

# Über das 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 3'',2'':5,6-naphthalin) und seinen Abbau.

Von

O. Dischendorfer und H. Hinterbauer<sup>1</sup>.

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

(Eingelangt am 8. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

O. Dischendorfer und Mitarbeiter<sup>2</sup> haben die Kondensationen von Benzoin mit 1,3-, 2,3- und 1,4-Dioxy-naphthalin studiert und die entstandenen Substanzen abgebaut und abgewandelt. In der vorliegenden Arbeit ist ein Gleiches mit 2,6-Dioxy-naphthalin geschehen.

Das benötigte 2,6-Dioxy-naphthalin wurde aus *Schäffer*-Salz mittels der Kalischmelze erhalten. Dabei ist die Einhaltung einiger im experimentellen Teile angegebener Bedingungen wichtig.

Die Kondensation von einem Mol 2,6-Dioxy-naphthalin und von zwei Molen Benzoin erfolgt im Beisein von Borsäureanhydrid bei 240° im Laufe von 25 bis 30 Min. Die Aufarbeitung des so erhaltenen Rohproduktes gibt das farblose 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 3'',2'':5,6-naphthalin) C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (I) in einer Ausbeute von 31% d. Th.

Interessant ist, daß sich neben diesem Körper I stets ein zweiter isomerer Körper vom Schmp. 253° bildet, der beim Einengen der Chlorbenzolmutterlaugen anfällt. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um das 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 2'',3'':6,7-naphthalin) (IIa) oder aber um ein 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':2,3; 2'',3'':6,7-naphthalin) (IIb) handelt. Die erste Formel erscheint uns bei weitem wahrscheinlicher. Die geringen Ausbeuten (zirka 2% d. Th.) verhinderten die strukturelle Aufklärung durch Abbau.

<sup>1</sup> Dissertation Graz. Technische Hochschule.

<sup>2</sup> O. D., Mh. Chem. **74**, 287 (1943). — O. D., K. Lercher und J. Marek, ibid. **80**, 343, 400 (1949). — O. D., K. Hennefeld und F. Hrska, ibid. **81**, 725 (1950).

Die Oxydation von I gibt je nach der angewandten Menge an Chromtrioxyd zwei verschiedene Körper.

Bei Anwendung von vier Atomen Sauerstoff auf ein Molekül von I erhält man durch Aufspaltung beider Furanringe das farblose 2,6-Dibenzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin  $C_{38}H_{24}O_6$  (III). Wegen der Schwerlöslichkeit von I in Eisessig mußten wir in Suspension arbeiten, wobei das Oxydant recht langsam und gleichmäßig zugegeben werden muß, um Überoxydationen des jeweils gelösten Anteiles zu vermeiden. Das erhaltene Dibenzoat (III) läßt sich in einem Gemisch von alkohol. Kali und Pyridin sehr leicht verseifen. Damit das Alkali das entstehende 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin  $C_{24}H_{16}O_4$  (IV) nicht zersetzt, muß das Gemisch rasch in viel Wasser gegossen und IV mit Kohlendioxyd gefällt werden. Es läßt sich dann leicht in zitronengelben Kristallen gewinnen. Das 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin wird erstmalig im Jahre 1926 in einer Patentschrift erwähnt<sup>3</sup>. Seine Darstellung<sup>4</sup> erfolgte durch Kochen von 2,6-Dibenzoyloxy-naphthalin mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (*Friessche Verschiebung*). Eine andere Methode zur Darstellung von IV stammt von *H. E. Fierz-David* und *G. Jaccard*<sup>5</sup>. Sie gehen vom 2,6-Dimethoxy-naphthalin aus, das mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff umgesetzt wird. Diese Methoden haben den Vorteil, daß die alkaliempfindliche Verbindung in einem sauren Medium entsteht. Wie aber durch Vergleich festgestellt wurde, liefert trotzdem der oxydative Abbau unseres Kondensationsproduktes (I) mit nachfolgender Verseifung sofort ein bedeutend reineres Produkt.

Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat auf eine Lösung von IV entsteht ein Dioxim (V). Wird V in Eisessiglösung mit etwas Schwefelsäure behandelt, so fällt rasch das 3',3''-Diphenyl-(diisoxazolo-4',5' : 1,2; 4'',5'' : 5,6-naphthalin) in farblosen Kristallen aus.

Die Methylierung von IV mittels Dimethylsulfat lieferte das fast farblose 2,6-Dimethoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin (VII).

IV gibt beim Sieden seiner Lösung in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat das 2,6-Diacetoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin (VIII), das schon *L. Fieser* und *W. C. Lothrop*<sup>6</sup> zur Reinigung ihres Rohproduktes von IV benützt haben. Erhitzt man IV mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr auf 250°, so geht die Reaktion über

<sup>3</sup> I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., E. P. 249 147 (Chem. Zbl. 1926 II, 654).

<sup>4</sup> I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., E. P. 248 791 (Chem. Zbl. 1927 II, 336, 1087).

<sup>5</sup> Helv. chim. Acta 11, 1042 (1928).

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1459 (1935).

das zuerst gebildete Diacetat hinaus. Es entsteht unter Abspaltung von zwei weiteren Molekülen Wasser und unter Bildung von zwei neuen Laktoringen das hellgelbe Dilakton der 2,6-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,5) (IX). Derselbe Körper IX kann auch durch Erhitzen des Diacetats (VIII) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr erhalten werden.

Gibt man zu einer Suspension von IV in trockenem Benzol Bleisuperoxyd, so entsteht über eine vorübergehende Dunkelgrünfärbung (Chinhydronbildung) hinweg eine dunkelrote Lösung von 1,5-Dibenzoyl-2,6-naphthochinon (X), das leicht in ziegelroten Nadelchen gewonnen werden kann. Die Verbindung zeigt die den vollständig chinoid gebauten Chinonen (Benzochinon und Amphinaphthochinon) eigentümliche starke Oxydationswirkung, die sie unterscheidet von denjenigen Chinonen (o- und p-Naphthochinon, Phenanthrenchinon und Anthrachinon), bei denen eine oder gar zwei Äthylenbindungen des chinoiden Ringes gleichzeitig aromatischen Ringen angehören. X wurde durch Hydroxylamin in saurer, alkalischer und neutraler Lösung sofort reduziert, ebenso durch p-Nitro-phenyl-hydrazin sowie schon in der Kälte durch SO<sub>2</sub> und verdünnte Jodwasserstoffsäure. Eine Darstellung von Oximen und Phenylhydrazonen gelang uns daher nicht. Die Isolierung einer chinhydronartigen Verbindung aus X und IV gelang uns nicht. Beim Vermischen der Komponenten trat wohl eine vorübergehende starke Farbvertiefung nach Dunkelgrün auf, doch war diese nur kurze Zeit beständig. Analoge Erscheinungen konnten nach P. Pfeiffer<sup>7</sup> schon bei verschiedenen Verbindungen der Chinonreihe festgestellt werden. Das von R. Willstätter und J. Parnas<sup>8</sup> dargestellte Amphinaphthochinon ist gegen Wasser und Alkohol sowie gegen Säuren und Alkalien sehr empfindlich. Es läßt sich aber in trockenem Zustande und unter Luftabschluß einige Zeit unverändert aufbewahren. Viel beständiger ist das von denselben Autoren beschriebene<sup>9</sup> 1,5-Dichlor-2,6-naphthochinon. Hier sind die beiden reaktionsfähigen  $\alpha$ -Stellungen 1 und 5 blockiert. Die Bildung von Polynaphthalinderivaten bleibt aus. Eben dieselbe relative Beständigkeit zeigt nun unser neues Derivat des Amphinaphthochinons.

Oxydiert man I nur mit zwei Sauerstoffatomen, so entsteht unter Aufspaltung nur eines Furanringes das farblose 6-Benzoyloxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2':1,2-naphthalin) C<sub>38</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub> (XI). Bei dieser Oxydation muß die Zugabe des Chromtrioxyds zur Suspension besonders sorgfältig erfolgen. XI läßt sich leicht zum hellgelben 6-Oxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2':1,2-naphthalin) C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (XII) verseifen. Das daraus auf gewöhnlichem Wege erhaltene 6-Acetoxy-4',5'-

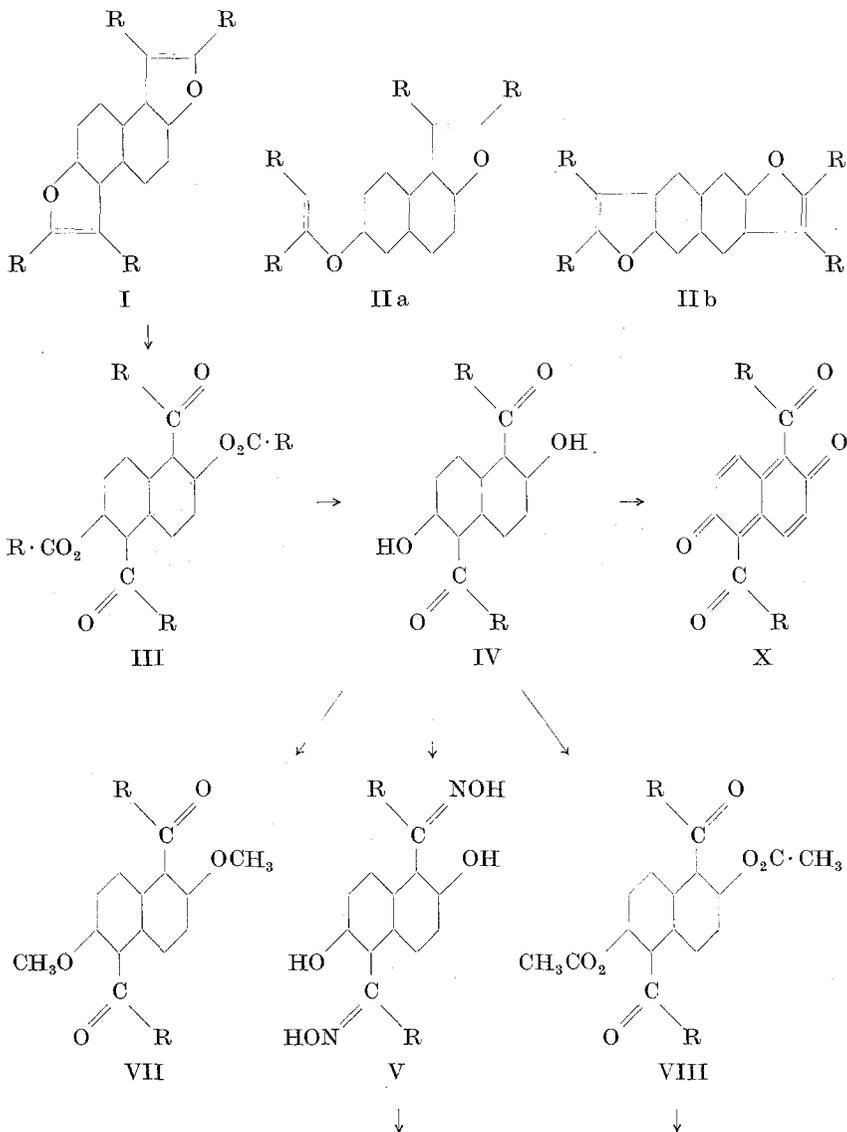
<sup>7</sup> Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 268. 1927.

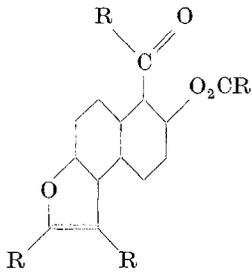
<sup>8</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1406 (1907).

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3971 (1907).

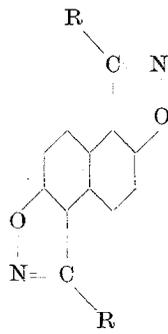
diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2' : 1,2-naphthalin)  $C_{33}H_{22}O_4$  (XIII) läßt sich durch Erhitzen auf 230 bis 250° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr leicht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das Lakton der 2-Oxy-4',5'-diphenyl-(furano-3',2' : 5,6-naphtha-

## Formelübersicht.

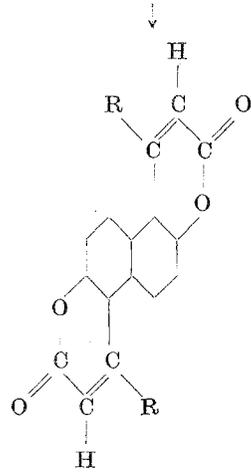
(R =  $C_6H_5$ .)



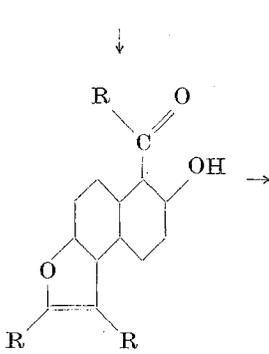
XI (aus I)



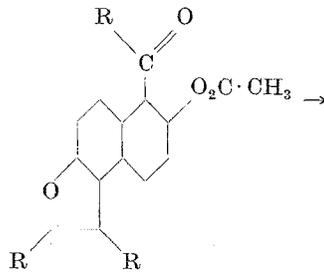
VI



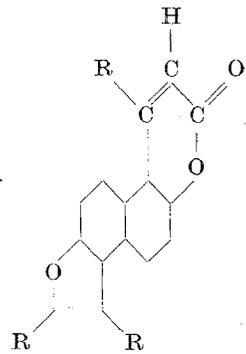
IX



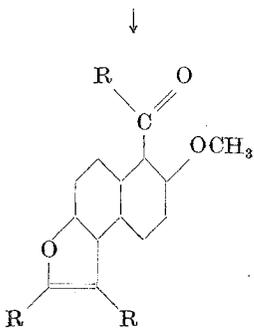
XII



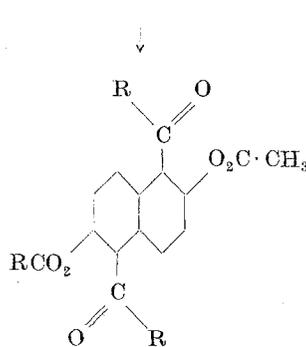
XIII



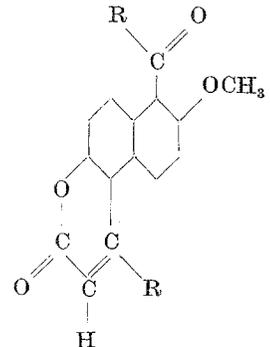
XIV



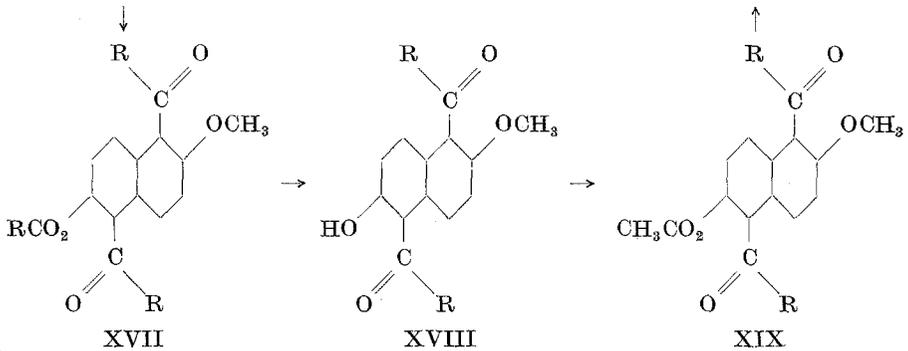
XVI



XV



XX



lin)-zimtsäure-(1)  $C_{33}H_{20}O_3$  (XIV) überführen. Der gleiche Körper (XIV) läßt sich natürlich auch direkt aus XII durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf  $240^\circ$  darstellen.

Oxydiert man XIII durch Chromtrioxyd (2 Atome Sauerstoff), so wird der Furanring aufgesprengt und man erhält einen gemischten Ester, das fast farblose 2-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin  $C_{33}H_{22}O_6$  (XV).

Zu einer Reihe weiterer Substanzen führte die Methylierung von XII. Das hellgelbe 6-Methoxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furan-3',2':1,2-naphthalin)  $C_{32}H_{22}O_2$  (XVI) gibt bei seiner Oxydation mit 2 Atomen Sauerstoff unter Aufspaltung seines Furanringes das schwach gelbliche 2-Benzoyloxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin  $C_{32}H_{22}O_5$  (XVII), das sich zum hellgelben 2-Oxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin  $C_{25}H_{18}O_4$  (XVIII) verseifen läßt. Aus dem Acetate dieser Verbindung, dem farblosen 2-Acetoxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin  $C_{27}H_{20}O_5$  (XIX) oder auch aus XVIII selbst erhält man beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 230 bis  $250^\circ$  im Einschlußrohr das Laktone der 2-Oxy-6-methoxy-5-benzoyl-naphthalin-zimtsäure-(1)  $C_{27}H_{18}O_4$  (XX).

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung des 2,6-Dioxy-naphthalins.*

Die Vorschrift von *R. Willstätter* und *J. Parnas*<sup>8</sup> soll im folgenden, in einigen nicht unwichtigen Punkten ergänzt, wiedergegeben werden:

3 Teile KOH werden im Nickeltiegel geschmolzen und auf etwa  $320^\circ$  erhitzt. Im Laufe von 20 Min. wird in diese Schmelze unter ständigem Rühren 1 Teil *Schäffer-Salz* in kleinen Portionen eingetragen. Anschließend erwärmt man durch 5 Min. auf  $350^\circ$ , wobei sich die Schmelze dunkel schokoladebraun färbt. Die Beachtung dieses Farbtones ist wichtig. Die im Vakuumexsikkator abgekühlte Schmelze wird in 20 Teilen Wasser gelöst. Die dunkle Lösung fluoresziert bei richtig durchgeführter Schmelze stark blauviolett. Sie wird mit HCl angesäuert, wobei  $SO_2$  in Freiheit gesetzt wird. Man kocht nunmehr kurz auf, setzt zur Entfernung von Harz etwas Tierkohle zu und filtriert heiß. Aus der klaren Lösung kristallisiert über

Nacht das 2,6-Dioxy-naphthalin aus. Zu seiner Reinigung wird es am besten aus einem Schwertkolben und unter Durchleiten von etwas  $\text{CO}_2$  bei  $190^\circ$  im Vak. sublimiert. Das 2,6-Dioxy-naphthalin kristallisiert in vollkommen farblosen perlmutterartig glänzenden Blättchen, deren Schmp. bei  $215$  bis  $216^\circ$  liegt. Frisch dargestelltes Schäffer-Salz gibt im übrigen viel bessere Ausbeuten als längere Zeit gelagertes.

*4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 3'',2'':5,6-naphthalin*  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (I).

3,16 g 2,6-Dioxy-naphthalin (0,02 Mole) und 8,48 g Benzoin (0,04 Mole) werden unter ständigem Rühren in einem im Graphitbade befindlichen Bechergläschen rasch zusammengeschmolzen und auf  $200^\circ$  gebracht. Man beginnt nun mit der Zugabe von insgesamt 0,6 g frisch dargestellten und fein gepulverten Borsäureanhydrids in kleinen Portionen. Die Schmelze schäumt bei jedesmaliger Zugabe auf und verfärbt sich schließlich von Dunkelgelb nach dunkelbraun. Die Reaktion ist beendet, sobald bei weiterer Zugabe von Borsäureanhydrid kein Aufschäumen auftritt und die Schmelze teilweise zu erstarren beginnt. Die Gesamtdauer der Reaktion beträgt 25 bis 30 Min. Die Schmelze ist nach dem Erkalten braungelb und kristallin. Sie wird, mit Wasser bedeckt, einige Stdn. stehengelassen, dann erhitzt und mit Wasser durchgeknetet. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wird die Borsäure möglichst vollständig aus der Schmelze herausgelöst. Man saugt ab, trocknet bei  $105^\circ$  und zieht die fein zerriebene Schmelze 2mal in der Kälte und 2mal in der Wärme mit je 50 ccm Methylalkohol aus. Das erhaltene Rohprodukt (5,2 g) wird 2mal aus je 50 ccm Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält so 3,1 g (31% d. Th.) an farblosen Nadeln, die bei  $303^\circ$  schmelzen.

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ber. C 89,08, H 4,70. Gef. C 88,86, H 4,82.

Nadelchen auch aus Nitrobenzol, Pyridin, Essigsäureanhydrid sowie aus sehr viel Eisessig; unlösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l. lösl. mit rotbrauner Farbe auf Zusatz von 1 Tropfen  $\text{HNO}_3$ . Die Lösungen zeigen mehr oder minder starke violette Fluoreszenz.

Durch Einengen der Chlorbenzolmutterlaugen von I und fraktionierte Kristallisation der ausgefallenen Substanz erhält man einen zu I isomeren Körper, der aus Essigsäureanhydrid in hellgelben Nadelchen vom Schmp.  $253^\circ$  kristallisiert. Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt ungefähr 2% d. Th.

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ber. C 89,08, H 4,70. Gef. C 89,59, H 4,82.

Nadeln aus wenig Pyridin, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Amylalkohol sowie aus viel Eisessig, Essigester und Ligroin; in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allmählich lösl. mit bläul., später roter Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure entsteht eine gelbbraune Lösung.

*2,6-Dibenzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (III).

1 g von I wird fein gepulvert und in 300 ccm gegen  $\text{CrO}_3$  beständigen siedenden Eisessigs suspendiert. Dazu läßt man im Laufe von 2 Stdn. aus einem dem Rückflußkühler aufgesetzten Tropftrichter eine Lösung von 0,6 g  $\text{CrO}_3$  (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff und einem Überschuß von 10%) in Eisessig gleichmäßig zutropfen. Bei richtig geleiteter Oxydation ist die Lösung am Schlusse der Operation dunkelgrün und klar und gibt beim Abkühlen keine Ausscheidung. Der Eisessig wird bis auf 20 ccm ab-

destilliert. Es scheiden sich schwach gelbliche Blättchen ab, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Schmp.  $216^{\circ}$ . Ausbeute  $84\%$  d. Th.

$C_{38}H_{24}O_6$ . Ber. C 79,22, H 4,18. Gef. C 78,93, H 4,36.

Blättchen auch aus Essigsäureanhydrid und  $C_5H_{11}OH$  sowie aus verd. Aceton und Pyridin. K. konz.  $H_2SO_4$  löst allmählich mit roter Farbe, heiße alkohol. NaOH löst ebenfalls mit roter Farbe.

*2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{24}H_{16}O_4$  (IV).

1 g von III wird in 5 ccm siedendem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g KOH in 10 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Die blutrote Lösung wird 3 Min. gekocht und in 300 ccm Wasser gegossen. Beim Einleiten von  $CO_2$  in diese Lösung bilden sich alsbald gelbliche Flocken, die filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert werden. Die kleinen, zitronengelben, stark glänzenden Prismen schmelzen bei  $275^{\circ}$  mit roter Farbe.

$C_{24}H_{16}O_4$ . Ber. C 78,30, H 4,38. Gef. C 78,47, H 4,57.

Prismen auch aus Amylalkohol, Nadeln aus wenig  $C_6H_5Cl$  und  $C_6H_5NO_2$ . K. konz.  $H_2SO_4$  löst mit roter Farbe, die auf Zusatz von  $HNO_3$  braungrün wird.  $8\%$ ige wäbr. NaOH löst blutrot, beim Abkühlen scheiden sich hochrote Blättchen (ein Natriumsalz) aus. Die alkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün.

*Dioxim des 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalins*  $C_{28}H_{18}O_4N_2$  (V).

Zu einer Suspension von 0,2 g von IV in 20 ccm siedendem reinstem Methylalkohol gibt man eine Lösung von 0,3 g  $NH_2OH \cdot HCl$  und 0,6 g Natriumacetat in wenig Wasser und erhitzt 5 Stdn. zum Sieden. Die nunmehr klare hellgelbe Lösung wird stark eingeengt, wobei der größte Teil von V auskristallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man mit Wasser noch eine kleine Menge des Dioxims. Die hellgelben Nadelchen lagern sich zu kompakten Gebilden zusammen. Sie färben sich ab  $208^{\circ}$  dunkler, werden allmählich u. Zers. rotbraun und schmelzen bei zirka  $243^{\circ}$  zu einer dunkelroten Schmelze zusammen.

$C_{28}H_{18}O_4N_2$ . Ber. N 7,04. Gef. N 6,90.

Kristalle auch aus wenig Eisessig oder Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin. K. konz.  $H_2SO_4$  löst leicht mit gelbroter Farbe, die bei längerem Stehen in Graubraun übergeht.

*3',3''-Diphenyl-(diisoxazolo-4',5' : 1,2; 4'',5'' : 5,6-naphthalin)*  $C_{24}H_{14}N_2O_2$  (VI).

0,15 g von V werden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  versetzt. Aus der nunmehr dunkelgelben Lösung fallen schon nach 3 Min. Kristalle aus, die aus Pyridin umkristallisiert wurden. Sie sind rein weiß und schmelzen bei  $334$  bis  $335^{\circ}$ .

$C_{24}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 79,54, H 3,89, N 7,73.

Gef. C 79,90, H 3,92, N 7,86.

Kristalle auch aus Nitrobenzol, Chlorbenzol sowie aus viel Essigsäureanhydrid; l. lösl. mit intensiv blauer Fluoreszenz in k. konz.  $H_2SO_4$ ; auf

Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Lösung hellgelb und fluoresziert grün.

*2,6-Dimethoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{26}H_{20}O_4$  (VII).

Man löst IV in einem geräumigen Kolben in frisch destilliertem siedendem Dimethylsulfat auf und versetzt die Lösung tropfenweise mit 50%iger wäßr. NaOH. Es findet sofort eine sehr lebhafte Reaktion statt. Das gebildete Dimethoxyprodukt (VII) fällt in schwach gelblichen Kristallen aus. Aus Eisessig erhält man fast farblose, lanzettförmige Kristalle, die bei 259° schmelzen.

$C_{26}H_{20}O_4$ . Ber. C 78,78, H 5,09. Gef. C 78,47, H 5,11.

VII kristallisiert auch aus Amylalkohol, Essigsäureanhydrid und  $CHCl_3$  sowie aus verd. Aceton in Tafeln mit rhombischem Umriß. K. konz.  $H_2SO_4$  löst leicht mit roter Farbe.

*2,6-Diacetoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{28}H_{20}O_6$  (VIII).

0,2 g von IV und 0,15 g wasserfreies Natriumacetat werden in 6 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, wobei die erst gelbe Lösungsfarbe rasch verschwindet. Aus Alkohol erhält man farblose rechteckige Platten, die bei 225° schmelzen.

$C_{28}H_{20}O_6$ . Ber. C 74,33, H 4,45. Gef. C 74,64, H 4,34.

Tafelchen mit rhombischem Umriß aus Eisessig, Essigester sowie aus verd. Aceton und Pyridin, kleine Prismen aus Amylalkohol oder wenig Essigsäureanhydrid. K. konz.  $H_2SO_4$  löst leicht mit roter Farbe. Wäßrige Lauge greift bei langem Kochen allmählich an.

*Dilakton der 2,6-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,5)*  $C_{28}H_{16}O_4$  (IX).

0,2 g von IV, 0,2 g wasserfreies Natriumacetat und 0,6 ccm Essigsäureanhydrid werden durch 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 250° erhitzt. Das dunkelbraune Rohprodukt wird mehrmals mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die hellgelben Kriställchen schmelzen, wenn man bei 350° mit der zugeschmolzenen Kapillare in den Block einfährt, nach kurzem Sintern unter Dunkelfärbung und starker Gasentwicklung bei 365°.

$C_{28}H_{16}O_4$ . Ber. C 80,76, H 3,87. Gef. C 80,75, H 3,96.

Nadelchen auch aus Dimethylanilin, Chinolin sowie aus viel Pyridin, Chlorbenzol und Essigsäureanhydrid. Alkohol. NaOH löst bei längerem Kochen mit grünlichgelber Farbe.

*1,5-Dibenzoyl-2,6-naphthochinon*  $C_{24}H_{14}O_4$  (X).

60 ccm über Natrium getrocknetes Benzol werden auf dem Wasserbade mit 15  $PbO_2$  zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man auf einmal 0,5 g reines, fein gepulvertes 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin, schüttelt gut durch, kocht noch 1 bis 2 Min. und saugt die dunkelrote Lösung rasch durch ein Nutschenfilter hindurch, um die Adsorption von X am Bleidioxid zu verhindern. Anschließend filtriert man die rote Lösung 2mal durch ein gewöhnliches Filter, um mitgerissene  $PbO_2$ -Teilchen zu entfernen.

Nach kurzer Zeit fällt eine kleine Menge von X aus. Um die Fällung zu

vervollständigen, versetzt man die Lösung tropfenweise mit Ligroin. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der erst flockige Niederschlag fein kristallinisch und setzt sich am Boden ab. X kristallisiert aus Benzol in kurzen prismatischen ziegelroten Stäbchen, die teilweise zu traubenförmigen Aggregaten zusammengelagert sind und nach geringer Sinterung (212°) bei 225° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammenschmelzen. Ausbeute 60% d. Th.

$C_{24}H_{14}O_4$ . Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 79,00, H 3,98.

Blättchen aus einem Gemisch von  $CHCl_3$  und Petroläther. Die aus Eisessig und Essigsäureanhydrid herauskommenden, schönen roten Prismen beginnen schon bei 195° zu sintern und zersetzen sich etwas höher zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Bei längerem Kochen mit 8%iger wäßr. NaOH geht der Körper langsam mit roter Farbe in Lösung. K. konz.  $H_2SO_4$  löst leicht mit roter Farbe.

*6-Benzoyloxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furan-3',2':1,2-naphthalin)*  $C_{33}H_{24}O_4$  (XI).

0,5 g von I werden fein gepulvert und in 300 ccm siedendem, gegen  $CrO_3$  beständigem Eisessig suspendiert. Dazu läßt man eine Lösung von 0,15 g  $CrO_3$  in Eisessig im Laufe von 2 Stdn. zutropfen. Wenn die Oxydation richtig durchgeführt wurde, tritt nunmehr beim Abkühlen der Lösung keine Ausscheidung ein. Man engt auf 20 ccm ein. Die rechteckigen Blättchen sind farblos und schmelzen bei 209°. Ausbeute nahezu quantitativ.

$C_{33}H_{24}O_4$ . Ber. C 83,81, H 4,44. Gef. C 84,07, H 4,93.

Aus Ligroin und Amylalkohol und aus viel A. erhält man Prismen, aus verd. Aceton und Pyridin flache Stäbchen. In heißer alkohol. NaOH geht die Substanz allmählich in Lösung. K. konz.  $H_2SO_4$  löst nicht.

*6-Oxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furan-3',2':1,2-naphthalin)*  $C_{31}H_{20}O_3$  (XII).

1 g von XI wird in 3 ccm heißem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g KOH in 10 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Nach weiteren 3 Min. Kochens gießt man in 300 ccm Wasser und fällt das Verseifungsprodukt mit  $CO_2$ . Aus Eisessig kleine gelbe Blättchen mit rhombischem Umriß, die bei 194° schmelzen.

$C_{31}H_{20}O_3$ . Ber. C 84,52, H 4,58. Gef. C 84,95, H 4,70.

Hellgelbe flache Prismen aus Ligroin, Amylalkohol sowie aus verd. Aceton. Wäßr. heiße NaOH färbt die Teilchen braunrot. K. konz.  $H_2SO_4$  löst allmählich mit rotbrauner Farbe.

*6-Acetoxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furan-3',2':1,2-naphthalin)*  $C_{33}H_{22}O_4$  (XIII).

0,2 g von XII werden mit 0,15 g Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol erhält man prismatische Säulen, die bei 175° schmelzen.

$C_{33}H_{22}O_4$ . Ber. C 82,14, H 4,60. Gef. C 82,59, H 4,82.

Lange Prismen aus Ligroin und Amylalkohol, gebogene Stäbchen aus verd. Aceton und Pyridin. Unlös. in k. konz.  $H_2SO_4$ .

*Lakton der 2-Oxy-4',5'-diphenyl-(furano-3',2':5,6-naphthalin)-zimtsäure-(I)*  $C_{33}H_{20}O_3$  (XIV).

0,1 g von XII werden mit 0,3 g frisch entwässertem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohr 2 Stdn. auf 220 bis 250° erhitzt. Die dunkelbraune Masse wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und bei 250° und 0,8 mm Hg destilliert. Durch Umkristallisieren des Destillats aus Alkohol erhält man hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 224°.

$C_{33}H_{20}O_3$ . Ber. C 85,33, H 4,34. Gef. C 84,81, H 4,34.

Gelbe lange Nadeln aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger stark grün. K. konz.  $H_2SO_4$  löst mit roter, alsbald braun werdender Farbe.

Dieselbe Substanz erhält man selbstverständlich auch aus XIII bei gleicher Behandlung und Aufarbeitung.

*2-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{33}H_{22}O_6$  (XV).

0,2 g von XIII werden in 8 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und im Laufe von 10 Min. mit 0,06 g  $CrO_3$ , gelöst in Eisessig, versetzt. Durch Eingießen in Wasser, Filtrieren des Niederschlages und 2maliges Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig erhält man fast farblose sechsseitige Prismen vom Schmp. 172°. Ausbeute 0,15 g (70% d. Th.).

$C_{33}H_{22}O_6$ . Ber. C 77,03, H 4,31. Gef. C 76,89, H 4,35.

Prismen aus Amylalkohol sowie aus verd. Aceton oder Pyridin; l. lösl. in Benzol,  $CHCl_3$ , sehr wenig lösl. in Ä., Ligroin und  $CS_2$ . Alkohol. NaOH und k. konz.  $H_2SO_4$  lösen schnell mit gelbroter Farbe.

*6-Methoxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2':1,2-naphthalin)*  $C_{32}H_{22}O_2$  (XVI).

0,2 g von XII werden in 10 ccm frisch destilliertem siedendem Dimethylsulfat aufgelöst und tropfenweise mit 50%iger wäbr. NaOH solange versetzt, als noch Reaktion stattfindet. Man verdünnt mit viel Wasser und säuert mit Essigsäure an. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben prismatischen Stäbchen schmelzen nach Sinterung (203°) bei 207,5°.

$C_{32}H_{22}O_2$ . Ber. C 87,64, H 5,06. Gef. C 87,18, H 4,99.

Stäbchen auch aus Essigsäureanhydrid, Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin; l. lösl. in  $CHCl_3$ , Benzol und Essigester; schw. lösl. in Ä., Ligroin und  $CS_2$ . K. konz.  $H_2SO_4$  löst mit dunkelroter Farbe.

*2-Benzoyloxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{32}H_{22}O_5$  (XVII).

0,4 g von XVI werden in 20 ccm oxydationsbeständigem siedendem Eisessig gelöst und im Laufe von 10 Min. mit 0,1 g  $CrO_3$  versetzt. Die dunkelgrüne Lösung engt man kräftig ein. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man farblose Prismen, die bei 149 bis 150° schmelzen.

$C_{32}H_{22}O_5$ . Ber. C 78,99, H 4,56. Gef. C 78,63, H 4,66.

Prismen aus Ä., Ligroin und Amylalkohol; rechteckige Täfelchen aus verd. Aceton; l. lösl. in Ä., Benzol,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Pyridin. Heiße alkohol. Lauge löst allmählich mit gelber Farbe, wobei sich ein feiner Niederschlag

neu bildet. K. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

*2-Oxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (XVIII).

0,3 g von XVII werden in 5 ccm siedendem Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 0,1 g KOH in 5 ccm Alkohol 3 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird in viel Wasser gegossen und die entstandene Fällung durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  vervollständigt. Aus Alkohol erhält man hellgelbe Nadelchen, die bei  $138^\circ$  schmelzen.

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 78,52, H 4,75. Gef. C 78,36, H 4,76.

Blättchen von rhombischem Umriß aus verd. Aceton und Eisessig. K. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst l. mit roter Farbe. Die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung moosgrün.

*2-Acetoxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin*  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (XIX).

0,2 g von XVIII werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol erhält man farblose rechteckige Blättchen mit dem Schmp.  $196,5^\circ$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Ber. C 76,40, H 4,75. Gef. C 76,54, H 4,93.

Rechteckige Blättchen aus Eisessig und Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin; l. lösl. in Ä., Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ ; schw. lösl. in Ligroin. K. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst leicht mit gelbroter Farbe.

*Lakton der 2-Oxy-6-methoxy-5-benzoyl-naphthalin-*  
*zimsäure-(I)*  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (XX).

0,1 g von XVIII werden mit 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. lang im Einschlußrohr auf  $220$  bis  $250^\circ$  erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird mit Wasser gründlich ausgekocht und bei  $260$  bis  $270^\circ$  und bei 0,4 mm Hg destilliert. Aus Eisessig erhält man hellgelbe Nadeln, die bei  $210,5^\circ$  schmelzen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 79,79, H 4,46. Gef. C 79,63, H 4,57.

Täfelchen von rhombischem Umriß aus Amylalkohol sowie aus viel A.; Nadelchen aus verd. Aceton und Pyridin; l. lösl. in Benzol und  $\text{CHCl}_3$ ; sehr schw. lösl. in Ä. und Ligroin. K. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst leicht mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur  $\text{HNO}_3$  in braunrot übergeht.