

# Über die Kondensation von Glyoxal und $\beta$ -Naphthol

1. Darstellung und Konstitution des Kondensationsproduktes  
VII. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen<sup>1</sup>

Von

O. DISCHENDORFER

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie  
der Technologischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 7. 3. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 3. 1940)

Kondensationsreaktionen von Glyoxal mit Phenolen sind bisher nicht häufig durchgeführt worden, da das monomere Glyoxal mehr oder minder rasch durch Polymerisation in unlösliche und daher für solche Reaktionen ungeeignete Verbindungen übergeht. Dieser Übelstand läßt sich durch Anwendung von Verbindungen des Glyoxals vermeiden. So haben O. L. FISCHER und C. TAUBE<sup>2</sup> eine Reihe von Umsetzungen mit Glyoxalbisulfat durchgeführt. In neuester Zeit kam hierfür auch Glyoxaltetramethylacetal<sup>3</sup> zur Verwendung. Mit gleich gutem Erfolge läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, bei Reaktionen in saurem Medium käufliches Glyoxalnatriumbisulfit (Glyoxal-Natrium bisulfurosum) von SCHUCHARDT oder MERCK verwenden. Die Verbindung ist einerseits wasserlöslich, andererseits aber haltbar, so daß man stets mit bestimmten Glyoxalmengen arbeiten kann. Das frei werdende Schwefeldioxyd stört im allgemeinen nicht.

Glyoxalnatriumbisulfit und  $\beta$ -Naphthol geben in einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure oder in besserer Ausbeute in wasserfreier Ameisensäure bei Siedehitze ein bisher unbekannt gewesenes, in weißen Nadeln kristallisierendes Kondensationsprodukt vom Schmp. 235° (I), dem nach den Analysenwerten und der Molekulargewichtsbestimmung die Bruttoformel  $C_{22}H_{14}O_2$  zukommt. Es haben sich also zwei Moleküle Naphthol mit einem

<sup>1</sup> VI. Mitteilung: *Mh. Chem.* **59** (1931) 93, bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **140** (1931) 521.

<sup>2</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **59** (1926) 851.

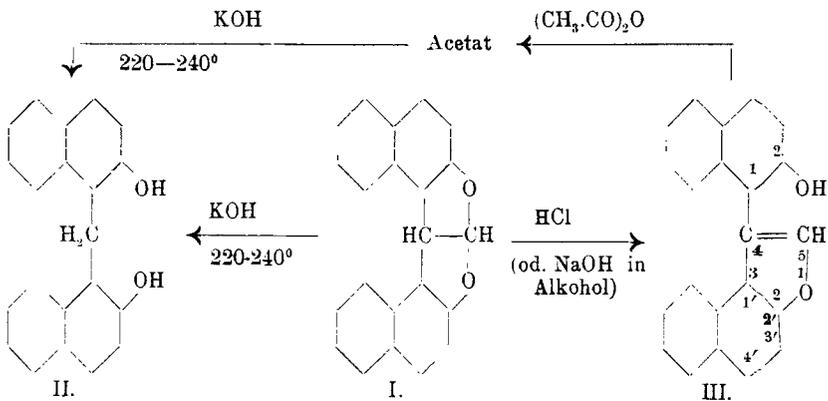
<sup>3</sup> *Lehrbuch d. organ. Chem. von P. KARRER*, 5. Aufl., S. 778, Verlag G. THIEME, Leipzig 1937.

Molekül Glyoxal unter Austritt von zwei Molekülen Wasser kondensiert. Die Substanz hat weder Hydroxylgruppen, noch Carbonyl- oder Carboxylgruppen, ihre Sauerstoffatome sind ätherartig gebunden.

In der Kalischmelze gibt der Körper bei Temperaturen zwischen 220 und 240° in einer Ausbeute von 82% der Theorie  $\beta$ -Dinaphtholmethan (II). Dadurch wird bewiesen, daß seine beiden Naphthalinkerne in der  $\alpha$ -Stellung und nur durch *ein* dazwischen liegendes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind.

Das Kondensationsprodukt wird durch zwanzigstündiges Kochen in alkoholischer Lauge oder in viel geringerer Zeit durch Kochen mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure in einen isomeren, viel leichter löslichen Körper (III) vom Schmp. 176.5° umgewandelt. Letzterer enthält eine Hydroxylgruppe, wie sich durch seine Überführung in ein Acetat  $C_{24}H_{16}O_3$  vom Schmp. 124°, ein Benzoat  $C_{29}H_{18}O_3$  vom Schmp. 169° sowie in einen Methyläther  $C_{23}H_{16}O_2$  (IV) vom Schmp. 176° nachweisen läßt. In der Kalischmelze gab das eben genannte Acetat unter denselben Bedingungen wie das Kondensationsprodukt selbst in vorzüglicher Ausbeute  $\beta$ -Dinaphtholmethan. Auch in Körper III sind also die beiden Naphtholkerne in 1-Stellung durch ein Kohlenstoffatom miteinander verknüpft.

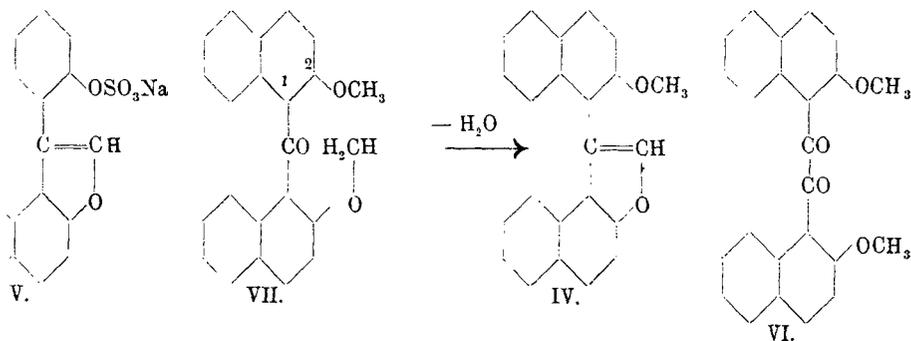
Die eben genannten Umsetzungen führen zwangsläufig zu den folgenden Strukturformeln:



Das Kondensationsprodukt (I) aus Glyoxalnatriumbisulfit und  $\beta$ -Naphthol ist also das innere Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, das, wie allgemein die Acetale, durch höhere Säurekonzentrationen (oder durch langes Kochen mit alkoholischer

Lauge) aufgespalten wird und in das isomere 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] (III) übergeht. Diese Aufspaltung des Acetals macht es verständlich, daß Eisessig und Salzsäure bei seiner Synthese geringere Ausbeuten (37 gegen 72% d. Th.) geben als die schwächere Ameisensäure; dieselben würden sicherlich noch geringer sein, wenn das Acetal nicht aus der verhältnismäßig geringen Menge Eisessig ausfallen und sich dadurch dem weiteren Angriffe der Salzsäure entziehen würde.

Wird das Kondensationsprodukt selbst oder aber sein isomeres Umlagerungsprodukt (III) in Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen, so entsteht ein saurer Schwefelsäuremonoester des 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan], dessen Natriumsalz der Formel  $\text{NaC}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$  (V) analysiert werden konnte.



Es wurde der Versuch unternommen, das 4-[2-Methoxynaphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] (IV) auf einem zweiten Wege, nämlich durch Abspaltung von einem Moleküle Wasser aus dem Bis-[2-methoxynaphthyl-(1)]-keton (VII) darzustellen. GIUA<sup>4</sup> hat bei der Einwirkung von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf  $\beta$ -Aethoxy-naphthalin unter anderem in kleiner Menge ein 2, 2'-Di-aethoxy-dinaphthyl-keton erhalten. Ich erhielt bei der analogen Einwirkung von ungefähr einem Molekül Oxalylchlorid und zwei Molekülen Aluminiumchlorid auf zwei Moleküle Nerolin als Hauptprodukt das bisher unbekannte Bis-[2-methoxynaphthyl-(1)] (VI) vom Schmp. 190°<sup>5</sup> neben etwas 1, 2; 7, 8-Dibenzo-xanthon. Das gewünschte Keton (VII) war nur in außerordentlich kleiner Menge und nicht völlig rein erhältlich. Auch ein

<sup>4</sup> Gazz. chim. 47, I, 51; Chem. Zbl. 1918, I, 1158.

Versuch, das Keton durch Verknüpfung von 2-Methoxy-1-naphthoesäurechlorid mit Nerolin zu erhalten, verlief unbefriedigend.

Leicht erhält man aber das bisher unbekannte Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (VII) vom Schmp. 235<sup>5</sup>° durch Methylierung des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketons, das K. DZIEWONSKI und ST. PIZON<sup>5</sup> aus 1, 2; 7, 8-Di-benzo-xanthon durch eine Kalischmelze bei 230° erhalten haben. Alle Versuche aus diesem Dimethoxykörper VII durch Abspaltung von einem Molekül Wasser zum 4-[Methoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1': 2, 3-furan] zu gelangen, sind allerdings an der geringen Reaktionsfähigkeit der in Betracht kommenden Methyl- und Carbonylgruppe gescheitert.

### Experimenteller Teil.<sup>6</sup>

Inneres Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds.

„Kondensationsprodukt“, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (Formel I).

Der Körper kann nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt werden:

I. 10 g  $\beta$ -Naphthol werden in 100 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und mit einer heißen Mischung von 35 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 160 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Zu dieser Lösung fügt man 10 g festes Glyoxalnatriumbisulfit hinzu und erhitzt unter häufigem Schwenken eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Das am Boden liegende körnige Glyoxalnatriumbisulfit geht langsam in Lösung, während sich aus der Lösung schon nach einigen Minuten weiße Flocken von feinen verfilzten Nadeln auszuscheiden beginnen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 4,1 g (37% d. Th.). Schmp. 235°.

II. Wesentlich bessere Ausbeuten gibt folgende Methode: 10 g  $\beta$ -Naphthol werden in 100 cm<sup>3</sup> wasserfreier Ameisensäure heiß gelöst; man fügt zur heißen Lösung 10 g Glyoxalnatriumbisulfit hinzu und läßt unter häufigem Umrühren zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen. Das Glyoxalnatrium-

<sup>5</sup> Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A 1931, 406, Krakau Univ.; Chem. Zbl. 1932, I, 390.

<sup>6</sup> Teilweise mitbearbeitet von FR. HIRSCHL, siehe Inauguraldissertation 1932, Graz, Universität.

bisulfit löst sich allmählich, während aus der Lösung alsbald rötliche Nadeln ausfallen, die nach dem Umkristallisieren aus der fünfzigfachen Menge siedenden Eisessigs bei  $235^{\circ}$  schmelzen. Ausbeute  $6.83\text{ g}$  ( $62\%$  d. Th.). Auch aus dem vierfachen Volumen siedenden Chlorbenzols oder dem fünfzehnfachen Volumen siedenden Essigsäureanhydrids kann die Substanz mit Vorteil umkristallisiert werden. Die völlig gereinigten Nadeln sind farblos, eine kleine Menge mitgebildeten roten Farbstoffes bleibt in der Mutterlauge in Lösung. Bei Anwendung eines fünfzigprozentigen Überschusses an Glyoxalnatriumbisulfit gegenüber der Theorie ließ sich die Ausbeute an Kondensationsprodukt bis  $72\%$  d. Th., bezogen auf  $\beta$ -Naphthol, steigern.

Der Körper löst sich in Petroläther nicht, in Äther ungefähr im Verhältnisse  $1:900$ , er löst sich nur sehr schwer in siedendem Alkohol und Eisessig, besser in siedendem Essigester. In siedendem Benzol, Nitrobenzol sowie in Aceton, Chloroform ( $1:27$ ) und Schwefelkohlenstoff löst er sich verhältnismäßig leicht. Beim Abkühlen bzw. Abdunsten kommen Nadelchen heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit intensiv roter Farbe, in Salpetersäure wie in Lauge löst er sich nicht.

$4.076\text{ mg}$  Subst.:  $12.77\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $1.68\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C  $85.13$ , H  $4.55$ .

Gef. „  $85.45$ , „  $4.61$ .

$0.1138\text{ g}$  Subst.: in  $15.806\text{ g}$  Nitrobenzol  $\Delta = 0.160^{\circ}$ . —  $0.1425\text{ g}$  Subst.: in  $15.806\text{ g}$  Nitrobenzol  $\Delta = 0.215^{\circ}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. M  $310$ .

Gef. „  $310$ ,  $289$ .

#### Kalischmelze des inneren Acetals des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds.

$2\text{ g}$  „Kondensationsprodukt“ wurden bei  $210\text{--}220^{\circ}$  in ein in einem Silbertiegel befindliches Gemenge von  $20\text{ g}$  Kaliumhydroxyd und  $2\text{ cm}^3$  Wasser eingetragen. Der Silbertiegel befand sich in einem Graphitbade; gerührt wurde mit einem Thermometer in Silberhülse. Die Substanz schmilzt bei ungefähr  $230\text{--}235^{\circ}$  erst mit dunkelbrauner Farbe zusammen, sie wird dann wieder fest und hellbraun, beim weiteren Erhitzen aber wieder weich. Nach  $40$  Minuten währendem Erhitzen auf  $220\text{--}240^{\circ}$  wird die Schmelze in  $100\text{ cm}^3$  kaltem Wasser gelöst. Die gelbbraune Lösung enthält nur geringe dunkelbraune Verunreinigungen, von denen durch eine Glasnutsche abgesaugt

wird. Die durch Ansäuern erhaltenen Nadelchen werden zweimal in je 30  $cm^3$  siedendem Alkohol gelöst, dann mit wenig wäßriger Schwefeldioxydlösung und Tierkohle heiß behandelt, filtriert und mit dem gleichen Volumen Wasser gefällt. Die weißen Nadelchen schmelzen bei 198°. Sie lösen sich vollkommen in kalter wäßriger Natronlauge, in Ammoniak sowie bei längerem Kochen in wäßriger Sodalösung. Ausbeute 1'6 g (82% d. Th.). Sie sind, wie im folgenden gezeigt wird,  $\beta$ -Dinaphtholmethan (II).

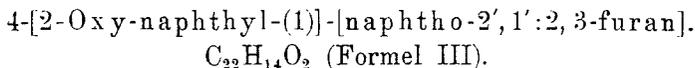
4'605 mg Sbst. : 14'243 mg  $CO_2$ , 2'280 mg  $H_2O$ .

$C_{21}H_{16}O_2$ . Ber. C 83'97, H 5'37.

Gef. „ 84'35, „ 5'54.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt das Abbauprodukt aus der Kalischmelze das in farblosen Nadelchen schmelzende  $\beta$ -Dinaphtholmethandiacetat vom Schmp. 214°. Der Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat zeigt keine Depression.

Versetzt man die alkalische Lösung des Abbauproduktes mit Bromwasser, so entsteht Dehydrodinaphtholmethan, das aus verdünntem Alkohol in gelben Blättern vom Schmp. 170° kristallisiert und, mit auf anderem Wege gewonnenen Präparat gemischt, keine Schmelzpunktniedrigung zeigt.



Dieses Produkt kann aus dem inneren Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds nach zwei verschiedenen Verfahren erhalten werden:

I. 1 g Kondensationsprodukt (I) wird in 500  $cm^3$  siedendem Alkohol gelöst und mit 20  $cm^3$  50%iger wäßriger Natronlauge 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierauf wird ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert; man versetzt mit 300  $cm^3$  Wasser, filtriert, und fällt aus dem Filtrate durch Ansäuern mit Essigsäure in der Kälte die Substanz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure schmelzen die farblosen Nadeln bei 176'5° klar zusammen.

Zur Analyse wurde 4 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

4'111 mg Sbst.: 12'86 mg  $\text{CO}_2$ , 1'73 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 85'13, H 4'55.

Gef. „ 85'31, „ 4'71.

II. Rascher und mit geringerem Aufwand an Lösungsmitteln erreicht man die Aufspaltung des Acetals auf folgendem Wege: 4 g Kondensationsprodukt werden in 400  $\text{cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst, die Lösung wird auf das siedende Wasserbad gestellt, allmählich mit 40  $\text{cm}^3$  konzentrierter Salzsäure versetzt und zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Man gießt dann in ein Liter Wasser, filtriert, wäscht den ausgefallenen Niederschlag, löst ihn in 20  $\text{cm}^3$  Eisessig, setzt in der Siedehitze allmählich 20  $\text{cm}^3$  Wasser zu und erhält so in fast quantitativer Ausbeute weiße Nadelchen, die bei 176'5° schmelzen. Die Substanz läßt sich im Kohlendioxidstrome unzersetzt sublimieren.

4'212 mg Sbst.: 13'24 mg  $\text{CO}_2$ , 1'90 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 85'13, H 4'55.

Gef. „ 85'73, „ 5'05.

Der Körper löst sich im allgemeinen viel leichter als das Ausgangsmaterial verwendete Acetal. Er löst sich nur schwer in Ligroin, leichter in siedendem Methyl- und Äthylalkohol (1:10), Eisessig (1:5), sehr leicht in Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit roter Farbe. Die kristallisierte Substanz löst sich in wäßriger verdünnter Lauge nicht, sie löst sich aber leicht schon in der Kälte, wenn man sie erst durch Auflösen in wenig Eisessig und Eingießen in viel Wasser amorph macht.

4-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan],  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

3 g des 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] werden mit 60  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid im eingeschliffenen Kölbchen mit Steigrohr zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird in die dreifache Menge Wasser eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Die Substanz kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Platten von rhombischem Umriss, die bei 124° nach kurzer Sinterung schmelzen.

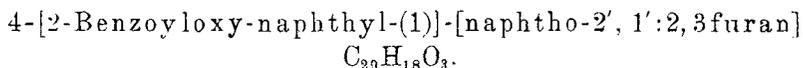
4'00 mg Sbst.: 12'09 mg  $\text{CO}_2$ , 1'69 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3'99 mg Sbst.: 11'99 mg  $\text{CO}_2$ , 1'60 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 81'79, H 4'58.

Gef. „ 82'43, 81'96, H 4'73, 4'49.

Die Substanz löst sich nur schwer in kaltem Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol, leicht dagegen in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Eisessig und Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelroter Farbe, in Natronlauge ist er unlöslich.

Führt man mit dem 4-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] eine Kalischmelze genau in derselben Weise durch, wie beim Kondensationsprodukte angegeben, so erhält man auch hier in einer Ausbeute von ungefähr 85% d. Th.  $\beta$ -Di-naphthol-methan, das als solches durch seinen Mischschmelzpunkt mit reinem  $\beta$ -Di-naphtholmethan sowie durch sein Acetat und seinen Dehydrokörper erkannt wurde.



0·3 g 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] werden in 100 cm<sup>3</sup> 3%iger wäßriger Natronlauge gelöst und durch Schütteln mit Benzoylchlorid benzoyliert. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Die fächerförmigen Nadelbüschel schmelzen nach kurzem Sintern bei 169°.

Zur Analyse wurde drei Stunden im Vakuum getrocknet.

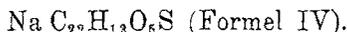
4·001 mg Sbst. : 12·26 mg CO<sub>2</sub>, 1·49 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 84·03, H 4·38.

Gef. „ 83·57, „ 4·17.

Die Substanz löst sich in Ligroin, in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig in der Kälte nur schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln dagegen leicht. Beim Abdunsten der letzteren erscheinen Nadelbüschel. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit roter Farbe, in Natronlauge ist er unlöslich.

Natriumsalz des Schwefelsäuremonoesters des 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan].



1. 0·5 g inneres Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid suspendiert, kalt mit fünf Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. In dieser Zeit löst sich der Körper völlig

auf. Die klare hellgelbe Lösung wird nunmehr mit  $30\text{ cm}^3$  Wasser versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden fällt man den Schwefelsäureester mit  $40\text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure. Er scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung auf dem siedenden Wasserbade in kristallinen Flocken aus. Diese werden nach zweistündigem Stehen in der Kälte auf einer Glasnutsche abgesaugt, mit wenig Wasser gelöst und heiß mit einer Sodalösung versetzt. Beim Erkalten kommen filtrierbare seidige Blätter des Natriumsalzes heraus. Sie werden aus wenig Wasser umkristallisiert, dann in  $4\text{ cm}^3$  Methylalkohol gelöst und mit  $40\text{ cm}^3$  Äther gefällt. Die hellgelbe Substanz wird im Vakuum bei  $110^\circ$  durch 8 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie schmilzt bei ungefähr  $235^\circ$  plötzlich von einer Stelle der Kapillarenfüllung ausgehend bis gegen  $238^\circ$  unter Schwarzwerden, aber ohne Gasentwicklung zusammen.

9'471 mg Sbst.: 5'38 mg  $\text{BaSO}_4$ . — 5'860 mg Sbst.: 0'983 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$ . Ber. S 7'78, Na 5'58.

Gef. „ 7'80, „ 5'43.

Das Natriumsalz des Schwefelsäuremonoesters löst sich in kaltem Wasser, beim Ansäuern mit Salzsäure fällt der freie Schwefelsäuremonoester in dünnen glänzenden Blättchen aus.

II. Derselbe Schwefelsäuremonoester läßt sich auf dieselbe Weise wie vorhin angegeben auch aus dem 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1': 2, 3-furan] gewinnen. Er wurde in sein Natriumsalz übergeführt und analysiert.

6'930 mg Sbst.: 3'850 mg  $\text{BaSO}_4$ . — 4'860 mg Sbst.: 0'780 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$ . Ber. S 7'78, Na 5'58.

Gef. „ 7'63, „ 5'20.

4-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1': 2, 3-furan].

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (Formel V).

1 g 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1': 2, 3-furan] wird in  $120\text{ cm}^3$  4%iger wäßriger Natronlauge gelöst und in der Kälte mit Dimethylsulfat geschüttelt. Der ausgeschiedene Körper wird aus der ungefähr 20fachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die rechteckigen Täfelchen schmelzen bei  $176^\circ$ .

5'05 mg Sbst.: 15'78 mg  $\text{CO}_2$ , 2'38 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3'32 mg Sbst.: 2'32 mg AgJ.

$\text{NaC}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$ . Ber. C 85'15, H 4'98,  $\text{OCH}_3$  9'57.

Gef. „ 85'22, „ 5'27, „ 9'23.

Die Substanz löst sich nur wenig in Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol und kaltem Eisessig, gut in heißem Eisessig. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte beträchtlich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit roter Farbe. In wäßriger Lauge ist sie unlöslich.

Bis-[2-methoxy-naphthoyl-(1)].

$C_{24}H_{18}O_4$  (Formel VI).

26 g  $\beta$ -Methoxynaphthalin werden in 150  $cm^3$  Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur mit 10 g Oxalylchlorid versetzt. Zu der rötlichen Lösung werden 20 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid portionenweise im Laufe von drei Stunden hinzugefügt. Durch den Kühler und das verschließende Chlorcalciumrohr entweicht langsam Chlorwasserstoff, während sich im Kolben eine dunkle Masse ausscheidet. Nach einstündigem Stehen wird vorsichtig mit Eis unter Zusatz von Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Äther löst. Die Äther-Schwefelkohlenstofflösung wird im Scheidetrichter von der wäßrigen Schichte abgetrennt, mit Wasser, mit Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Man destilliert die Lösungsmittel ab und kristallisiert das rückbleibende gelbliche Produkt mehrmals aus Eisessig um. Es ist nicht einheitlich. Unter dem Mikroskope sind deutlich gelbe Prismen neben fast farblosen Nadeln erkennbar. Es wird mittels Alkohol in mehrere Fraktionen zerlegt, deren schwerstlösliche nach dem Umkristallisieren aus Benzol nur sehr schwach gelbliche Nadeln vom Schmp.  $190\cdot5^{\circ}$  enthielt.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz im Vakuum bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3'579 mg Sbst.: 10'23 mg  $CO_2$ , 1'49 mg  $H_2O$ . — 4'723 mg Sbst.: 6'11 mg AgJ.

$C_{24}H_{18}O_4$ . Ber. C 77'81, H 4'90,  $OCH_3$  16'76.

Gef. „ 77'96, „ 4'66, „ 17'09.

Die Substanz ist das bisher unbekannt gewesene Bis-[2-methoxy-naphthoyl-(1)].

Sie ist fast unlöslich in Äther und Ligroin, sie löst sich nur schwer in siedendem Alkohol, besser in Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Aceton, sehr leicht in siedendem Benzol und Pyridin. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln fällt Wasser feine

Nädelchen. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit roter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in hellgelb umschlägt. In wäßriger Lauge und Ammoniak ist der Körper unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischer Lauge wird er unter Benzilsäureumlagerung alkalilöslich.

Aus den leichter in Alkohol löslichen Fraktionen (siehe oben) gelingt es durch Umkristallisieren in Benzol, teilweises Fällen aus der benzolischen Lösung mit Ligroin und Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid den oben erwähnten in gelben Prismen kristallisierenden Körper in kleiner Menge rein herauszuarbeiten. Er ist gelb, schmilzt bei  $194^{\circ}$  und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz.

3'511 mg Sbst.: 10'93 mg  $\text{CO}_2$ , 1'38 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3'287 mg Sbst.: 10'24 mg  $\text{CO}_2$ , 1'30 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_2$ . Ber. C 85'11, H 4'08.  
Gef. „ 84'90, 84'96, „ 4'50, 4'43.

Die Substanz ist 1, 2; 7, 8-Dibenzo-xanthon, was auch durch den Mischschmelzpunkt mit reinem auf anderem Wege gewonnenen bestätigt werden konnte.

Das zur beabsichtigten Synthese des 4-[2-Methoxy-naphthyl(1)]-[naphtho-2', 1'; 2, 3-furan] benötigte Bis-[2-methoxy-naphthyl(1)]-keton konnte nur einmal in sehr kleiner Menge und in unreinem Zustande aus einer Benzolfraction erhalten werden.

#### Bis-[2-methoxy-naphthyl(1)]-keton.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (Formel VII).

5 g Bis-[2-oxy-naphthyl(1)]-keton, dargestellt nach DZIEWONSKI durch die Kalischmelze von 1, 2; 7, 8-Dibenzo-xanthon werden mit Dimethylsulfat in wäßriger Natronlauge unter Schütteln bei Zimmertemperatur methyliert. Der sich ausscheidende weiße Niederschlag wurde aus  $450 \text{ cm}^3$  siedendem Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen bei  $235\cdot5^{\circ}$ . Ausbeute an reinem Produkt ungefähr 70% der Theorie. Aus den Mutterlauge n läßt sich etwas Dibenzoxanthon isolieren.

Zur Analyse wurde bei  $100^{\circ}$  im Vakuum getrocknet.

4'018 mg Sbst.: 11'84 mg  $\text{CO}_2$ , 1'81 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4'870 mg Sbst.: 6'61 mg AgJ

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 80'67, H 5'30,  $\text{OCH}_3$  18'13.  
Gef. „ 80'37, „ 5'04, „ 17'93.

Der Körper ist unlöslich in Ligroin, fast unlöslich in Äther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, besser in Eisessig (ungefähr 1:70), leicht in siedendem Aceton und Benzol sowie in kaltem Pyridin. Aus den Lösungen kommt die Substanz häufig in breiten Nadeln bis dünnen Platten mit rhombischem Umriss heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Kristalle mit roten Schlieren zu einer schwach hellgelben Lösung, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure grünbraun wird.

Der Arbeitsgemeinschaft der Hochschullehrer bin ich für eine Unterstützung, mit der ich einen Teil der vorstehenden Arbeit durchgeführt habe, zu Dank verpflichtet.