

Über einige Abbauprodukte des 4',5',4'',5''-Tetraphenyl- (difurano-2',3' : 1,2 ; 3'',2'' : 3,4-naphthalin).

Von

O. Dischendorfer und J. Marek.

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

(Eingelangt am 2. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 4. Nov. 1948.)

O. Dischendorfer, K. Lercher und J. Marek haben kürzlich¹ über die Kondensation von einem Molekül Naphthohydrochinon mit zwei Molekülen Benzoin berichtet. Sie haben das entstandene 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-2',3' : 1,2 ; 3'',2'' : 3,4-naphthalin) (I) durch die Oxydation mit vier Atomen Sauerstoff unter Sprengung beider Furanringe zum Dibenzoate des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons abgebaut.

Wir haben nunmehr die Oxydation des gleichen Kondensationsproduktes mit nur zwei Sauerstoffatomen, also die Aufspaltung nur eines Furanringes durchgeführt. Sie gelingt bei allmählicher Zugabe des Chromtrioxydes und bei Verwendung von oxydationsbeständigen Lösungsmitteln mit guter Ausbeute. Das entstehende 5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron (II) läßt sich sehr leicht zum 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron (III) verseifen, dessen Benzoylgruppe bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein Ketoxim (IV) herzustellen gestattet.

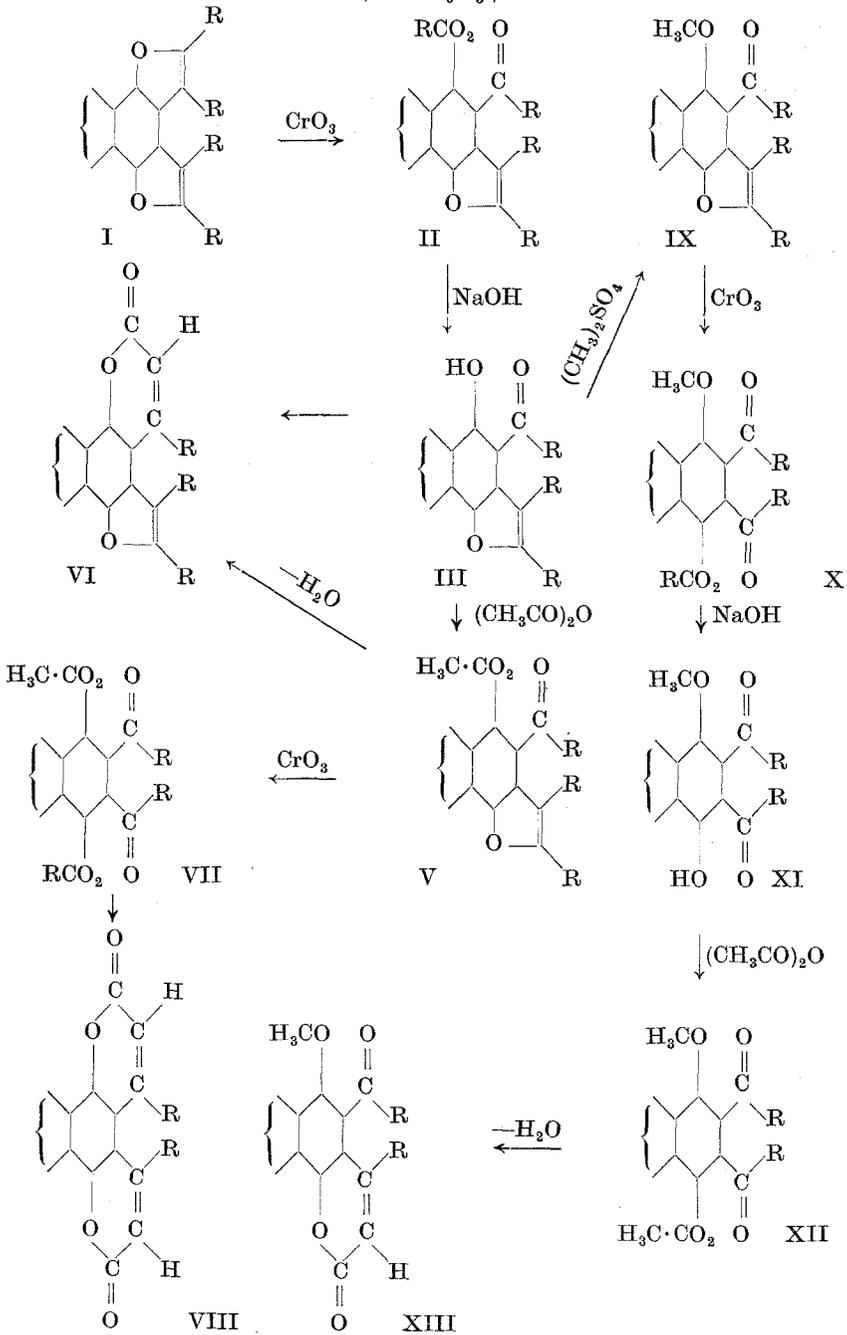
Das aus III leicht erhältliche Acetat (V) läßt sich durch trockenes Erhitzen oder besser durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in das entsprechende Cumarinderivat, das 4,4',5'-Triphenyl-7,8-benzo-(furano-3',2' : 5,6-cumarin) (VI) überführen.

Das eben genannte Acetat V gibt bei seiner Oxydation mit zwei Sauerstoffatomen unter Aufspaltung des noch vorhandenen zweiten Furanringes den gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester des 2,3-Di-

¹ Mh. Chem. 80, 333 (1949).

Formelübersicht.

(R = C₆H₅.)



benzoyl-naphthohydrochinons (VII), der seinerseits wieder bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr bei 220° unter Umesterung zum Diacetat und zweifacher Wasserabspaltung das Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (VIII) gibt. Letzteres wurde schon in der eingangs erwähnten Arbeit¹ beschrieben. Es entstand dort aus dem 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon bzw. dessen Diacetat bei der gleichen Behandlung.

Durch die Methylierung von III läßt sich leicht das 5-Methoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron (IX) gewinnen, das bei seiner Oxydation in guter Ausbeute das gelbe 1-Methoxy-4-benzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (X) gibt. Die Verseifung des letzteren führte zum goldgelben Monomethyläther des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons (XI).

Sowohl dieser Methyläther (XI) als auch dessen Benzoat (X) und Acetat (XII) lösen sich in kalter konz. Schwefelsäure sofort unter intensiver Rotfärbung bzw. in dünnen Schichten sehr charakteristisch hervortretender Blaufärbung, was von der Bildung des schon beschriebenen¹ 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furans herrührt. Auffällig ist bei dieser Reaktion die so leichte und rasche Spaltbarkeit der Methoxygruppe (Ätherhydrolyse). Sie ist auch beim Dimethyläther des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons¹ vorhanden. Auch er gibt mit kalter konz. Schwefelsäure rasch eine tiefgefärbte Lösung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan.

Experimenteller Teil.

5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{38}H_{24}O_4$ (II).

1 g 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-2',3':1,2; 3'',2'':3,4-naphthalin) (I) wird in 200 ccm eines oxydationsbeständigen Gemisches von Benzol und Eisessig (1 : 1) gelöst und tropfenweise im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 0,3 g Chromtrioxyd in 25 ccm Eisessig versetzt. Dann werden 200 ccm des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Erkalten fallen farblose Prismen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 238° schmelzen.² Ausbeute fast quantitativ.

$C_{38}H_{24}O_4$. Ber. C 83,79, H 4,44. Gef. C 83,95, H 4,68.

Prismen bis Stäbchen auch aus Essigs.-Anh., Bzl., C_6H_5Cl oder verd. Pyridin; unlösl. in Ä. u. Ligroin; s. wenig lösl. in Aceton u. A.; rot lösl. in k. konz. H_2SO_4 .

5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{31}H_{20}O_3$ (III).

1 g von Körper II wird in 5 ccm Pyridin heiß gelöst, mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol versetzt, 3 Min. zum Sieden erhitzt, hierauf in 400 ccm Wasser gegossen und mit

² Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die goldgelben langgestreckten sechseckigen Blätter schmelzen bei 192,5°.

$C_{31}H_{20}O_3$. Ber. C 84,51, H 4,58. Gef. C 84,34, H 4,51.

Kristalle aus Eisessig oder verd. Pyridin; s. l. lösl. in den übrigen gebräuchl. org. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin; braunrot lösl. in k. konz. H_2SO_4 ; gelb lösl. in nicht zu konz. alkohol. KOH; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ grünbraun.

Oxim des 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumarons $C_{31}H_{21}NO_3$ (IV).

0,4 g von III werden in 40 ccm Pyridin und 40 ccm acetonfreiem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,4 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser 16 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz der gleichen Menge dieser letzteren Lösung und 10stündigem Kochen wird die hellgelbe Lösung am Wasserbade eingeeengt und mit 600 ccm einer wäßrigen Kochsalzlösung (1 : 60) gefällt. Die gelben Kristalle werden mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Sie schmelzen, wenn man bei 210° einführt, nach Sinterung und Rotfärbung bei 218°.

$C_{31}H_{21}NO_3$. Ber. C 81,92, H 4,72, N 3,05. Gef. C 81,86, H 4,58, N 2,94.

Unlös. in Ligroin; kristallis. aus Amylalkohol u. verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst mit brauner, bald grün werdender Farbe.

5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{33}H_{23}O_4$ (V).

0,7 g von III werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen die farblosen Stäbchen bei 174°. Bei ungefähr 270° entbindet die Schmelze lebhaft Wasserdampf (Bildung von VI).

$C_{33}H_{22}O_4$. Ber. C 82,13, H 4,60. Gef. C 82,45, H 4,93.

Kristalle auch aus Eisessig oder verd. Pyridin; w. lösl. in Ligroin u. Ä.; l. lösl. in den übr. gebräuchl. Lösungsm.; braun lösl. in k. konz. H_2SO_4 .

4,4',5'-Triphenyl-7,8-benzo-(furan-3',2' : 5,6-cumarin) $C_{33}H_{20}O_3$ (VI).

A. 0,2 g von III werden mit 0,6 g trockenem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohre 2 Stunden auf 220 bis 230° erhitzt. Die braune Masse wird mit Wasser ausgekocht und bei einem Drucke von 0,4 mm Hg bei 240° destilliert. Die aus Alkohol ausfallenden intensiv gelben Täfelchen von rhombischem Umriss schmelzen bei 256 $\frac{1}{2}$ °. Ausbeute 0,12 g (57% d. Th.).

$C_{33}H_{20}O_3$. Ber. C 85,33, H 4,34. Gef. C 85,90, H 4,95.

Quadratische Blättchen aus Amylalkohol od. verd. Pyridin, Stäbchen aus Eisessig; fast unlös. in Ligroin u. Ä., wenig lösl. in Aceton u. CCl_4 ; l. lösl. in Bzl.; braun lösl. in k. konz. H_2SO_4 .

B. In geringerer Ausbeute und unreiner erhält man den Körper wie folgt: 0,3 g von V werden in einer in einem Luftbade befindlichen Epruvette 40 Min. auf 310° erhitzt. Die Abgabe von Wasserdampf beginnt bei 270° und währt 20 bis 25 Min. Durch Destillation im Vak. und Umkristallisieren, wie unter A angegeben, erhält man 0,072 g Blättchen von VI.

1-Acetoxy-4-benzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{33}H_{22}O_6$ (VII).

0,5 g von V werden in 50 ccm oxydationsbeständigem siedendem Eisessig gelöst und mit 0,15 g Chromtrioxyd im Laufe von 40 Min. versetzt. Das durch Eingießen in Wasser gefällte und gewaschene Produkt wird mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Prismen schmelzen bei 175°. Ihre Schmelze entwickelt bei etwa 230° lebhaft Gas. Ausbeute 0,38 g (71% d. Th.).

$C_{33}H_{22}O_6$. Ber. C 77,03, H 4,31. Gef. C 76,83, H 4,67.

Langgestreckte Prismen aus Eisessig u. Bzn., Blättchen aus verd. Aceton u. Pyridin; l. lösl. in Ä., CCl_4 u. Bzl.; allmählich lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit tieferer bläulichfließender Farbe (Bildung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenylfuran).

0,4 g des Körpers VII werden mit 1,2 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid im Einschlußrohre 2 Stunden auf 220° erhitzt, mit Wasser und Alkohol ausgekocht und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die hellgelben Nadelchen schmelzen u. Zers. bei 328°. Die Substanz ist nach Schmp., Mischschmp. und Eigenschaften identisch mit dem Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (VIII).¹

5-Methoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{32}H_{22}O_3$ (IX).

0,7 g von III werden in 30 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und mit 5 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat unterschichtet. Zu diesem lebhaft siedenden Gemische wird in Anteilen von 2 ccm 50%ige Kalilauge durch den Kühler eintropfen gelassen, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt. Die wechselnde Zugabe von Dimethylsulfat und Lauge wird so lange fortgesetzt, als die amyalkoholische Schicht rot gefärbt ist. Man trennt die letztere ab. Beim Stehen über Nacht scheiden sich daraus farblose Prismen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 186 $\frac{1}{2}$ ° schmelzen.

$C_{32}H_{22}O_3$. Ber. C 84,55, H 4,88. Gef. C 84,95, 84,64, H 4,96, 5,06.

Kristalle auch aus Ligroin, Amylalkohol, Essigs.-Anh. sowie aus verd. Aceton u. Pyridin; l. lösl. in CCl_4 u. Bzl.; rotbraun lösl. in k. konz. H_2SO_4 .

1-Methoxy-4-benzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{32}H_{22}O_5$ (X).

0,55 g von IX werden in 10 ccm oxydationsbeständigem siedendem Eisessig gelöst, im Laufe von 10 Min. portionsweise mit 0,175 g Chromtrioxyd versetzt und weitere 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die aus Eis-

essig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierten gelben Prismen schmelzen bei 189°. Ausbeute 0,5 g (85% d. Th.).

$C_{32}H_{22}O_5$. Ber. C 78,99, H 4,56. Gef. C 78,55, H 4,64.

Kristallisiert auch aus A., Essigs.-Anh. sowie aus verd. Aceton u. Pyridin; unlösl. in Ligroin u. Ä.; l. lösl. in Bzl., CCl_4 ; tief rot mit bläulichem Fließen lösl. in k. konz. H_2SO_4 unter Bildung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan.

1-Methoxy-4-oxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{25}H_{18}O_4$ (XI).

0,5 g von X werden in 3 ccm Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 0,1 g Kaliumhydroxyd in 1 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol versetzt und 3 Min. zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird in 300 ccm Wasser gegossen und durch einige Tropfen Salzsäure gefällt. Aus verd. Alkohol erhält man goldgelbe Stäbchen, die bei 133° schmelzen und sich bei einem Druck von 0,4 mm Hg und 215 bis 220° überdestillieren lassen.

$C_{25}H_{18}O_4$. Ber. C 78,50, H 4,75. Gef. C 78,85, H 4,85.

Kristalle auch aus Eisessig, Ligroin, Amylalkohol od. verd. Aceton. Die alkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ braungrün. Lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe und blauem Fließen; orange gelb lösl. in 8%iger h. NaOH; beim Erkalten fallen daraus die goldgelben sechseckigen Blättchen des Natriumsalzes aus.

1-Methoxy-4-acetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{27}H_{20}O_5$ (XII).

0,3 g von XI werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat kurz gekocht. Die aus Alkohol erhaltenen sechseckigen Prismen schmelzen bei 146 $\frac{1}{2}$ °.

$C_{27}H_{20}O_5$. Ber. C 76,39, H 4,75, OCH_3 7,31. Gef. C 76,40, H 4,75, OCH_3 7,34.

Kristalle auch aus Ligroin, Amylalkohol, Eisessig sowie aus verd. Aceton u. Pyridin; l. lösl. in Bzl. u. CCl_4 ; tiefrot lösl. in k. konz. H_2SO_4 unter Bildung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan.

6-Methoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzo-cumarin $C_{27}H_{18}O_4$ (XIII).

0,2 g von XII werden mit 0,6 g trockenem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Einschlußrohre auf 220 bis 230° erhitzt. Das braune Produkt wird mit Wasser ausgekocht und bei 0,4 mm Hg-Druck und 240° destilliert. Aus Alkohol erhält man schwach gelbliche Stäbchen vom Schmp. 207°.

$C_{27}H_{18}O_4$. Ber. C 79,79, H 4,45. Gef. C 79,97, H 4,56.

Stäbchen aus Amylalkohol, Ligroin, Eisessig, Nadeln aus CCl_4 oder verd. Aceton u. Pyridin; rot lösl. in k. konz. H_2SO_4 .