² über ihre wichtigen Untersuchungen, die zeigten, daß das Tetrabromphenolphthalidin BAYERS mit 2,5-Di-(m,m'-dibrom-p-hydroxyphenyl)-3,4-benzofuran I identisch ist und somit in diesem das von mir gesuchte Ausgangsmaterial zur Verfügung stand.

¹ R. WEISS und A. BELLER, Mh. Chem. **61** (1932) 143—146, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **141** (1932) 511—514. R. WEISS und A. ABELES, Mh. Chem. **61** (1932) 162—168, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **141** (1932) 530—546. R. WEISS und J. KOLTES, Mh. Chem. **65** (1935) 351—356, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 41—46.

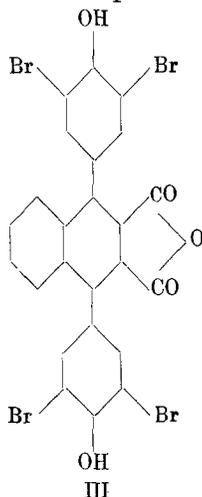
Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß EDWARD DE BARRY BARNETT im J. chem. Soc. London **1935**, 1926 in einer kurzen Mitteilung die bereits im Jahre 1932 von mir veröffentlichte Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran beschrieb. Auf meine briefliche Anfrage hat obgenannter Forscher in freundlichster Weise mich ermächtigt, mitzuteilen, daß er meine Veröffentlichung übersehen habe und meine Priorität voll anerkenne.

² s. J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 276.

Mit Maleinsäureanhydrid vereinigte es sich zu einer farblosen kristallisierten Verbindung der offenbar die Struktur des



4',4''-Dihydroxy-3',5',3'',5''-tetrabrom-1,4-diphenyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids II zukommt. Da jedoch diese Verbindung bei den Reinigungsversuchen wieder in ihre Komponenten zerfiel, wurde von ihrer Analyse abgesehen und das Rohprodukt der wasserabspaltenden Wirkung alkoholischer Salzsäure unterworfen, um es in ein stabiles Naphthalinderivat überzuführen. Diese schon früher von mir benützte Methode, um aus hydrierten Naphthalinoxido-Verbindungen die



entsprechenden echten Naphthalinderivate zu gewinnen, bewährte sich auch in diesem Falle und es entstand das 4',4''-Dihydroxy-

3', 5', 3'', 5''-tetrabrom-1,4-diphenyl-naphthalin-2, 3-dicarbonsäureanhydrid III, das sich aus Nitrobenzol und Tetralin leicht reinigen ließ und bei 336° schmolz. Die Kristalle dieses Körpers enthalten das Lösungsmittel, aus welchem sie zur Abscheidung gebracht wurden, gebunden, worauf bei der Bereitung des Analysenmaterials Rücksicht genommen werden muß.

Der Diäthylester ließ sich leicht auf analogem Wege durch Anwendung von Maleinsäurediäthylester an Stelle des Anhydrids dieser Säure erhalten und schmolz aus Alkohol abgeschieden von 195 bis 196°. Auch die Kristalle des Esters enthalten wie die des Säureanhydrids das Lösungsmittel gebunden.

Versuche über Umwandlungen dieser Verbindung wie z. B. Ersatz der Bromatome durch andere Atome oder Atomgruppen und Wasserabspaltung zwecks Ringschluß sind im Gange.

Experimenteller Teil.

Eine Lösung von 15 g 2,5-Di-(m,m'-dibrom-p-hydroxyphenyl)-3,4-benzofuran (I) in 1000 cm³ siedendem Toluol wurde mit 3 g Maleinsäureanhydrid versetzt und noch kurze Zeit weitergekocht. Die heiß filtrierte Lösung verlor allmählich ihre Fluoreszenz und schied nach dem Stehen über Nacht farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Bei allen Versuchen, die Verbindung durch Umkristallisieren weiter zu reinigen, trat Aufspaltung in ihre Komponenten ein, was sich durch eine deutliche Fluoreszenz der Lösung bemerkbar machte.

Versuch zur Wasserabspaltung

In eine Aufschlammung von 10 g Additionsprodukt in 600 cm³ mit HCl-Gas gesättigtem Alkohol wurde unter weiterem Kochen 6 Stunden trockenes HCl-Gas eingeleitet, wobei der Bodenkörper in Lösung ging. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade verbleibende Rückstand, der das teilweise veresterte Wasserabspaltungsprodukt enthielt, löste sich in wäßrigem Kaliumhydroxyd und ließ sich durch fünfständiges Kochen unter Rückfluß verseifen. Die durch Salzsäure ausgeschiedene und getrocknete Substanz ergab aus Nitrobenzol oder Tetralin umgelöst schwach gelbliche Kristalle, die mit Benzol gewachsen bei 336° schmolzen. Für die Analyse mußte die Ver-

bindung zur Entfernung des gebundenen Lösungsmittels im Vakuum mit Wasserdampf erhitzt werden, bis keine weitere Gewichtsabnahme festzustellen war.

I. 2'842 mg Sbst.: 4'280 mg CO₂, 0'438 mg H₂O.

II. 3'558 mg Sbst.: 5'380 mg CO₂, 0'549 mg H₂O.

C₂₄H₁₀O₅Br₄. Ber. C 41'27, H 1'44.

Gef. I. „ 41'07, „ 1'72.

„ II. „ 41'21, „ 1'72.

0'1940 g Sbst.: 0'2130 g Ag Br.

C₂₄H₁₀O₅Br₄. Ber. Br 45'82.

Gef. „ 46'72.

Die Darstellung des Esters erfolgte in der soeben beschriebenen Weise aus 10 g 2,5-Di(m,m'-dibrom-p-hydroxyphenyl)-3,4-benzofuran (I) und 6 g Maleinsäurediäthylester, doch wurde nach der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure das Lösungsmittel im Vakuum bei 40° abdestilliert und der verbleibende Rückstand mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Der so erhaltene Ester schmolz von 195—196°. Um eine für die Analyse geeignete Probe zu erhalten, war wieder das Erhitzen mit Wasserdampf im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz zur Entfernung des gebundenen Alkohols nötig.

I. 2'954 mg Sbst.: 4'686 mg CO₂, 0'752 mg H₂O.

II. 2'731 mg Sbst.: 4'344 mg CO₂, 0'682 mg H₂O.

C₂₈H₂₀O₆Br₄. Ber. C 43'53, H 2'61.

Gef. I. „ 43'27, „ 2'85.

„ II. „ 43'38, „ 2'79.