

Zur Kenntnis der bromierten 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzo-cumarone

Von

O. DISCHENDORFER und H. HINRICHS*

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

(Eingegangen am 18. 10. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 10. 1943)

O. DISCHENDORFER, H. HINRICHS und J. SCHEWTSCHENKO haben kürzlich¹ Benzoin und α -Naphthol mittels Schwefelsäure zum 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzo-cumaron (I) kondensiert. Die dort beschriebene Nitrierung dieses Kondensationsproduktes verlief wenig glatt. Sie führte zu einem Isomerengemisch, aus dem durch mühsame fraktionierte Kristallisation etwas 5-Nitro-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumaron isoliert werden konnte.

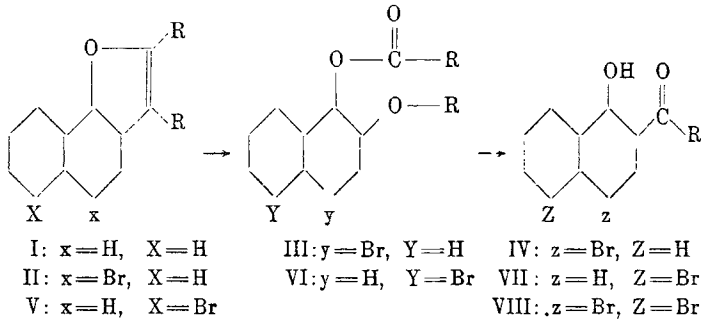
Viel einheitlicher verläuft die hier untersuchte *Bromierung* des Kondensationsproduktes (I). Schon bei Zimmertemperatur und nach nur kurzem Umkristallisieren erhielten wir in einer Ausbeute von 81% d. Theorie die farblosen Nadeln des 5-Brom-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumaron oder 4'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-1', 2': 2, 3-furan) $C_{24}H_{15}OBr$ (II) vom Schmp. 171⁵°. Der Konstitutionsbeweis von II gelang durch seine Oxydation mittels Chromsäureanhydrids zum 4-Brom-1-benzoyloxy-2-benzoylnaphthalin $C_{24}H_{15}O_3Br$ (III) vom Schmp. 143⁵°. Die nachfolgende Verseifung von III gab das gelbe 4-Brom-1-oxy-2-benzoylnaphthalin $C_{17}H_{11}O_2Br$ (IV) vom Schmp. 146⁵°, das auch durch die Bromierung von 1-Oxy-2-benzoylnaphthalin erhalten werden konnte. Da in letzterem Falle das Bromatom bestimmt in die 4-Stellung, also in die p-Stellung zur Hydroxylgruppe eintritt, ist damit der Konstitutionsbeweis für die Bromierungsprodukte erbracht. Die Acetylierung des 4-Brom-1-oxy-2-benzoylnaphthalins führte zum farblosen 4-Brom-1-acetoxy-2-benzoylnaphthalin $C_{19}H_{13}O_3Br$ vom Schmp. 148⁵°.

Durch die Kondensation von Benzoin mit 5-Brom-1-oxy-naphthalin kamen wir zum 6'-Brom-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-

* Dissertation, Graz, Technische Hochschule (D 306).

¹ Vgl. die nachstehende Arbeit.

cumaron oder 5'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-1', 2': 2, 3-furan) $C_{24}H_{15}OBr$ (V). Zur Erlangung von Kristallen war es auch hier,



wie bei der Darstellung des Grundkörpers, des 2,3-Diphenyl-6,7-benzo-cumaron (l. c.), selbst, nötig, das zunächst vorgereinigte Produkt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zu destillieren. Das bis 260° übergehende Destillat liefert beim Umkristallisieren orangerote Nadeln vom Schmp. 173° , die im Lichte der Analysenquarzlampe stark aufleuchten (Furanring). Durch die Oxydation dieses Körpers mittels Chromsäureanhydrids entsteht das 5-Brom-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{15}O_3Br$ (VI) vom Schmp. 139.5 . Durch die Verseifung dieses Benzoates erhielten wir das leuchtend gelbe 5-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{11}O_2Br$ (VII) vom Schmp. 137° . Das daraus durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhältliche 5-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}O_3Br$ kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 116° schmelzen.

Versetzt man eine heiße Lösung von 5-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin in Eisessig mit beinahe der berechneten Menge Brom, so erhält man leicht das 4,5-Dibrom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{14}O_3Br_2$ (VIII), gelbe Nadeln vom Schmp. 122° . Das Acetylderivat dieses Körpers, das 4,5-Dibrom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_3Br_2$, kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 140.5° .

Experimenteller Teil.

5-Brom-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron,
 4'-Brom-4,5-diphenyl-(naphtho-1',2':2,3-furan)
 $C_{24}H_{15}OBr$ (II).

2 g 2,3-Diphenyl-6,7-benzo-cumaron werden in 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1 g Brom, gelöst in 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff, versetzt. Schon nach wenigen Minuten zeigt starke Bromwasserstoff-

entwicklung das Einsetzen der Reaktion an. Man läßt die Lösung 12 Stunden stehen, verdunstet den Tetrachlorkohlenstoff durch Aufblasen eines Luftstromes und kristallisiert den schwach gelben Rückstand aus Eisessig um. Die farblosen Nadelchen schmelzen bei $171^{\circ}5'$ nach kurzer Sinterung. Ausbeute: $2^{\cdot}3\text{ g}$ (81 % der Theorie).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{OBr}$. Ber. C $72^{\cdot}17$, H $3^{\cdot}79$, Br $20^{\cdot}03$

Gef. „ $72^{\cdot}29$, „ $4^{\cdot}04$, „ $20^{\cdot}08$.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, Alkohol, Amylalkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure geht sie über grünbraun rasch mit gelbroter Farbe in Lösung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz stark violett.

4-Brom-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ (III).

2 g 5-Brom-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumaron werden in 100 cm^3 siedendem Eisessig gelöst und mit einer ebenfalls heißen Lösung von $1^{\cdot}3\text{ g}$ Chromsäureanhydrid in 50 cm^3 Eisessig unter kräftigem Umschwenken versetzt. Man läßt die tiefgrüne Lösung 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen und fällt dann das Produkt mit 100 cm^3 Wasser. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Eisessig erhält man quadratische Platten vom Schmp. $143^{\circ}5'$. Ausbeute ungefähr 60 % der Theorie.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C $66^{\cdot}81$, H $3^{\cdot}50$, Br $18^{\cdot}54$

Gef. „ $66^{\cdot}95$, „ $3^{\cdot}78$, „ $18^{\cdot}30$.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig, Alkohol oder Amylalkohol in quadratischen bis rechtwinkeligen Platten gewinnen, aus verdünntem Aceton und Pyridin in rechtwinkeligen Platten bis gerade abgeschnittenen Stäbchen. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löst sie sich schon in der Kälte leicht. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst sie leicht mit intensiv roter Farbe, die sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zu orange gelb abschwächt. In alkoholischer Kalilauge gehen die Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit orange gelber Farbe in Lösung.

4-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ (IV).

I. 1 g 4-Brom-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin wird mit 50 cm^3 2% iger methylalkoholischer Kalilauge 45 Minuten lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Unter Zusatz von Wasser wird der Methylalkohol hierauf möglichst abdestilliert und in die rote Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Es fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus. Aus Methylalkohol erhält man gelbe Nadelchen, die bei $146^{\circ}5'$ klar schmelzen.

II. $0^{\cdot}3\text{ g}$ 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin werden in 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von $0^{\cdot}25\text{ g}$ Brom in 3 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Schon nach wenigen Minuten setzt starke Brom-

wasserstoffentwicklung ein. Nach 12 Stunden entfernt man den Tetrachlorkohlenstoff durch Aufblasen von Luft und kristallisiert den Rückstand aus Methylalkohol um. Die gelben Nadelchen schmelzen bei $146^{\circ}5'$ und geben mit dem nach I erhaltenen Produkte keine Mischschmelzpunktdepression. Auch in allen übrigen Eigenschaften sind die beiden Produkte einander völlig gleich. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Bromatom bei der Bromierung des 2,3-Diphenyl-6,7-benzo-cumarons tatsächlich in die 5-Stellung eintritt.

$C_{17}H_{11}O_2Br$. Ber. C 62'38, H 3'39, Br 24'44
 Gef. I. „ 61'89, „ 3'53, „ 24'50
 „ II. „ 62'39, „ 3'51, „ 24'95.

Die Substanz wird aus siedendem Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und aus Ligroin in Stäbchen, aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht. Kalte konzentrierte Salpetersäure löst sie mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Hellgelb verblaßt. In nicht zu konzentrierten Laugen löst sie sich mit hellgelber Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung dunkelgrün.

4-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{15}O_3Br$.

0'5 g 4-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin werden in 10 cm^3 Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids durch Wasser erhält man aus Alkohol farblose Prismen, die bei $148^{\circ}5'$ schmelzen.

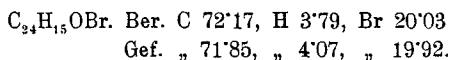
$C_{19}H_{15}O_3Br$. Ber. C 61'78, H 3'55, Br 21'66
 Gef. „ 61'92, „ 3'70, „ 21'80.

Der Körper wird aus Ligroin, Alkohol und wenig Essigsäureanhydrid in Prismen erhalten, aus wenig Eisessig, Amylalkohol und aus verdünntem Aceton in Nadeln. Die Nadeln aus verdünntem Pyridin sind intensiv gelb. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz leicht mit roter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure hellgelb wird.

6'-Brom-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron, 5'-Brom-4,5-diphenyl-(naphtho-1',2':2,3-furan) $C_{24}H_{15}OBr$ (V).

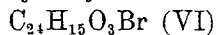
2'8 g Benzoin und 2'9 g 5-Brom-1-oxy-naphthalin (äquimolare Mengen) werden innig vermengt und mit 15 g 73%iger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln im Graphitbade auf $130-135^{\circ}$ erhitzt. Die Schwefelsäure wird nach dem Erkalten abgossen, der harzartige Rückstand wird auf dem Wasserbade der Reihe nach mit Wasser, mit 2%iger Natronlauge, dann nochmals mit Wasser und schließlich mit wenig Alkohol behandelt. Durch die Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxidstrome bei höchstens 260° erhält man ein honiggelbes, zum Teil kristallisiertes Produkt,

aus dem man durch Umkristallisieren aus Eisessig orangefarbene Nadelbüschel erhält, die bei 173° nach vorheriger Sinterung schmelzen.

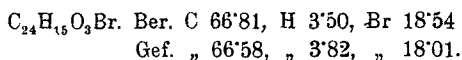


Die Substanz kommt aus Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid, sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelbüscheln heraus. In Ligroin löst sie sich in der Hitze ziemlich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, geht aber sofort auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure mit gelber Farbe in Lösung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark auf.

5-Brom-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin



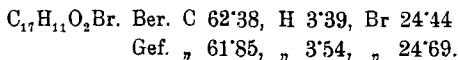
0.2 g 6'-Brom-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron werden in 20 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.1 g Chromsäureanhydrid in 5 cm³ Eisessig unter Umschwenken versetzt. Die grüne Lösung wird eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade stehen gelassen und dann mit 20 cm³ Wasser versetzt. Das abgeschiedene Produkt wird gewaschen und zuerst aus verdünntem Aceton, dann aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 139.5°.



Der Körper kommt aus Alkohol, Amylalkohol, sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadeln heraus. In den übrigen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löst er sich schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn allmählich mit roter Farbe, die auf Zusatz von etwas Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt.

5-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin C₁₇H₁₁O₂Br (VII).

0.8 g 5-Brom-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin werden mit 40 cm³ 2% iger methylalkoholischer Kalilauge 45 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die klare braungelbe Lösung wird mit 50 cm³ Wasser versetzt und der Methylalkohol abdestilliert. Es wird nun Kohlendioxyd durch die braunrote Flüssigkeit geleitet. Die gelbe kristalline Fällung gibt nach dem Umkristallisieren aus der 20 bis 30-fachen Menge Methylalkohol leuchtend gelbe Tafeln, die bei 137° schmelzen.



Die Substanz wird aus Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in tiefgelben sechseckigen Tafeln erhalten. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie sehr leicht mit roter Farbe, die auf Salpetersäurezusatz in Hellgelb übergeht. In nicht zu konzentrierten Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von wenig Eisenchloridlösung dunkelgrün.

5-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}O_3Br$.

0,2 g 5-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin werden mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Hierauf wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt und das Acetat aus der 15 bis 20-fachen Menge Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 116°.

$C_{19}H_{13}O_3Br$. Ber. C 61'78, H 3'55, Br 21'66
Gef. „ 61'30, „ 3'79, „ 21.76.

Der Körper kann aus Methylalkohol und Amylalkohol, aus wenig Ligroin und Eisessig, sowie aus mit Wasser verdünntem Aceton und Pyridin in Nadeln erhalten werden. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester und Benzol löst er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn leicht mit roter Farbe.

4, 5-Dibrom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin

$C_{17}H_{10}O_2Br_2$ (VIII).

Die heiße Lösung von 0,2 g 5-Brom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin in 5 cm^3 Eisessig wird mit einer Lösung von 0,11 g Brom in 3 cm^3 Eisessig versetzt und drei Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen gelassen. Auf Zusatz von 1—2 cm^3 Wasser fallen intensiv gelb gefärbte Nadelchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig bei 122° schmelzen.

$C_{17}H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 50'26, H 2'48, Br 39'38
Gef. „ 50'10, „ 2'60, „ 39'33.

Die Substanz kommt aus Methylalkohol, Amylalkohol und Eisessig sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadeln heraus, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Kristalle allmählich mit roter Farbe.

4, 5-Dibrom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_3Br_2$.

0,2 g 4, 5-Dibrom-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin werden mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich hellgelb gefärbte Lösung wird schon nach 15—20 Minuten fast farblos. Das Essigsäureanhydrid wird mit Wasser zersetzt und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 140'5°.

$C_{19}H_{12}O_3Br_2$. Ber. C 50'90, H 2'70, Br 35'68
Gef. „ 51'14, „ 2'80, „ 35'60.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig, Alkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löst sie sich schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie allmählich mit roter Farbe.