

# Über die Kondensation von Naphthohydrochinon und Benzoin.

Von

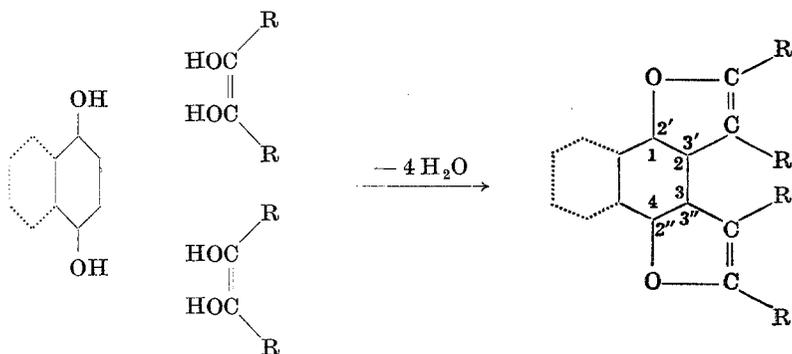
O. Dischendorfer, K. Lercher und J. Marek.

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

(Eingegangen am 24. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Vor fünf Jahren hat *O. Dischendorfer*<sup>1</sup> Benzoin mit Naphthoresorcin kondensiert. Die Untersuchung konnte aus Mangel an letzterem nicht fortgesetzt werden. Wir haben nunmehr ein anderes Dioxynaphthalin, das leicht darstellbare Naphthohydrochinon, der gleichen Reaktion unterworfen.

Die Kondensation von 1 Molekül 1,4-Dioxy-naphthalin mit 2 Molekülen Benzoin gibt unter Abspaltung von 4 Molekülen Wasser das farblose 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-2',3': 1,2: 3'',2'' : 3,4-naphthalin)  $C_{38}H_{24}O_2$  (I) vom Schmp. 278°. Das strukturell entsprechende, nur um



einen Sechskohlenstoffring ärmere Kondensationsprodukt aus 1 Molekül Hydrochinon und 2 Molekülen Benzoin, das ang.-Parabenzotetraphenyl-difurfuran  $C_{34}H_{22}O_2$ , wurde bereits von *O. Dischendorfer*<sup>2</sup> beschrieben;

<sup>1</sup> Mh. Chem. 74, 287 (1943).

<sup>2</sup> Mh. Chem. 66, 201 (1935).

es entstand neben dem als Hauptprodukt erhaltenen linear anellierten Isomeren und war von ihm nur durch mühsame fraktionierte Kristallisation zu trennen. Im Gegensatz hierzu bildet sich das hier untersuchte neue Kondensationsprodukt I als alleiniges Reaktionsprodukt und ist daher leicht zugänglich. Benützt man als Kondensationsmittel in der bisher üblich gewesenen Weise 73%ige Schwefelsäure, so erhält man es in einer Ausbeute von 32% d. Th., wogegen es bei Verwendung von Borsäureanhydrid in 70%iger Ausbeute und besonderer Reinheit erhalten wird.

Die oxydative Aufspaltung der beiden Furanringe von I mittels Chromtrioxyd gibt das farblose 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin  $C_{38}H_{24}O_6$  (II), das sich leicht zum gelben 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon  $C_{24}H_{16}O_4$  (III) verseifen läßt. III ist das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Umsetzungen.

Durch die Acetylierung von III entsteht leicht das 1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin  $C_{28}H_{20}O_6$  (IV). Nimmt man die Acetylierung von III bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und bei einer Temperatur von 220° vor, so werden aus dem zuerst gebildeten Diacetate (IV) *ein* bzw. *zwei* Moleküle Wasser abgespalten und man erhält 6-Acetoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzocumarin  $C_{28}H_{18}O_5$  (V) und das Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3)  $C_{28}H_{16}O_4$  (VI). V und VI lassen sich leicht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit voneinander trennen. Die Schmelze von V gibt beim Erhitzen auf 260° 1 Molekül Wasser ab und geht in VI über, dessen Struktur damit bewiesen erscheint.

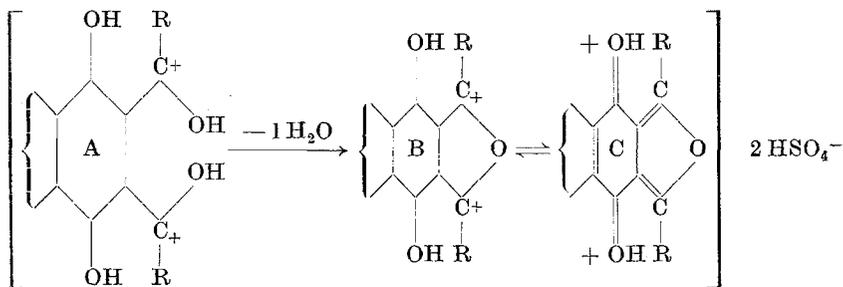
Läßt man auf III oder dessen Dibenzoat (II) Hydrazinhydrat einwirken, so bildet sich das in braunen Nadeln kristallisierende 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrahydrochinon  $C_{24}H_{16}N_2O_2$  (VII), das sich beim Umkristallisieren an der Luft spontan zum hellroten 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon  $C_{24}H_{14}N_2O_2$  (VIII) oxydiert. Diese Bildung eines Diaza-anthrachinon-Derivats bildet einen weiteren Beweis dafür, daß sich die beiden Benzoylgruppen der Ausgangsverbindung (II oder III) in Nachbarsstellung zueinander befinden.

Sehr interessant ist die große Neigung des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons (III) unter Umlagerung und Abspaltung von 1 Molekül Wasser in das 2,5-Diphenyl-3,4-phthalyl-furan  $C_{24}H_{14}O_3$  (IX) überzugehen. Dies kann durch bloßes Erhitzen der Substanz geschehen, ebenso aber durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure, durch mehrstündiges Kochen in konz. Ameisensäure oder auch durch Kochen in Xyloallösung mit Fullererde. Auch aus dem Diacetate (IV), dem Dibenzoate (II) und dem gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester<sup>3</sup> von III läßt sich

<sup>3</sup> Die Darstellung dieser Verbindung wird in einer bald folgenden Arbeit beschrieben.

in gleicher Weise, nur oft nach längerer Reaktionsdauer, 2,5-Diphenyl-3,4-phthalyl-furan gewinnen.

Ein allgemeiner Reaktionsmechanismus für die Bildung dieses Furan-derivats IX läßt sich nicht geben. Für die Darstellung mittels Schwefelsäure dürfte die primäre Bildung eines doppelten Carbeniumions (A) anzunehmen sein, wie dies *R. Pummerer* und Mitarbeiter<sup>4</sup> für die analoge Bildung des um einen Sechskohlenstoffring ärmeren 2,5-Diphenyl-3,4-chinofurans aus 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon getan haben. Wie dort würde dann eine Abspaltung von 1 Molekül Wasser stattfinden. Das so neugebildete Dicarbeniumion B stünde dann mit dem doppelten Oxoniumion C im Mesomerieverhältnisse. Die Zerlegung des Produktes durch Wasser führt dann zwanglos zu IX.



Bei der Bildung von IX durch Erhitzen der Schmelze (oder der Lösung mit Fullererde) von III wandern wahrscheinlich die beiden Wasserstoffatome der Naphthohydrochinon-Hydroxyle in die Ortho-Stellung (Ketisierung) und dann weiter an die Carbonylgruppen der beiden Benzoylgruppen (Dienolbildung), worauf Wasserabspaltung (Furanringbildung) erfolgt.

Im Falle der Bildung des Körpers IX aus den Estern des 2,3-Dibenzoylnaphthohydrochinons, z. B. dem Diacetate, kann man entweder eine primäre Verseifung annehmen oder aber die Verlagerung der beiden Acylreste der Estergruppen an die Carbonyle der Benzoylgruppen (Dienol-esterbildung) und die Abspaltung von 1 Molekül Säureanhydrid (Furanringbildung).

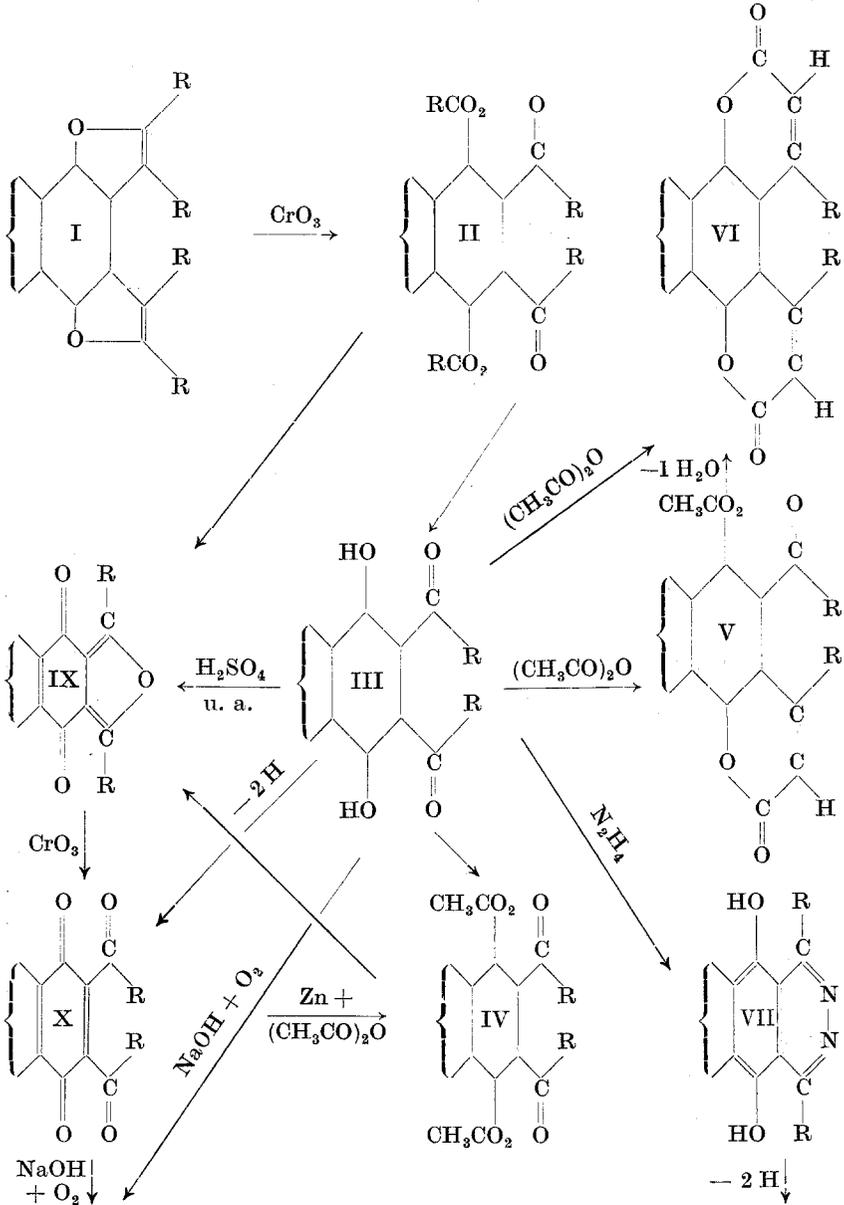
Das 2,3-Dibenzoylnaphthohydrochinon (III) gibt bei seiner Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd 2,3-Dibenzoylnaphthochinon-(1,4)  $C_{24}H_{14}O_4$  (X). Letzterer Körper entsteht auch leicht durch die Oxydation von IX, wobei der Furanring aufgespalten wird und zwei Carbonylgruppen gebildet werden. Die Reaktion verläuft analog der Oxydation von 2,5-Di- $\alpha$ -naphthyl-3,4-benz-furan zu 1,2-Di- $\alpha$ -naphthoyl-benzol, die *Chr. Seer* und *O. Dischendorfer*<sup>5</sup> ausgeführt haben.

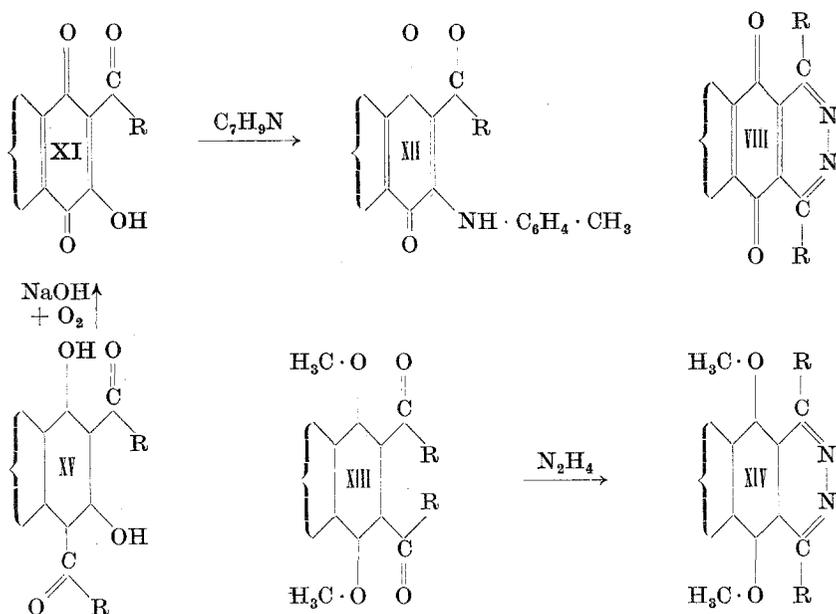
<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1976 (1942).

<sup>5</sup> Mh. Chem. **34**, 1493 (1913).

Formelübersicht.

(R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.)





Wie letzteres mit Hydrazinhydrat das 1,4-Di- $\alpha$ -naphthyl-phthalazin gab, so entsteht hier aus dem Körper X mit dem gleichen Reagens das 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthracinon  $C_{24}H_{14}N_2O_2$  (VIII). Diese Reaktion bildet einen Beweis dafür, daß der Körper X zwei benachbarte Benzoylgruppen besitzt. Eine reduzierende Acetylierung von X mittels Zinkstaub und Essigsäureanhydrid lieferte 1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoylnaphthalin (IV).

Das durch doppelte Methylierung von III entstehende 1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoylnaphthalin (XIII) läßt sich mittels Hydrazinhydrats in das gelbe 9,10-Dimethoxy-1,4-diphenyl-2,3-diaza-anthracinon  $C_{26}H_{20}N_2O_2$  (XIV) überführen.

Eine sehr interessante Reaktion tritt ein, wenn man das 2,3-Dibenzoylnaphthohydrochinon (III) oder das 2,3-Dibenzoylnaphthochinon-(1,4) (X) mit wäßrigem Alkali längere Zeit an der Luft kocht oder durch seine siedende alkalische Lösung Luft hindurchleitet. Die erst blutrote Lösung wird braunrot, trübt sich und riecht nach Benzaldehyd. Aus der blankfiltrierten Lösung läßt sich durch Einleiten von Kohlendioxyd nichts mehr fällen, wohl aber durch Salzsäure. Nach dem Umkristallisieren und Sublimieren erhält man gelbe Kristalle des 2-Oxy-3-benzoylnaphthochinons-(1,4)  $C_{17}H_{10}O_4$  (XI) mit dem Schmp.  $159,5^\circ$ . Diesen Körper XI kann man auch aus 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoylnaphthalin (II) in einer Operation durch Verseifen und Einleiten von Luft in die alkalische Lösung bekommen.

Das Produkt XI ist ein Derivat des 2-Oxy-naphthochinons-(1,4), der sogenannten „Naphthalinsäure“, und daher selbst von saurem Charakter. Wir haben sein schwer lösliches Silbersalz  $C_{17}H_9O_4Ag$  dargestellt. Es ließ sich ferner durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das 2-Acetoxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4)  $C_{19}H_{12}O_5$  und durch Behandlung mit p-Toluidin in das 2-p-Toluidino-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4)  $C_{24}H_{17}NO_3$  (XII) überführen.

O. Dischendorfer<sup>1</sup> hat bei der Behandlung des 1,3-Dioxy-2,4-dibenzoyl-naphthalins (XV) mit Luft in alkalischer Lösung ein saures Produkt derselben Bruttoformel  $C_{17}H_{10}O_4$  wie XI vom Schmp.  $158^\circ$  erhalten, allerdings in so geringen Mengen, daß eine weitere Untersuchung nicht durchführbar war. Der Verfasser hielt es damals für möglich, daß dieses Produkt eine Benzoyl-indenon-carbonsäure sei. Wie sich nunmehr herausstellte, ist dieses Abbauprodukt des 2,4-Dibenzoyl-naphthoresorcins (XV) identisch mit dem hier erhaltenen 3-Benzoyl-2-oxy-naphthochinon-(1,4) (XI). In beiden Fällen wird eine Benzoylgruppe aus dem Molekül (III und XV) abgespalten, wahrscheinlich als Benzaldehyd, und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. XV spaltet die in  $\alpha$ -Stellung befindliche Benzoylgruppe ab, während III eine  $\beta$ -ständige Benzoylgruppe abgibt. In beiden Fällen entsteht das gleiche Endprodukt XI.

### Experimenteller Teil.

*4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-2',3' : 1,2 : 3'',2'' : 3,4-naphthalin),*  
 „Kondensationsprodukt“,  $C_{38}H_{24}O_2$  (I).

Das verwendete technische 1,4-Dioxy-naphthalin (Schuchardt, Görlitz) war eine schwarze, feuchte, zusammengeballte Masse, in der man orangegelbe Kristalle von  $\alpha$ -Naphthochinon beobachten konnte. Seine Reinigung erfolgte nach der Vorschrift von Russig<sup>6</sup> für die Reduktion von  $\alpha$ -Naphthochinon: 10 g des zirka 30% Wasser enthaltenden Produktes werden mit 15 g Zinnchlorür, gelöst in 60 ccm konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser, zusammengerieben. Nach mehrstündigem Stehen wird die dunkle Suspension zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Erkalten fallen 5,7 g 1,4-Dioxy-naphthalin in Form hellbrauner langer Nadeln aus. Sie enthalten noch etwas Zinnsalze, die aber bei der folgenden Kondensationsreaktion nicht stören. Es wurde daher von einer weiteren verlustreichen Reinigung abgesehen.

A. 5 g Naphthohydrochinon und 13 g Benzoin werden mit 55 g 73%iger Schwefelsäure unter Rühren in einem offenen Kolben im Graphitbade auf  $150^\circ$  bis  $170^\circ$  erhitzt und durch 25 Min. auf dieser Temp. gehalten. Bei  $75^\circ$  färbt sich die Masse dunkel, bei  $150^\circ$  tritt eine lebhafte Reaktion unter Abgabe von Wasserdampf ein, wobei die Temp. bis auf  $170^\circ$  steigt. Von den 2 gebildeten Schichten enthält die obere das nach dem Erkalten erstarrende Harz, die untere Schwefelsäure. Das Harz wird gepulvert, mit Wasser gut gewaschen und dreimal mit je 100 ccm Alkohol am Rückflußkühler längere Zeit gekocht, wobei man jedesmal nach dem Erkalten längere Zeit stehenläßt und erst dann filtriert. Das erhaltene braune Pulver wird aus Essig-

<sup>6</sup> J. prakt. Chem. (2), **62**, 32 (1900).

säureanhydrid und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 278° korr. Ausbeute 5,15 g (32% d. Th.).

B. In größerer Reinheit und vor allem in größerer Ausbeute läßt sich das „Kondensationsprodukt“ (I) folgendermaßen gewinnen:

5 g Naphthohydrochinon und 13 g Benzoin werden mit 0,1 g frisch geglühtem und gepulvertem Borsäureanhydrid vermischt und in einem offenen Porzellantiegel im Graphitbade erhitzt. Bei 100° färbt sich das Gemenge rot, bei 170° wird es dünnflüssig und entwickelt lebhaft Wasserdampf. Es wird bis auf 230° erhitzt, wobei die Masse allmählich zäher wird und sich schließlich ein fester kristalliner Kuchen bildet. Derselbe wird mit 300 ccm Essigsäureanhydrid ausgekocht. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Rückstand wird in 300 ccm siedendem Benzol gelöst, vom ungelösten Borsäureanhydrid heiß abfiltriert und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat gibt nach dem Einengen auf zirka 50 ccm 11,5 g (70% d. Th.) langer farbloser Nadeln vom Schmp. 278° korr.

$C_{38}H_{24}O_2$ . Ber. C 89,03, H 4,72. Gef. C 88,74, H 4,97.

Kristallisiert auch aus Pyridin,  $C_6H_5Cl$  (1 : 5), Bzl. (1 : 30) und Essigs.-Anh. (1 : 100); leicht lösl. in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ ; s. wenig lösl. in Eisessig, Essigester und Ä.; unlösl. in Ligroin und konz.  $H_2SO_4$ . Die Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger stark violett. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Verbindung kräftig violett.

*1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{38}H_{24}O_6$  (II).

1 g „Kondensationsprodukt“ (I) wird in einem Gemisch von 100 ccm Benzol und 100 ccm Eisessig, das gegen Chromsäureanhydrid beständig gemacht worden ist, gelöst und durch den schräggestellten Kühler im Laufe von 1/2 Stunde mit 0,6 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen so versetzt, daß die im Kühler hängenbleibenden Kristalle allmählich von dem rückfließenden Lösungsmittel gelöst werden. Die rotbraune fluoreszierende Lösung wird bis zur beginnenden Ausscheidung des Produktes eingeeengt und nach dem Erkalten filtriert. Man wäscht mit wenig Eisessig, mit Wasser und einigen Tropfen Alkohol. Zur Analyse wird nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Prismen schmelzen bei 265° (korr.). Ausbeute 0,96 g (85% d. Th.).

$C_{38}H_{24}O_6$ . Ber. C 79,14, H 4,20. Gef. C 78,88, H 4,58.

Unlösl. in Ligroin und Ä.; Nadeln aus Eisessig (1 : 60), aus viel A., aus wenig Essigester, Essigs.-Anh. oder Bzl. sowie aus verd. Aceton und Pyridin; leicht lösl. in kalter konz.  $H_2SO_4$  mit intensiver bläulichroter Farbe (Verseifung und Umwandlung zu IX).

*1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{24}H_{16}O_4$  (III).

Man löst 1 g 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) in 5 ccm siedendem Pyridin und versetzt die Lösung mit 0,4 g KOH, gelöst

in 2 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol. Nach 3 Min. währendem Sieden gießt man die tiefviolette Lösung in 150 ccm Wasser und leitet einen kräftigen  $\text{CO}_2$ -Strom ein. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die intensiv gelben Stäbchen fließen bei  $200^\circ$  (korr.) zu einer hellroten Schmelze zusammen.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 78,26, H 4,34. Gef. C 78,60, H 4,77.

Ziemi. lösl. in Ligroin, Ä., A. und Eisessig; s. leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; lösl. in wäßr. NaOH mit blautichig roter Farbe, die beim Stehen an der Luft lichter und gelblicher wird (s. Körper XI); lösl. in heiß.  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe; lösl. in kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tiefroter, in dünnen Schichten blauer Färbung (Wasserabspaltung und Umwandlung zu IX).

*1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin*  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (IV).

0,5 g 1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (III) werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Nach einigen Min. ist die erst hellgelbe Lösung fast farblos. Man gießt in Wasser ein und kristallisiert das ausgeschiedene Diacetat aus verd. Eisessig um. Die farblosen Nadelchen schmelzen bei  $163^\circ$  (korr.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Ber. C 74,31, H 4,46. Gef. C 74,45, H 4,43.

Unlösl. in Ligroin; ziemi. lösl. in Ä., A. und Eisessig; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; langsam lösl. in sd. wäßr. NaOH mit roter Farbe; lösl. in kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Umwandlung zu IX.

*6-Acetoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzocumarin*  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (V) und  
*Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3)*  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (VI).

0,4 g 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III) werden mit 1,2 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohr durch 2 Stunden auf  $220^\circ$  erhitzt. Der dunkelbraune Bombeninhalte wird mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und gewaschen. Nun wird mit Alkohol ausgekocht, wobei ein Teil (A) der Substanz in Lösung geht, während der größere Teil (B) ungelöst zurückbleibt.

A. Aus der alkohol. Lösung, die mit Tierkohle gekocht und filtriert wird, fallen beim Erkalten die gelben Nadelchen des 6-Acetoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzocumarins (V), die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmp. von  $199,5^\circ$  (korr.) zeigen. Ausbeute 0,08 g (17% d. Th.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Ber. C 77,39, H 4,18. Gef. C 77,35, H 4,41.

Unlösl. in Ligroin und Ä.; sechseckige Blättchen aus wenig Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; kalte konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt die Substanzteilchen rot und löst sie mit gelber Farbe.

B. Der in Alkohol unlösliche Anteil wird zweimal aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die hellgelben Nadelchen des Dilaktons der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (VI) zersetzen sich oberhalb 315° allmählich unter Rotbraunfärbung und schmelzen, wenn man die Substanz in ein auf 300° vorgeheiztes Bad einführt, bei 328° (korr.). Ausbeute 0,19 g (42% d. Th.).

$C_{28}H_{16}O_4$ . Ber. C 80,75, H 3,87. Gef. C 80,69, H 4,01.

Flache Stäbchen aus  $C_6H_5Cl$  und verd. Pyridin; unlösl. in nieder-sd. org. Lösungsm., ebenso in kalter konz.  $H_2SO_4$ ; lösl. in methylalkohol. NaOH mit hellroter Farbe, die rasch verblaßt.

Die Schmelze der Substanz V gibt beim Erhitzen auf 260° lebhaft Wasserdampf ab. Kristallisiert man das so erhaltene braune Produkt aus Essigsäureanhydrid um, so erhält man gelbe Nadelchen, die sich durch Schmp. und Mischschmp. als Substanz VI erweisen. V ist also ein Zwischenprodukt bei der Darstellung von VI aus 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon-diacetat.

*1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon-(9,10)*  $C_{24}H_{14}N_2O_2$  (VIII)  
(über *1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrahydrochinon*  $C_{24}H_{16}N_2O_2$  (VII)).

A. 0,15 g 1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (III) werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 8 Tropfen Hydrazinhydrat 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fallen aus der dunkelroten Lösung 0,15 g 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrahydrochinon (VII) in Form brauner Nadeln aus. Beim Umkristallisieren aus Eisessig geht dasselbe rasch unter Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in das hellrote 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon (VIII) über, dessen Nadeln bei 315° schmelzen.  
 $C_{24}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 79,83, H 3,89, N 7,74. Gef. C 79,01, H 3,92, N 7,60.

Unlösl. in Ligroin, Ä. und Aceton; sehr wenig lösl. in A. und Essigester; kristallisiert auch aus viel Bzl., sd. Eisessig (1 : 300),  $C_6H_5Cl$  (1 : 100), Xylol, Nitroblz., Essigs.-Anh. sowie aus verd. Pyridin; lösl. beim Erhitzen mit wäbr. NaOH und  $Na_2S_2O_4$  mit moosgrüner Farbe, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, während ein gelblicher feiner Niederschlag ausfällt.

B. 0,2 g 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) werden in 2 ccm siedendem Pyridin gelöst, mit 10 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und 15 Min. am Wasserbade erhitzt. Aus der roten Lösung fällt auf Wasserzusatz ein brauner Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus Chlorbenzol und Essigsäureanhydrid rote Nadeln vom Schmp. 315° gibt. Der Mischschmp. mit nach A hergestelltem Produkt VIII zeigt keine Depression.

C. 0,15 g 2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) (X) werden in 12 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 3 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und 15 Min. am siedenden Wasserbade belassen. Die beim Versetzen der Lösung mit Wasser herauskommende braune Substanz wird beim Umkristallisieren aus Eisessig allmählich durch Oxydation hellrot. Aus Chlorbenzol erhält man rote Nadeln des Körpers VIII wie unter A und B.

*2,5-Diphenyl-3,4-phthalyl-furan*  $C_{24}H_{14}O_3$  (IX).

Der Körper kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden:

A. Aus 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III):

a) *Durch Erhitzen der festen Substanz.* 0,2 g von III werden in einer in einem Luftbade befindlichen Eprouvette erhitzt. Bei 240° beginnt die sich allmählich dunkler färbende Schmelze Gasbläschen zu entwickeln. Bei 300° ist diese Gasentwicklung in ungefähr 20 Min. beendet. Bei einem Druck von 0,4 mm Hg und bei 250 bis 260° läßt sich die Substanz destillieren. Die aus Eisessig erhaltenen hellgelben Nadeln schmelzen bei 227°. Ausbeute fast quantitativ.

b) *Durch Erhitzen mit Fullererde in Xylol.* In zirka 6 Stunden geht die Umwandlung in das Furanderivat IX fast quantitativ vor sich.

c) *Durch Erhitzen mit Ameisensäure.* 0,1 g von III werden in 10 ccm 100%iger Ameisensäure durch 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die sich abscheidenden goldgelben Nadelchen sind nach Schmp. und Mischschmp. identisch mit IX.

d) *Durch Lösen in konz. Schwefelsäure.* 0,1 g werden in 2 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. aufgelöst und in viel Wasser eingerührt. Die aus Eisessig erhaltenen goldgelben Nadeln schmelzen bei 227° und sind IX.

B. Aus dem Diacetate (IV), dem Dibenzoate (II) oder dem gemischten Benzoesäure-Essigsäure-Ester<sup>3</sup> des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons läßt sich nach den unter A a bis d angegebenen Methoden ebenfalls IX gewinnen; doch erfordert dies meist etwas mehr Zeit.

Zur Analyse wird die Substanz aus Eisessig umkristallisiert und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{24}H_{14}O_3$ . Ber. C 82,26, H 4,03. Gef. C 82,01, H 4,04.

Unlös. in Ligroin, s. wenig in Ä.; leicht lösl. in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , Bzl. und Aceton; gelbe Nadelbüschel aus Eisessig (1:60), Essigs.-Anh. (1:10), A. sowie aus wenig Pyridin und Essigester; l. lösl. in konz. kalter  $H_2SO_4$  unter intensiver Rotfärbung und sehr charakteristischem blauem Fließen in dünnen Schichten.

2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4)  $C_{24}H_{14}O_4$  (X).

A. 1 g 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan (IX) wird in 50 ccm gegen Chromtrioxyd beständigem Eisessig gelöst und mit 0,3 g Chromtrioxyd 15 Min. zum Sieden erhitzt. Man gießt die Lösung in heißes Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. Die leuchtend gelben, gerade abgeschnittenen Stäbchen schmelzen bei 176/7° (korr.).

$C_{24}H_{14}O_4$ . Ber. C 78,67, H 3,85. Gef. C 78,70, H 4,04.

Kristallisierbar aus Eisessig (1:50), A., verd. Aceton und Pyridin; schwer lösl. in Ligroin, leicht schon in der Kälte in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , Essigester, Essigs.-Anh. und Bzl.; sofort lösl. in warmer 8%iger NaOH mit blutroter Farbe, die an der Luft alsbald in Orange gelb übergeht (Bildung von XI).

B. 0,1 g 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III) wurde in 10 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig gelöst, portionenweise im Laufe von 10 Min. mit 0,022 g Chromtrioxyd versetzt und durch weitere

10 Min. gekocht. Die beim Erkalten aus der Lösung ausfallenden gelben Stäbchen schmelzen bei  $176/7^{\circ}$  und sind identisch mit X.

Der Körper (X) läßt sich durch reduzierende Acetylierung glatt in 1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (IV) überführen: Eine Lösung von 0,4 g von X in 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde kalt mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und unter allmählichem Erwärmen auf dem Wasserbade im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stunde portionenweise mit 1 g Zinkstaub versetzt, wobei die erst intensiv gelbe Lösung verblaßt. Man filtriert sie, wäscht den Niederschlag von Zink und Zinkchlorid gut mit Eisessig und zersetzt das Filtrat vorsichtig mit Wasser. Die ausfallenden feinen gelblichen Prismen sind identisch mit IV.

*2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4)*  $C_{17}H_{10}O_4$  (XI).

A. 0,2 g 2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) (X) lösen sich beim Erhitzen in 8 ccm 4%iger NaOH sofort mit blutroter Farbe. Diese Lösung wird bei längerem Stehen braunrot, trübt sich etwas und riecht nach Benzaldehyd. Die Trübung (0,01 g) wird abfiltriert, in das Filtrat wurde  $CO_2$  eingeleitet; es entsteht aber nur eine sehr schwache gelbe Trübung, die abfiltriert wurde. Das klare rote Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Der rotgelbe, zunächst harzige Niederschlag liefert aus verd. Methylalkohol orangegelbe Stäbchen. Da sich eine geringe rote Verunreinigung in keiner Weise durch Umkristallisieren entfernen ließ, wurde die Substanz im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 220 bis  $240^{\circ}$  destilliert und aus verd. Aceton umkristallisiert. Die langen gelben Nadeln schmelzen bei  $159,5^{\circ}$  (korr.) zu einer orangefarbenen Schmelze zusammen.

$C_{17}H_{10}O_4$ . Ber. C 73,36, H 3,62. Gef. C 73,33, H 3,67.

Hellgelbe Stäbchen aus wenig Eisessig, verd. Aceton oder A.; l. lösl. in der Kälte in den übrigen org. gebräuchl. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin; lösl. in der 3000- bis 4000fachen Menge sd.  $H_2O$ , wahrscheinlich durch Aufnahme kleiner Mengen Alkali aus dem Glase; säuert man diese Lösung mit HCl an, fällt die Subst. in hellgelben Nadelchen. Die Lösung in A. wird auf Zusatz von  $FeCl_3$  braunrot. Aus der Laugenlösung läßt sich die Substanz mit  $CO_2$  nicht fällen. Die Pyridinlösung gibt auf Wasserzusatz keine Fällung. Beides zeigt den sauren Charakter der Verbindung (3-Benzoyl-, „Naphthalinsäure“).

B. 1 g 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) wird in einer Lösung von 1,8 g NaOH in 20 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol 45 Min. zum Sieden erhitzt; man versetzt mit 20 ccm Wasser und destilliert das ganze Benzol und einen großen Teil des Alkohols ab. Leitet man in diese tiefblutrote Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde Luft ein, so wird sie alsbald heller braunrot. Beim folgenden Ansäuern mit Salzsäure fällt aus dieser Lösung zuerst eine kleine Menge Harz, dann ein gelber Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und unter Zusatz eines Tropfens verd. Salzsäure aus

wenig Eisessig oder aus verd. Alkohol umkristallisiert wird. Die hellgelben Nadeln erweisen sich durch den Schmp., den Mischschmp. und ihre Eigenschaften als identisch mit den unter A erhaltenen.

Der Körper XI ist identisch mit einer Verbindung, die O. Dischendorfer<sup>1</sup> bei der Verseifung von 1,3-Dibenzoyloxy-2,4-dibenzoyl-naphthalin mit methylalkohol. Lauge bei Gegenwart von Luftsauerstoff erhalten hat. Die Gleichheit der Bruttoformeln, des Schmp., das Fehlen einer Schmelzpunktsdepression ihrer Mischung sowie die Gleichheit sämtlicher Eigenschaften beweisen dies.

*Silbersalz des 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinons-(1,4)*  $C_{17}H_9O_4Ag$ . Die rote Lösung von 0,05 g 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) (XI) in 5 ccm Ammoniak wurde am Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene rotorange Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Zur Analyse wurden die braunroten Nadelchen bei 105° getrocknet.

$C_{17}H_9O_4Ag$ . Ber. Ag 28,02. Gef. Ag 27,58.

Leicht lösl. in wäßrigem Ammoniak mit rotgelber Farbe.

*2-Acetoxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4)*  $C_{19}H_{12}O_5$ . 0,1 g 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) (XI) werden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, nach dem Erkalten mit einer Mischung von 0,2 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 4 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser erhält man einen gelben Körper, der getrocknet und aus 25 ccm Benzin (Sdp. 60 bis 70°) umkristallisiert wird, wobei die erst ausfallenden, etwas klebrigen Anteile verworfen werden. Die gelben Nadeln schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzin bei 146° (korr.).

$C_{19}H_{12}O_5$ . Ber. C 71,23, H 3,78. Gef. C 71,34, H 3,77.

Leicht lösl. in den meisten org. gebräuchl. Lösungsm.; lösl. in Pyridin unter Verseifung, ebenso in kalter konz.  $H_2SO_4$  unter Rotgelbfärbung; lösl. auch in heißer wäßriger NaOH unter Verseifung mit rotgelber Farbe.

*2-p-Toluidino-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4)*  $C_{24}H_{17}NO_3$  (XII).

0,2 g 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) (XI) werden mit 0,11 g p-Toluidin in einigen ccm Eisessig kurz aufgeköcht. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, schmelzen die orangegelben Blättchen von rhombischem bis sechseckigem Umrisse bei 163°.

$C_{24}H_{17}NO_3$ . Ber. C 78,44, H 4,67, N 3,82. Gef. C 78,00, H 4,68, N 3,94.

Kristallisiert auch aus A. oder verd. Aceton; leicht lösl. in den meisten organ. gebräuchl. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin und Ä.; färbt sich mit kalter konz.  $H_2SO_4$  rot und löst sich mit rotgelber Farbe; löst sich in methylalkoholischer NaOH mit roter Farbe.

*1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{26}H_{20}O_4$  (XIII).

0,5 g 1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (III) werden mit 5 ccm Dimethylsulfat und 2 ccm 50%iger KOH geschüttelt, wobei sich der

Kolbeninhalt bis zum Sieden erhitzt. Durch weitere Zugabe von KOH bis zur völligen Zersetzung des Dimethylsulfats wird die Methylierung beendet. Das abgeschiedene, rasch kristallin erstarrende Öl wird mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen quadratischen Blättchen schmelzen bei 128° (korr.).

$C_{26}H_{20}O_4$ . Ber. C 78,77, H 5,09,  $OCH_3$  15,66.  
Gef. C 78,80, H 4,85,  $OCH_3$  15,55.

Leicht lösl. schon in der Kälte in fast allen gebräuchl. org. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin und Amylalkohol; unlösl. in kalter konz.  $H_2SO_4$ .

*9,10-Dimethoxy-1,4-diphenyl-2,3-diaza-anthracen*  $C_{26}H_{20}N_2O_2$  (XIV).

0,5 g 1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (XIII) werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen Hydrazinhydrat 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die ausfallenden hellgelben Nadelchen werden zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Sie röten sich ab 225° und geben bei 236,5° (korr.) eine tiefrote Schmelze.

$C_{26}H_{20}N_2O_2$ . Ber. C 79,54, H 5,14, N 7,16. Gef. C 79,73, H 5,20, N 7,40.

Gelbe feine Nadelchen aus Bzn., Amylalkohol und Bzl. sowie aus verd. Aceton oder Pyridin. Kalte konz.  $H_2SO_4$  färbt die Teilchen rot und löst sie mit gelber Farbe.