

## Über die Kondensation von Glyoxal und $\beta$ -Naphthol.

4. Über die Konstitution des 3,3-[2'-Oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumarans.

X. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen.

Von

O. Dischendorfer und H. Lapaine.

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

(Eingegangen am 4. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dez. 1950.)

In den vorhergehenden Mitteilungen<sup>1</sup> wurde die Darstellung und die Konstitution des aus Glyoxal und  $\beta$ -Naphthol entstehenden inneren Acetals des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds sowie seine Bromierung und Nitrierung besprochen.

Wir haben nunmehr das acetylierte Umlagerungsprodukt des eben genannten Körpers, das 4-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-naphtho-2',1':2,3-furan,  $C_{24}H_{16}O_3$  (I) mittels  $CrO_3$  (3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül) oxydiert und dabei einen orangeroten, bei  $243^\circ$  schmelzenden Körper der Formel  $C_{24}H_{14}O_5$  (II) erhalten. Er ist, wie im folgenden bewiesen werden soll, 3,3-[2'-Acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran und aus I durch den Verlust von 2 Wasserstoffatomen und Hinzutritt von 2 Sauerstoffatomen entstanden.

Es war zu erwarten, daß die Oxydation von I an der mittelständigen Doppelbindung, also an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 des Furanringes, einsetzt. Der Beweis dafür konnte durch folgende Hilfssynthese erbracht werden. *Russanow*<sup>2</sup> hat beim Erwärmen einer Lösung von 2 Mol  $\beta$ -Naphthol und 1 Mol Chloralhydrat in Eisessig bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure neben Trichlormethyl-dinaphtho-pyran (III) eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_{22}H_{14}O_3$  (IV) erhalten. Die Konstitution von IV hat er nicht erkannt. Die Bildung dieser beiden Körper

<sup>1</sup> Mh. Chem. **73**, 45, 171, 187 (1940).

<sup>2</sup> J. Russ. Physik. chem. Ges. **23**, 220; B. **25** Ref. 333.

ist aber leicht verständlich, wenn man annimmt, daß zunächst nach der allgemeinen Reaktionsweise von einem Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen Phenol hier ein intermediäres, bislang nicht isoliertes Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-trichloräthan (siehe Formelübersicht) gebildet wird, das dann einerseits unter Abspaltung von einem Molekül Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen in Trichlormethyl-dinaphtho-pyran, andererseits durch Abspaltung von HCl und Umsetzung mit Wasser (Hydrolyse) in das Lacton der Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure  $C_{22}H_{14}O_3$  (IV) übergeht. Tatsächlich enthielt IV noch eine freie Hydroxylgruppe; es ließ sich leicht zum 3-[2'-Acetoxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{24}H_{16}O_4$  (V) acetylieren. V gab nun bei seiner Oxydation einen Körper  $C_{24}H_{14}O_5$  mit dem Schmp.  $243^\circ$ , der sich vollständig identisch erwies mit II. Damit war die Existenz einer mittelständigen Lactongruppe in II bewiesen.

Daß die Acetoxygruppe in I und V auch im Oxydationsprodukte II noch unversehrt vorhanden ist, läßt sich leicht durch Verseifung von letzterem mittels verd. alkohol. Natronlauge zeigen. Der entstehende braunrote Körper hat die Formel  $C_{22}H_{12}O_4$  und ist 3,3-[2'-Oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthyl-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran (VII). Er läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in Körper II rückverwandeln. Arbeitet man bei der eben beschriebenen Verseifung in konz. alkohol. Natronlauge, so fallen hellrote Kristalle des Trinatriumsalzes der [2-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthyl-(1,1)]-[2'-oxy-naphthyl-(1')]-essigsäure  $C_{22}H_{11}O_5Na_3$  (VI) aus. Die Anwesenheit von drei Atomen Natrium in diesem Körper beweist, daß außer der freien Hydroxylgruppe des Naphthalinkernes auch die Carboxylgruppe und die Hydroxylgruppe des aufgesprengten Lactonringes Natrium aufnehmen. Durch die Benzoylierung von VII in Pyridin erhält man leicht das 3,3-[2'-Benzoyloxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthyl-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{29}H_{16}O_5$  vom Schmp.  $198^\circ$ . II enthält also außer einer acetylierten Hydroxylgruppe eine Lactongruppe.

Es war nun noch die Funktion des 5. Sauerstoffatoms in II aufzuklären. Dies gelang durch die Reduktion der Verbindung. Das rotbraune II gibt bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung das farblose 3-[2'-Acetoxy-4'-oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{24}H_{16}O_5$  (X) vom Schmp.  $218^\circ$ . An der Luft färbt sich der Körper allmählich gelb. Reduziert man II oder auch VII in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid mittels Zinkstaubs, so erhält man in beiden Fällen dieselbe schwach gelbliche Diacetoxyverbindung, das 3-[2',4'-Diacetoxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{26}H_{18}O_4$  (IX) vom Schmp.  $230^\circ$ . Reduziert man den Körper VII mittels Zinks in einem Eisessig-Salzsäure-Gemisch, entsteht 3-[2',4'-Dioxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{22}H_{14}O_4$  (VIII) vom Schmp.  $240^\circ$ . Die Substanz rötet sich an der Luft rasch.

Die Methylierung von VII mittels Dimethylsulfats gibt das 3,3-[2'-Methoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{23}H_{14}O_4$  (XII). XII läßt sich auch auf anderem Wege, nämlich durch die Oxydation von 4-[2'-Methoxy-naphthyl-(1')]-[naphtho-2',1':2,3-furan] (XI) mittels Chromsäureanhydrids (3 Sauerstoffatome auf ein Molekül) erhalten. Bei der Behandlung mit alkohol. Natronlauge gibt XII unter Öffnung seines Lactonringes das Dinatriumsalz der [2-Methoxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1)]-[2'-oxy-naphthyl-(1')]-essigsäure  $C_{23}H_{14}O_5Na_2$  (XIII); Ansäuern führt wieder zu XII zurück. XII nimmt, mit Zink und Eisessig behandelt, sehr rasch zwei Wasserstoffatome auf und liefert das farblose 3-[2'-Methoxy-4'-oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{23}H_{16}O_4$  (XIV). Die Bromierung von VII liefert ein Monobromderivat (XV), dessen Bromatom sich wahrscheinlich in der 3'-Stellung der Naphthylgruppe, also in o-Stellung zur freien Hydroxylgruppe befindet.

Um einen weiteren Einblick in den Aufbau der Oxydationsprodukte, wie z. B. II und XII, zu erhalten, haben wir bromierte Ausgangskörper mit bekannter Stellung der Bromatome oxydiert.

Das schon von dem einen von uns (l. c.) beschriebene 6',6''-Dibrom-4-[2'-acetoxy-naphthyl-(1')]-[naphtho-2'',1'':2,3-furan] (XVI) liefert bei seiner Oxydation mit  $CrO_3$  (3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül) in Eisessig das erwartete rote 6',4''-Dibrom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'':4,5-cumaran]  $C_{24}H_{12}O_5Br_2$  (XVII), das sich leicht zum 6',4''-Dibrom-3,3-[2'-oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'':4,5-cumaran]  $C_{22}H_{10}O_4Br_2$  (XVIII) verseifen läßt.

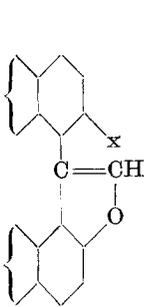
Anders verhielt sich der in 4',4''-Stellung dibromierte Ausgangskörper (XXI) bei der Oxydation.

Wir haben aus dem schon beschriebenen (l. c.) inneren Acetal des Bis-[4-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (XIX) durch Umlagerung mittels einer Mischung von verd. Eisessig und Schwefelsäure das farblose 4',4''-Dibrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1':2,3-furan]  $C_{24}H_{14}O_3Br_2$  (XX) dargestellt und dieses mit Essigsäureanhydrid zum entsprechenden Acetoxykörper XXI acetyliert. Oxydiert man XXI nach der schon bei der Oxydation von I und XI angewandten Methode mit  $CrO_3$ , so erhält man das orangefarbige 6-Brom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $C_{24}H_{13}O_5Br$  (XXIII). Hier ist also ein Bromatom — das in 4'-Stellung — bei der Oxydation verlorengegangen. Dieses Bromatom wirkt nun während der Reaktion auf noch vorhandenes Ausgangsmaterial von XXI ein und erzeugt unter Substitution des mittelständigen Wasserstoffatoms eine gewisse Menge des fast farblosen 2,6,4'-Tribrom-3-[2'-acetoxy-naphthyl-(1')]-4,5-benzo-cumarons  $C_{24}H_{13}O_5Br_3$  (XXII). XXII konnte auch durch die Einwirkung von Brom auf XXI erhalten werden.

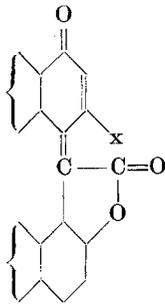
Wie der eben besprochene in 4,4'-Stellung *di*bromierte Ausgangskörper (XXI) verhält sich bei der Oxydation auch der 4',4'',6',6''-*tetra*bromierte Körper (XXVI).

4,6-Dibrom-2-oxy-naphthalin gibt beim Erhitzen mit Glyoxalnatriumbisulfid in wasserfreier Ameisensäure leicht das erwartete innere Acetal des Bis-[4,6-dibrom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds  $C_{22}H_{10}O_2Br_4$  (XXIV). Dieses Kondensationsprodukt ist sehr schwer löslich. Es konnte nur durch langes Erhitzen seiner Suspension in einem Gemisch von Eisessig, Chlorbenzol und Schwefelsäure zur Umlagerung gebracht werden. Das so entstandene farblose 4',6',4'',6''-Tetrabrom-4-[2'-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1' : 2,3-furan]  $C_{22}H_{10}O_2Br_4$  (XXV) wurde acetyliert (XXVI) und in der schon erwähnten Weise der Oxydation unterworfen. Wir erhielten dabei 6,6',4''-Tribrom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthyl-(1',1'')]-2-oxo-[benzo-1'',2'' : 4,5-cumaran]  $C_{24}H_{11}O_5Br_3$  (XXVII), also wieder eine um ein Bromatom ärmere Verbindung. Es konnte außerdem ein weiteres Abbauprodukt isoliert werden, das die Formel  $C_{24}H_{11}O_8Br_3$  und vielleicht die Konstitutionsformel XXVIII besitzt.

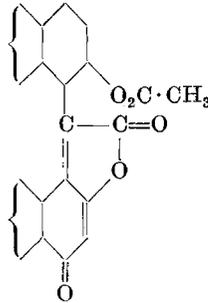
## Formelübersicht.



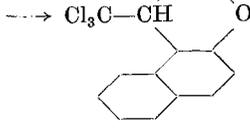
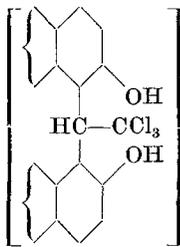
I:  $x = O_2C \cdot CH_3$   
 XI:  $x = OCH_3$



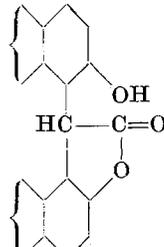
II:  $x = O_2C \cdot CH_3$   
 VII:  $x = OH$   
 XII:  $x = OCH_3$



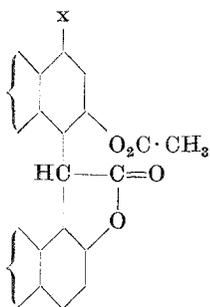
II a



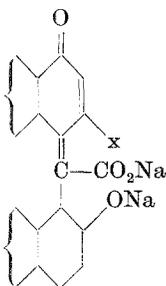
III



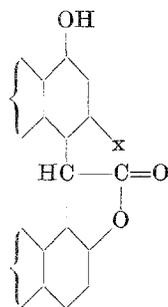
IV



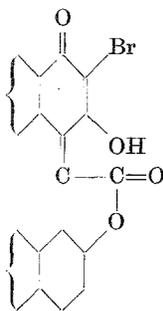
V: x = H  
IX: x = O<sub>2</sub>C·CH<sub>3</sub>  
X: x = OH



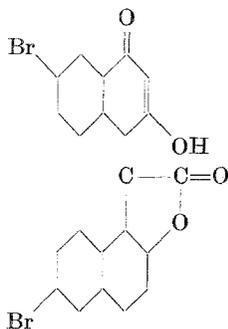
VI: x = ONa  
XIII: x = OCH<sub>3</sub>



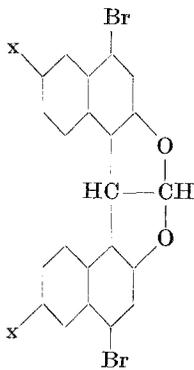
VIII: x = OH  
XIV: x = OCH<sub>3</sub>



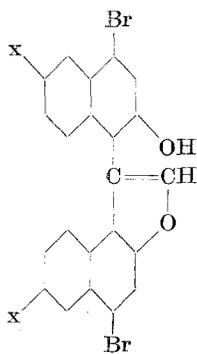
XV



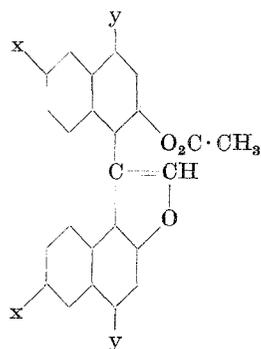
XVIII



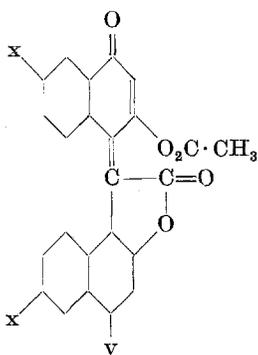
XIX: x = H  
XXIV: x = Br



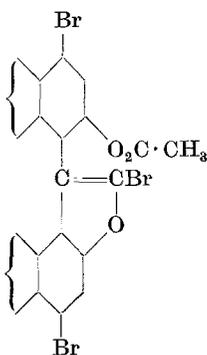
XX: x = H  
XXV: x = Br



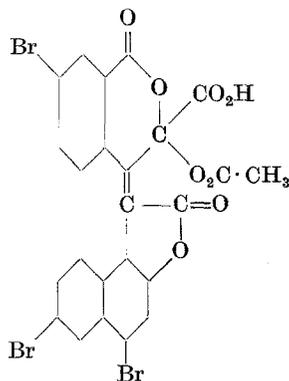
XVI: x = Br, y = H  
XXI: x = H, y = Br  
XXVI: x = Br, y = Br



XVII:  $x = \text{Br}$ ,  $y = \text{H}$   
 XXIII:  $x = \text{H}$ ,  $y = \text{Br}$   
 XXVII:  $x = \text{Br}$ ,  $y = \text{Br}$



XXII



XXVIII

Aus den eben beschriebenen Versuchen mit den in 4,4'-Stellung bromierten Ausgangskörpern geht eindeutig hervor, daß in den Verbindungen II, VII, XII, XV, XVII, XVIII, XXIII und XXVII ein 1,4-naphthochinoides System vorkommt. Ob dabei *der* Naphthalinkern chinoid gebaut ist, in dessen Hydroxylgruppe die Carboxylgruppe des Lactonringes eingreift wie bei IIa (siehe Formelübersicht) oder aber *andere*, welcher die veresterte, verätherte oder freie Hydroxylgruppe trägt, erscheint zunächst unentschieden. Die zweite Formel ist aber bei weitem wahrscheinlicher. Wenn man nämlich den Körper VII durch das Wiederschließen des in VI offenen Lactonringes wieder entstehen läßt, so wird sich die Carboxylgruppe voraussichtlich mit *der* Hydroxylgruppe zum Lactonring schließen, die weniger „sauer“ ist, also mit der am *nicht*-chinoiden Naphthalinkern befindlichen. Das so wieder gebildete VII gibt nun bei seiner Acetylierung dasselbe II, aus dem es ursprünglich über VI hervorgegangen war. Also muß auch in II der Lactonring in den nicht chinoiden Naphthalinkern eingreifen. *Die chinoiden Verbindungen sind also nicht nach dem Typus von IIIa, sondern von II gebaut.*

### Experimenteller Teil.

3,3-[2'-Acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthyl-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzocumaron  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (II).

A. Zu einer Lösung von 1 g 3-[2'-Acetoxy-naphthyl-(1')]-4,5-benzocumaron (I) in 20 ccm chromsäurebeständigem, siedendem Eisessig wird eine Lösung von 0,6 g  $\text{CrO}_3$  (3 Atome Sauerstoff je Mol. und 5% Überschuß) in wenig Eisessig zutropfen gelassen. Das  $\text{CrO}_3$  kann auch in fester Form in kleinen Portionen durch den schräg gestellten Rückflußkühler zugegeben werden. Die erst rotbraune Lösung wird alsbald grün. Sie wird weitgehend eingengt. Nach längerem Stehen scheiden sich 0,57 g rotbrauner Kristalle

aus. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man orangerote sechseckige Prismen vom Schmp.  $241^\circ$ . Dieses für die meisten Zwecke schon genügend reine Produkt kann durch Sublimation im  $\text{CO}_2$ -Strom bei 1 Torr und  $240^\circ$  analysenrein erhalten werden. Es schmilzt dann bei  $243^\circ$ .

B. Bessere Ausbeuten gibt folgendes Verfahren: 1 g von I wird in 7 ccm  $\text{CrO}_3$ -beständ. Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. im Laufe von 15 Min. unter Umschütteln tropfenweise mit einer Lösung von 0,6 g  $\text{CrO}_3$  in 10 ccm Eisessig versetzt. Gegen Ende der  $\text{CrO}_3$ -Zugabe beginnt sich das schwer lösliche Oxydationsprodukt in amorpher Form auszuscheiden. Man läßt über Nacht stehen, wobei der Niederschlag kristallin wird, und filtriert ab. Aus der eingeeengten Mutterlauge fällt noch ein wenig aus. Die Ausbeute an schon sehr reinem Oxydationsprodukte vom Schmp.  $241^\circ$  beträgt hier 0,74 g (68% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt der Körper bei  $243^\circ$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Ber. C 75,39, H 3,69. Gef. C 75,22, H 3,89.

Fast unlösl. in Ä., etwas lösl. in heißem Ligroin u. A., l. lösl. in k. Aceton,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . In wäßr. NaOH nach längerem Kochen mit roter Farbe lösl.; l. lösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe, auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht ein roter Ndschlg.

4-Trichlormethyl-(dinaphtho-2',1':2,3;1'',2'':5,6-pyran)  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{OCl}_3$  (III) und 3-[2'-Oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran, Lacton der Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (IV).

8,7 g  $\beta$ -Naphthol und 5 g Chloralhydrat werden in einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 1 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit aufgesetztem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr 5 Stdn. am siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Beim Eingießen in 150 ccm Wasser scheidet sich eine harzige Masse aus, die 2mal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht wurde. Die so erhaltenen 10,8 g Rohprodukt werden in 22 ccm siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 0,6 g ms-Trichlormethyl-dinaphthopyran (III) in sechseckigen Blättchen von rosa Farbe und dem Schmp.  $236^\circ$  ab.

Aus der nach dem Abfiltrieren von III verbleibenden Mutterlauge wird der Alkohol am Wasserbade vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ccm Benzol gelöst und heiß filtriert. Nach 2maligem Umkristallisieren der abgeschiedenen Substanz aus Benzol erhält man 6,5 g farbloser Blättchen, die bei 218 bis  $219^\circ$  schmelzen. Zur Analyse wurde der Körper aus Chlorbenzol umkristallisiert. Er schmilzt dann im Vak. bei  $226^\circ$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. 80,97, H 4,32. Gef. C 81,32, 81,49, H 4,67, 4,57.

L. lösl. schon in der Kälte in A., Ä.,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , Aceton, Eg. u.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; schwer lösl. in Ligroin; l. lösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; wäßr. NaOH löst leicht mit brauner, nach längerem Kochen roter Farbe.

3-[2'-Acetoxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (V).

1 g von IV wird unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus wenig Eisessig oder Benzol erhält man farblose Blättchen vom Schmp.  $172^\circ$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 78,25, H 4,38. Gef. C 78,22, H 4,60.

<sup>3</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Fast unlösl. in Ä. u. Ligroin, mäßig lösl. in k. A.,  $\text{CHCl}_3$ , Dekalin, s. leicht in Aceton u.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; l. lösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , allmählich lösl. in heißer  $\text{NaOH}$  mit gelber Farbe, die über grün in rot übergeht.

*Oxydation von V zu 3,3'-[2'-Acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran*  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (II).

0,3 g von V werden in 30 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 0,12 g  $\text{CrO}_3$  (2 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. und 10% Überschuß) in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach 1 Stünd. Stehen wird möglichst eingeeengt. Es scheiden sich 0,19 g dunkelbrauner Kristalldrusen ab, die 3mal aus Eisessig umkristallisiert und zur völligen Reinigung bei  $240^\circ$  und 1 Torr unter  $\text{CO}_2$  sublimiert werden. Die Kristalle schmelzen bei  $243^\circ$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Ber. C 75,39, H 3,69. Gef. C 75,02, 75,27, H 3,68, 3,76.

Die Substanz ist in jeder Hinsicht (Mischschmp. u. Eigenschaften) identisch mit II, also mit der durch Oxydation von I erhaltenen. Damit ist aber auch das Vorhandensein einer Lactongruppe in II bewiesen.

*3,3'-[2'-Oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran*  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (VII).

1 g von II wird in einer Mischung von 30 ccm 5%iger wäßr.  $\text{KOH}$  und 10 ccm Alkohol erhitzt, wobei alsbald Lösung unter Rotfärbung eintritt. Die Hauptmenge des Alkohols wird abdestilliert und die alkalische Lösung mit  $\text{HCl}$  angesäuert. Der rote amorphe Niederschlag wird in 25 ccm Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von 25 ccm Wasser in Form dunkelbraunroter Würfel ausgeschieden. Die Substanz wird 3 Stdn. bei bis  $180^\circ$  ansteigender Temp. getrocknet und schmilzt dann bei  $219^\circ$ . Ausbeute 0,88 g.

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 77,64, H 3,55. Gef. C 77,38, H 3,61.

Wenig lösl. in sd. Ä. u. Ligroin, l. lösl. in A., Aceton,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Eg.,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  u. in wäßr.  $\text{NaOH}$ ; k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst l. mit grüner Farbe.

VII läßt sich durch  $\frac{1}{2}$ stünd. Kochen mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid leicht in sein Acetat vom Schmp.  $243^\circ$  (II) rückverwandeln.

*Trinatriumverbindung der [2-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1')]-[2'-oxy-naphthyl-(1')]-essigsäure*  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}_3$  (VI).

3 g von VII (oder von II) werden feinst zerrieben, in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 1 ccm konz. wäßr.  $\text{NaOH}$  versetzt. Es scheiden sich 2,5 g hellroter sechsseitiger kurzer Prismen aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Die Substanz ist hygroskopisch und zersetzt sich oberhalb  $120^\circ$  allmählich.

$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}_3$ . Ber. Na 16,26. Gef. Na 16,62.

Der Körper löst sich in Wasser mit roter Farbe. In organischen Lösungsmitteln ist er schwer oder gar nicht löslich.

*3,3'-[2'-Benzyloxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran*  $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}_5$ .

0,1 g von VII wird bei Zimmertemp. mit 1 ccm Benzoylchlorid und 2 ccm Pyridin versetzt. Die Substanz geht sofort in Lösung, während die Additions-

verbindung von Pyridin und Benzoylchlorid auskristallisiert. Nach 10 Min. wird mit heißem Wasser ein gelbes Öl gefällt, das aus wenig Eisessig orange-gelbe Blättchen von rhombischem Umrisse in fast quantitativer Ausbeute gewinnen läßt. Nach dem Destillieren bei 200 bis 205° u.  $\frac{1}{2}$  Torr in  $\text{CO}_2$  und dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt der Körper bei 198°.

$\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ber. C 78,37, H 3,63. Gef. C 77,98, H 3,51.

S. schw. lösl. in Ä. u. Ligroin, schwer in A., s. leicht in Aceton,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; in wäbr. NaOH erst nach längerem Stehen lösl.; in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe löslich, auf Wasserzusatz fällt daraus ein roter Ndschlg.

3-[2'-Acetoxy-4'-oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (X).

Ein Gemisch von 0,5 g von II, 1 g Zinkstaub, 20 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure wird 1 Std. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung entfärbt. Das Ungelöste wird abfiltriert und mit Eisessig, Wasser und wieder mit Eisessig ausgekocht. Sämtliche Filtrate werden vereinigt. Auf Wasserzusatz fallen daraus 0,4 g farblose Stäbchen aus, die aus einem Gemisch von Chlorbenzol und Petroläther umkristallisiert und 2 Stdn. im Vak. bei 105° getrocknet werden. Sie schmelzen im Vak. bei 218°. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich die Substanz gelb.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ber. C 74,99, H 4,20. Gef. C 75,28, H 4,47.

Unlösl. in Ä. u. Ligroin, wenig lösl. in h.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , l. lösl. in h. A., Aceton u. Eisessig, schon kalt l. lösl. in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  u. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , s. l. lösl. in wäbr. NaOH.

3-[2',4'-Diacetoxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (IX).

0,25 g von VII oder von II werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,5 g Zinkstaub  $\frac{1}{4}$  Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit 5 ccm Eisessig versetzte Gemisch wird heiß filtriert. Der Rückstand wird mit je 3 ccm Wasser, 50%iger Essigsäure und Eisessig ausgekocht. Aus den schwach gelblich gefärbten vereinigten Filtraten fällt Wasser einen kristallinen Niederschlag, der bei 2maligem Umkristallisieren aus Benzol kleine zugespitzte, schwach gelbliche Blättchen liefert. Sie schmelzen, wenn man knapp unterhalb des Schmp. einfährt, bei 230° u. Zers.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 73,23, H 4,26. Gef. C 73,89, 73,80, H 4,35, 4,37.

Unlösl. in Ä. u. Ligroin, mäßig lösl. in h.  $\text{CHCl}_3$ , l. lösl. in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , A., Aceton u. Eg., l. lösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Erwärmen mit grüner Farbe, auf Wasserzusatz fällt daraus ein roter Ndschlg.; in wäbr. NaOH erst nach längerem Kochen mit roter Farbe lösl.

3-[2',4'-Dioxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (VIII).

0,1 g von VII werden auf dem Wasserbade mit 3 ccm Eisessig, 0,3 g Zinkstaub und 1 ccm konz. Salzsäure bis zur Entfärbung behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Zinks wird aus dem Filtrate mit Wasser ein farbloser amorpher Niederschlag ausgefällt, der sich an der Luft langsam rosa färbt. Er wird daher rasch abgesaugt, getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die schwach rosa gefärbten lanzettförmigen Blättchen schmelzen im Vak. bei 240° u. Zers.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 77,18, H 4,12. Gef. C 77,24, H 4,24.

Unlös. in Ligroin, schwer lös. in  $\text{CHCl}_3$ , s. l. lös. in Ä., A., Aceton, Eg. u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ; l. lös. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Erwärmen mit grüner Farbe, mit  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht ein roter Ndschlg.; l. lös. in wäbr.  $\text{NaOH}$ , die Lösung verfärbt sich rot.

*3,3-[2'-Methoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzocumaran*  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (XII).

I. 1 g 4-[2'-Methoxy-naphthyl-(1')]-[naphtho-2',1':2,3-furan] (XI) wird feinst gepulvert in 20 ccm  $\text{CrO}_3$ -beständ. Eisessig suspendiert und allmählich mit einer Lösung von 0,7 g  $\text{CrO}_3$  (3 Atome Sauerstoff u. 10% Überschuß) versetzt. Nach 5stünd. Stehen in kaltem Wasser wird abfiltriert. Die ziegelroten Blättchen (0,6 g) haben rhombischen Umriß. Sie schmelzen nach 2maligem Umkristallisieren aus der 200fachen Menge Alkohol bei  $227^\circ$ .

II. 0,2 g von II werden fein zerrieben und in einer Mischung von 20 ccm 4%iger wäbr.  $\text{NaOH}$  und 20 ccm Methylalkohol  $\frac{1}{2}$  Std. zum Sieden erhitzt. Zur erkalteten Lösung werden 5 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Man rührt bis zur sauren Reaktion, zerstört das überschüssige Dimethylsulfat mit  $\text{NaOH}$  und kristallisiert den roten Niederschlag 2mal aus Alkohol um. Die zu Büscheln vereinigten Blättchen schmelzen bei  $226^\circ$ . Der Mischschmp. mit der nach I hergestellten Substanz zeigt keine Depression.

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 77,96, H 3,98,  $\text{OCH}_3$  8,76. Gef. C 78,16, H 4,01,  $\text{OCH}_3$  8,54.

Unlös. in Ä. u. wäbr.  $\text{NaOH}$ , wenig lös. in h. Ligroin, mäßig lös. in h. A., l. lös. in Aceton,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , h. Eg. u. in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; l. lös. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe; auf  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz fällt daraus ein roter Ndschlg.

*Dinatriumsalz der [2-Methoxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1)]-[2'-oxynaphthyl-(1')-essigsäure*  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}_2$  (XIII).

0,5 g des analysenreinen XII werden in 50 ccm siedendem reinstem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konz. wäbr.  $\text{NaOH}$  versetzt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und abkühlen gelassen. Die sich in fast quantitat. Menge ausscheidenden zitronengelben Nadelbüschel werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei  $105^\circ$  getrocknet; oberhalb  $300^\circ$  beginnt sich die Substanz zu zersetzen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}_2$ . Ber. Na 11,04. Gef. Na 10,75.

L. lös. in Wasser, schwer bis gar nicht lös. in den gebräuchlichen organ. Lösungsm.

*3-[2'-Methoxy-4'-oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzocumaran*  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (XIV).

0,5 g von XII werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 0,5 g Zinkstaub 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die nun farblose Lösung wird heiß filtriert, der Rückstand mit Wasser und anschließend mit Eisessig ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten fallen auf Wasserzusatz farblose sechseckige Blättchen aus. Die Substanz wird aus 30 ccm Chlorbenzol unter Zusatz von etwas Ligroin umkristallisiert und durch 2 Stdn. im Vak. getrocknet. Sie gibt im Vak. bei  $252^\circ$  Gas ab und schmilzt u. Zers. bei  $262^\circ$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 77,50, H 4,53. Gef. C 77,63, H 4,49.

F. unlös. in Ä., Ligroin u. k.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; mäßig lös. in k. A.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  u. Eg.; l. lös. in Aceton,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , in h. wäbr.  $\text{NaOH}$  u. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*3,3-[2'-Oxy-4'-oxo-3'-brom-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzocumaran*  $C_{22}H_{11}O_4Br$  (XV).

0,2 g von VII werden in einem Gemisch von 20 ccm  $CHCl_3$  und 0,1 g Brom (1 Mol. Br auf 1 Mol. u. 6% Überschuß) im verschlossenen Kolben über Nacht stehen gelassen. Das Chloroform wird im Vak. abgedunstet, das rückbleibende rote Harz aus Chlorbenzol und dann aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich 0,11 g dreiseitiger Spieße von sehr dunkelroter, fast schwarz erscheinender Farbe ab. Sie werden bei allmählich steigender Temp. bis zu 200° getrocknet und schmelzen dann bei 292°.

$C_{22}H_{11}O_4Br$ . Ber. C 63,02, H 2,65. Gef. C 61,92, H 2,96.

Unlös. in Ä. u. Ligroin, schwer lös. in  $C_6H_6$ , s. l. lös. in h. A., Aceton,  $CHCl_3$ , Eg.,  $C_5H_5N$  u. in wäbr. NaOH; l. lös. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe.

*6',4''-Dibrom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'': 4,5-cumaran]*  $C_{24}H_{12}O_5Br_2$  (XVII).

1 g 6',6''-Dibrom-4-[2'-acetoxy-naphthyl-(1')]-[naphtho-2'',1'': 2,3-furan] (XVI) wird in 10 ccm  $CrO_3$ -beständ. Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. tropfenweise mit einer Lösung von 0,43 g  $CrO_3$  (3 Atome Sauerstoff u. 10% Überschuß) in 5 ccm Eisessig versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich 0,25 g ziegelroter Täfelchen von rhombischem Umriss aus. Aus der Mutterlauge werden auf Wasserzusatz u. Umkristallisieren aus wenig Eisessig weitere 0,25 g gewonnen. Die zur Analyse noch 2mal aus wenig Eisessig gereinigte Substanz schmilzt bei 249°.

$C_{24}H_{12}O_5Br_2$ . Ber. C 53,36, H 2,24. Gef. C 53,35, H 2,52.

F. unlös. in Ä. u. Ligroin, schwer lös. in A., l. lös. in Aceton,  $C_6H_6$  u. Eisessig, s. leicht in  $C_6H_5Cl$ ,  $CHCl_3$  u.  $C_5H_5N$ ; l. lös. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe; in wäbr. NaOH erst bei längerem Kochen löslich.

*6',4''-Dibrom-3,3-[2'-oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'': 4,5-cumaran]*  $C_{22}H_{10}O_4Br_2$  (XVIII).

0,1 g von XVII wird in einer Mischung von 5 ccm Alkohol und 5 ccm 2%iger wäbr. KOH am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Der Alkohol wird von der dunkelroten Lösung größtenteils abdestilliert. Beim Ansäuern mit HCl scheiden sich dunkelrote Flocken ab, während die Flüssigkeit vorübergehend grün gefärbt ist. Aus 5 ccm Alkohol erhält man in fast quantitat. Ausbeute quadratische Blättchen, die bei gründlichem Trocknen im Vak. ihren Kristallalkohol abgeben und dann bei 306° schmelzen.

$C_{22}H_{10}O_4Br_2$ . Ber. C 53,04, H 2,03. Gef. C 53,72, H 2,50.

Unlös. in Ligroin, s. wenig in Ä., mäßig in  $CHCl_3$  u.  $C_6H_6$ , s. leicht in Aceton, Eg.,  $C_6H_5Cl$  und in wäbr. NaOH; k. konz.  $H_2SO_4$  löst ihn leicht mit grüner Farbe.

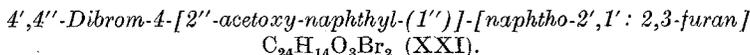
*4',4''-Dibrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1': 2,3-furan]*  $C_{22}H_{12}O_3Br_2$  (XX).

5,2 g inneres Acetal des Bis-[4-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (XIX) werden in einer Mischung von 250 ccm Eisessig, 1,2 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 0,8 ccm  $H_2O$  2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei völlige Lösung eintritt.

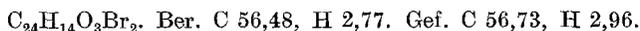
Aus der schwach gelb gefärbten Lösung fällt Wasser 5,2 g farbloser, schmaler Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 171° schmelzen.



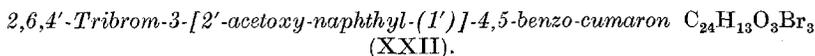
Schwer lösl. in Ligroin, k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in wäbr.  $\text{NaOH}$ ; l. lösl. in den gebräuchl. organ. Lösungsm.



5 g von XX werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 50 ccm Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose dreiseitige Prismen vom Schmp. 179°.

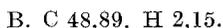
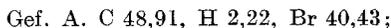
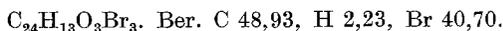


Wenig lösl. in Ligroin u. kaltem A.; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; unlösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in wäbr.  $\text{NaOH}$ .

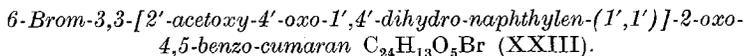


A. 2 g von XXI werden in 100 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst, bei Zimmertemp. allmählich mit einer Lösung von 0,86 g  $\text{CrO}_3$  (3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. u. 10% Überschuß) in 50 ccm Eisessig versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene grünlichgelbe Niederschlag wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 216° (Aufarbeitung der Mutterlaugen siehe XXIII).

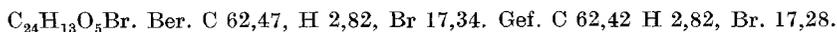
B. Derselbe Körper wird auch, wie folgt, erhalten: 0,2 g von XXI werden in 10 ccm Eisessig gelöst und kalt mit 0,06 g Brom versetzt. Das Brom wird sofort aufgenommen. Die durch Wasserzusatz erhaltene Fällung wird aus wenig Eisessig oder aus viel Alkohol umkristallisiert. Die mikroskopischen Täfelchen von rhombischem Umriss schmelzen bei 216° und geben mit den unter A gewonnenen keine Depression des Mischschmp.



Wenig lösl. in Ligroin u. A., leicht in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; unlösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. wäbr.  $\text{NaOH}$ .



Die bei der Darstellung von XXII nach A erhaltenen Eisessig-Mutterlaugen werden mit Wasser versetzt. Der entstehende Niederschlag wird mit verd. Essigsäure ausgekocht und mehrmals aus wenig Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert. Die Kristalldrüsen sind tiefdunkelgrün, in der Aufsicht fast schwarz. Auf Zusatz einer Spur  $\text{CrO}_3$  schlägt diese dunkle Färbung (ein beigemengtes Chinhydron?) in hellorange um. Aus verd. Essigsäure oder aus viel Alkohol erhält man orangefarbige sechskantige Stäbchen vom Schmp. 238°.



Unlös. in Ligroin, wenig lös. in A., l. lös. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; unlös. in k. konz.  $H_2SO_4$  u. in wäsr. NaOH.

*Inneres Acetal des Bis-[4,6-dibrom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds*  
 $C_{22}H_{10}O_2Br_4$  (XXIV).

12,5 g 4,6-Dibrom-2-oxy-naphthalin werden in 200 ccm wasserfreier Ameisensäure gelöst, mit 7,5 g feinst gepulvertem Glyoxalnatriumbisulfid versetzt, mit aufgesetztem  $CaCl_2$ -Rohr über Nacht stehen gelassen und schließlich noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene violette Niederschlag abfiltriert. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zusatz von Glyoxalnatriumbisulfid und Sieden noch etwas Produkt gewinnen. Im ganzen werden so 9,7 g (75% d. Th.) an rohem Acetal gewonnen. Die Entfernung eines beigemengten violetten Farbstoffes ist schwierig und gelingt am besten durch seine Zerstörung mit NaOH. Zu diesem Zwecke wird die Substanz entweder in 1000 ccm heißem Pyridin gelöst oder besser nach feinem Zerreiben in einer Mischung von 60 ccm Chlorbenzol und 120 ccm Alkohol in der Wärme suspendiert. Diese Lösung bzw. Suspension wird nun mit NaOH schwach alkalisch gemacht, wobei die Farbe in gelbbraun umschlägt. Nach kurzem Digerieren am Wasserbade und dem Erkalten wird die nunmehr schwach rosa gefärbte Substanz abfiltriert und aus der 60fachen Menge Chlorbenzol umkristallisiert. Sie schmilzt bei  $324^\circ$  und läßt sich im  $CO_2$ -Strome unter einem Drucke von 1 mm Hg bei  $280^\circ$  unzersetzt sublimieren.

$C_{22}H_{10}O_2Br_4$ . Ber. C 42,21, H 1,61. Gef. C 42,03, H 1,83.

Umkristallisierbar auch aus Pyridin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, f. unl. in den übrigen gebräuchlichen organ. Lösungsm. und in k. konz.  $H_2SO_4$ .

*4',6',4'',6''-Tetrabrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1':2,3-furan]*  
 $C_{22}H_{10}O_2Br_4$  (XXV).

5 g von XXIV werden feinst zerrieben und in einer Mischung von 150 ccm Eisessig, 150 ccm Chlorbenzol, 3 ccm 98%iger Schwefelsäure und 2 ccm Wasser 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei nach 7 Stdn. bereits völlige Lösung eintritt. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser, mit Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Durch Einengen der Chlorbenzollösung und durch Fällen mit Ligroin erhält man das Rohprodukt, das aus wenig Benzol oder Eisessig, eventuell mit Tierkohle umkristallisiert wird. Die farblosen Blättchen oder halbkugelförmigen Drusen schmelzen bei  $249^\circ$ .

$C_{22}H_{10}O_2Br_4$ . Ber. C 42,21, H 1,61. Gef. C 42,46, H 1,84.

Unlös. in Ligroin u.  $CHCl_3$ , l. lös. in h. A., Aceton,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Cl$  u. Eg.; l. lös. schon in der Kälte in  $C_5H_5N$ ; unlös. in k. konz.  $H_2SO_4$ ; schwer lös. erst in der Hitze in stark verd. NaOH.

*4',6',4'',6''-Tetrabrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1':2,3-furan]*  
 $C_{24}H_{12}O_3Br_4$  (XXVI).

2 g von XXV werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man sechseckige Tafeln, die nach kurzer Sinterung bei  $213^\circ$  schmelzen.

$C_{24}H_{12}O_3Br_4$ . Ber. C 43,15, H 1,81. Gef. C 42,97, H 1,94.

Unlös. in Ä., A., Aceton; mäßig lösl. in h.  $C_6H_{11}OH$ , Eisessig u. Ligroin; l. lösl. in h.  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$  u. Essigsäureanhydrid; l. lösl. schon in kaltem Pyridin; unl. in k. konz.  $H_2SO_4$ .

*6,6',4''-Tribrom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'':4,5-cumaran]*  $C_{24}H_{11}O_5Br_3$  (XXVII).

2 g von XXVI werden in 150 ccm  $CrO_3$ -beständ. Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 0,95 g  $CrO_3$  (3 Atome Sauerstoff u. 50% Überschuß) in Eisessig versetzt. Nach 5stünd. Stehen wird 3 Stdn. auf  $70^\circ$  erhitzt. Durch Fällen mit Wasser und fraktioniertes Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhält man aus den leichter löslichen Anteilen (schwerer lösliche Anteile siehe unten) orangegelbe Spieße, die nach kurzer Sinterung bei  $254^\circ$  schmelzen.

$C_{24}H_{11}O_5Br_3$ . Ber. C 46,56, H 1,79. Gef. C 46,66, H 2,17.

F. unl. in Ä. u. Ligroin; wenig lösl. in h. A., l. lösl. in h. Aceton, Eg. u.  $C_6H_6$ ; l. lösl. schon in der Kälte in  $C_6H_5Cl$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_5H_5N$  u. konz.  $H_2SO_4$ .

Aus den beim Fällen mit Wasser zuerst ausfallenden Anteilen (siehe oben) konnte ein bei  $231^\circ$  schmelzendes, aus Eisessig in gelben Spießeln kristallis. Produkt der Zusammensetzung  $C_{24}H_{11}O_8Br_3$  isoliert werden.

$C_{24}H_{11}O_8Br_3$ . Ber. C 43,21, H 1,66, Br 35,94. Gef. C 43,26, H 1,88, Br 36,38.

Es ist als weiteres Abbauprodukt von XXVI zu betrachten und hat vielleicht die Struktur XXVIII.