

# Über die Kondensation von Benzoin und Naphthoresorcin

Von

O. DISCHENDORFER

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 13. 5. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1943)

Kürzlich haben O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER<sup>1</sup> das Kondensationsprodukt von Benzoin und  $\beta$ -Naphthol, das 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron, dargestellt und es selbst sowie einige seiner Derivate oxydativ abgebaut. Es war nun von Interesse Benzoin auch mit Dioxynaphthalinen, vor allem mit 1, 3-Dioxy-naphthalin oder Naphthoresorcin, zu kondensieren.

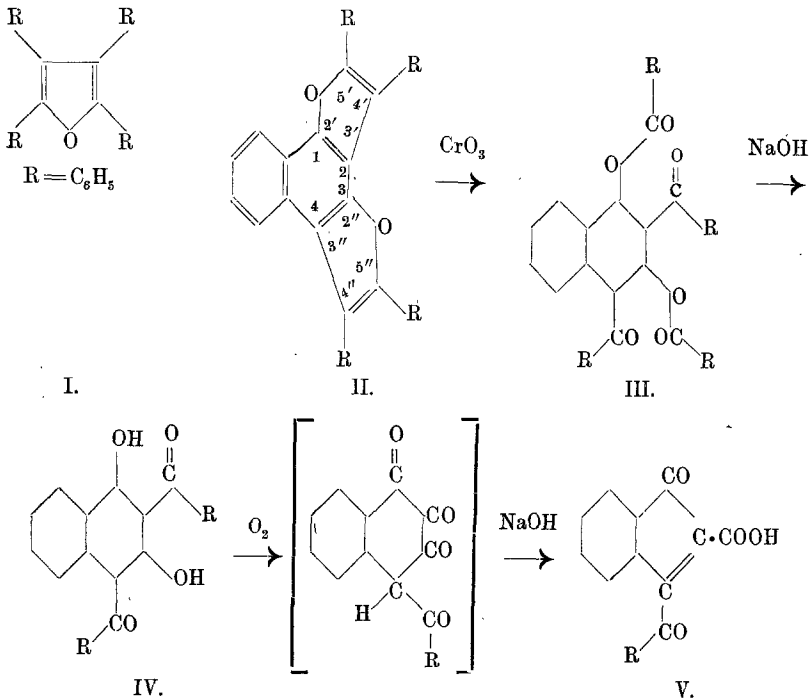
Ein Gemisch von zwei Molen Benzoin und einem Mol Naphthoresorcin gab, in 73%iger Schwefelsäure durch eine Stunde auf 130—135° erhitzt, nach dem Entfernen der Schwefelsäure und der gebildeten leicht löslichen Nebenprodukte ein braunes Harz, aus welchem sich durch Anwendung von Lösungsmitteln kein kristallisierter Körper herausarbeiten ließ. Es wurde daher einer fraktionierten Vakuumdestillation im Kohlendioxidstrom unterworfen. Bei Temperaturen bis zu 210° ging zunächst ein hellgelbes, teilweise kristallin werdendes Öl über, das, mit Eisessig behandelt, fast farblose Blätter vom Schmp. 174° lieferte. Die Elementaranalyse wie die Eigenschaften der Verbindung zeigten, daß es sich hier um Tetraphenylfuran  $C_{28}H_{20}O$  handelte, wie solches in ähnlicher Weise schon ZININ<sup>2</sup> beim Erhitzen von Benzoin und konzentrierter Salzsäure auf 130° neben Benzil und öligen Produkten erhalten hatte. Bei höherem Erhitzen auf 280—310° gehen nach dem eben genannten Tetraphenylfuran Nadeln und zusammengebackene Massen über. Diese sind meist gelb, können aber durch nochmalige vorsichtige Vakuumdestillation bei möglichst niedriger Temperatur fast farblos erhalten werden. Man erhält so in einer Ausbeute von fast 10% der Theorie das

<sup>1</sup> Mh. Chem. 74 (1942) 135, 149, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 151 (1942) 69, 83.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. (1) 101, 160; Z. f. Chem. 1867, 313.

4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin)  $C_{38}H_{24}O_2$ , das „Kondensationsprodukt“ (II), das aus Essigsäureanhydrid in Nadeln vom Schmp. 228° kristallisiert.

Durch die Oxydation des Kondensationsproduktes (II) mittels Chromsäureanhydrids erhält man das fast farblose 1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin  $C_{38}H_{24}O_6$  (III), das aus Alkohol oder Eisessig in rechteckigen Tafelchen oder Prismen vom Schmp. 158° kristallisiert. Bei *kurzer* Verseifung dieses Benzoates mit wenig alkoholischem Kali entsteht das gelbe 1, 3-Dioxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin oder 2, 4-Dibenzoyl-naphthoresorcin  $C_{24}H_{16}O_4$  (IV), das aus Alkohol in Blättchen mit dem Schmp. 175° kristallisiert.



Bei etwas *längerem* Kochen mit überschüssigem Alkali verändert sich das zunächst gebildete 2, 4-Dibenzoyl-naphthoresorcin und läßt sich dann aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd nicht mehr fällen. Die so entstehende Säure schmilzt nach Sintern (153°) bei 158°. Sie hat nach den Analysenwerten wahrscheinlich die Formel  $C_{17}H_{10}O_4$  und ist vielleicht eine Benzoylindenon-carbonsäure (V). Eine solche könnte sich durch die Oxydation des Dibenzoylnaphthoresorcins am Kohlenstoffatom 2,

Bildung eines Naphthochinonderivates unter Abspaltung einer Benzoylgruppe und nachfolgende Cannizzaroreaktion mit Wasserabspaltung bilden, wie dies in den Formelbildern angedeutet ist. Die leichte Oxydierbarkeit des Dibenzoylnaphthoresorcins findet sich auch beim analog gebauten Dihydroresorcin und einigen seiner Derivate wieder, die D. VORLÄNDER<sup>3</sup> und später E. FRIEDMANN<sup>4</sup> untersucht haben; leider haben die genannten Autoren die entstehenden Oxydationsprodukte nicht isoliert. Eine genaue Untersuchung der hier entstandenen Säure muß einer Zeit vorbehalten werden, in der wieder genügende Mengen von Naphthoresorcin erhältlich sind.

### Experimenteller Teil.

4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3' : 1, 2; 2'', 3'' : 3, 4-naphthalin) C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> („Kondensationsprodukt“).

15.1 g Benzoin und 5.7 g Naphthoresorcin (Dr. TH. SCHUCHARDT) werden unter oftmaligem Durchschütteln mit 110 g 73%iger Schwefelsäure durch eine Stunde im Graphitbade auf 130—135° erhitzt, wobei kein Geruch nach Schwefeldioxyd auftritt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Wasser und mit je 50 cm<sup>3</sup> Methylalkohol am siedenden Wasserbade behandelt. Man läßt erkalten, gießt die überstehende Flüssigkeit jedesmal ab und erhält so ein Rohprodukt, welches sich unmittelbar auf keine Weise kristallisieren läßt.

Es wurde sorgfältig getrocknet und dann im Kohlendioxydstrome und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zunächst bei einer Luftbadtemperatur von 200—210° destilliert. Hierbei geht im Laufe eines Tages ein hellgelbes, teils öliges, teils kristallines Produkt über, das aus Eisessig in langen, strahlig angeordneten Nadeln vom Schmp. 174° kristallisiert.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 90.95, H 5.38; Gef. C 90.28, H 5.42.

Wie aus den vorstehenden Analysenwerten, dem Schmelzpunkte und den Eigenschaften der Substanz hervorgeht, handelt es sich hier um Tetraphenylfuran, das neben Benzil aus dem Benzoin durch Disproportionierung unter dem Einflusse der Mineralsäure entstanden ist.

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. **294** (1897) 283.

<sup>4</sup> J. prakt. Chem. N. F. **146** (1936) 71.

Der von Tetraphenylfuran durch Destillation befreite Rückstand wird nunmehr bei höheren Temperaturen von 280 bis höchstens 310° einen weiteren Tag im 14 mm-Vakuum im Kohlendioxidstrome behandelt, wobei hellgelbe Nadeln und zusammengebackene Massen übergehen. Sie werden mittels siedenden Methylalkohols aus dem Rohre herausgeholt, wobei im wesentlichen nur leicht lösliche Verunreinigungen, nicht aber das Kondensationsprodukt selber in Lösung gehen, und dann aus der ungefähr 25-fachen Menge Essigsäureanhydrid mehrmals umkristallisiert. Die so in einer Ausbeute von fast 10% der Theorie erhaltenen Nadeln des 4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin) schmelzen nach kurzer Sinterung bei 228°. Sie sind fast farblos, wenn die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen worden war. Andernfalls sind sie gelb und können von dieser Färbung nicht durch Umkristallisieren, wohl aber durch nochmaliges Destillieren bei niedrigerer Temperatur befreit werden.

$C_{38}H_{24}O_2$ . Ber. C 89'03, H 4'72; Gef. C 89'59, H 4'77.

Der Körper kommt aus Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, Essigester sowie aus viel Alkohol, Ligroin und Eisessig in Nadeln heraus, ebenso aus verdünntem Aceton und Pyridin. In Benzol und Chloroform löst er sich schon in der Kälte leicht. Die Lösungen fluorescieren mehr oder weniger stark violett. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich nicht, sofort aber mit rotbrauner Farbe auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure.

#### 1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ .

1'11 g des 4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin) werden in 50  $cm^3$  Essigsäureanhydrid heiß gelöst, mit einer Lösung von 1'11 g Chromsäureanhydrid in 50  $cm^3$  siedendem gegen Chromsäureanhydrid beständigem Eisessig versetzt und eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen. Man gießt in 500  $cm^3$  Wasser, filtriert den ausgeschiedenen gelben Niederschlag und kristallisiert ihn aus wenig Eisessig um. Man erhält so 0'8 g (64% der Theorie) an fast farblosen vierkantigen Prismen, die, nochmals aus Eisessig umkristallisiert, nach kurzer Sinterung bei 158° schmelzen.

$C_{38}H_{24}O_6$ . Ber. C 79'16, H 4'19; Gef. C 79'52, H 4'32.

Der Körper ist unlöslich in Ligroin. Aus Eisessig (1:20), Alkohol (1:40), aus wenig Essigester und Essigsäureanhydrid sowie aus verdünntem Aceton oder

Pyridin erhält man ihn in gerade abgeschnittenen prismatischen Stäbchen. In Chloroform und in Benzol löst er sich schon in der Kälte sehr leicht. In nicht zu wenig kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure zu schwachem Gelb verblaßt.

### 1, 3-Dioxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4$ .

0·4 g 1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin werden in einem Gemisch von 10  $cm^3$  Methylalkohol und 3  $cm^3$  8% iger wässriger Natronlauge unter feinem Zerdrücken und mäßigem Erwärmen im Laufe von ungefähr 20 Minuten in Lösung gebracht, wobei ein Geruch nach Benzoessäuremethylester auftritt. Die gelbrote Lösung, die erst mit 20  $cm^3$  Wasser versetzt und filtriert wurde, gab beim Einleiten von Kohlendioxyd eine hellgelbe sehr feine Fällung; aus dem Filtrate der letzteren fällt Salzsäure viel Benzoessäure neben sehr wenig dunkelbraunem Harz. Die gelbe Fällung gibt beim Umkristallisieren aus verdünntem Aceton und dann aus wenig Alkohol gelbe Kristalle, die bei 175° schmelzen.

$C_{24}H_{16}O_4$ . Ber. C 78·26, H 4·34; Gef. C 78·13, 77·93; H 4·89, 4·55.

Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin, etwas löslich in Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Essigester. Man erhält sie in Plättchen von rhombischem oder sechseckigem Umriß aus Alkohol, Eisessig, Amylalkohol sowie aus verdünntem Pyridin oder Aceton. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie rasch entfärbt (Acetylierung). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine schmutzigidunkelgrüne Färbung. In wässriger Natronlauge löst sie sich leicht mit goldgelber Farbe und wird daraus mit Kohlendioxyd wieder als gelbes Pulver gefällt. Nach längerem Kochen in Natronlauge gibt Kohlendioxyd aber keine Fällung mehr. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung nicht.

Zu einem wesentlich anderen Ergebnisse führte der folgende Verseifungsversuch:

0·2 g 1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin werden mit einer Lösung von 0·2 g Natriumhydroxyd in 5  $cm^3$  Methylalkohol eine halbe Stunde am siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln gelöst. Zur tiefroten Lösung werden 15  $cm^3$  Wasser hinzugefügt, worauf der ganze Methylalkohol am Drahtnetze abdestilliert wird. Leitet man in die rückbleibende Lösung Kohlendioxyd ein, so fällt fast nichts aus. Die filtrierte Lösung wird hierauf mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag wird in einigen  $cm^3$  Aceton gelöst und vorsichtig mit Wasser versetzt. Es kommen zuerst rotbraune Tröpfchen, später lange glänzende gelbliche Nadeln heraus, die nach Umkristallisieren aus wenig Eisessig nach Sinterung (153°) bei 158° klar zusammenschmelzen.

Nach mehrstündigem Trocknen bei 130° bis zur Gewichtskonstanz wurde die Substanz analysiert.

$C_{17}H_{10}O_4$ . Ber. C 73'36. H 3'62; Gef. C 73'66, H 3'61.

Unter den auf die obigen Analysenwerte stimmenden Formeln erscheint die Formel  $C_{17}H_{10}O_4$  als die wahrscheinlichste. Es könnte sich hier, wie im theoretischen Teile der Arbeit ausgeführt wurde, vielleicht um eine Benzoyl-indenon-carbonsäure handeln. Der durch den Krieg bedingte Mangel an Naphthoresorcin verhinderte eine weitere Untersuchung.