

Über die Kondensation von Benzoin und Resorcin*

2. Mitteilung¹: Über einige Abbauprodukte des
lin.-Metabenzotetraphenyl-difurfurans

Von

W. Limontschew und Lore Pelikan-Kollmann

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingelangt am 16. April 1956)

Die Kondensation von Benzoin und Resorcin wurde durch Verwendung von Borsäureanhydrid bedeutend verbessert; ferner wurden einige Derivate des 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons und des 4,6-Dihydroxy-1,3-benzoyl-benzols hergestellt und beschrieben.

F. R. Japp und A. N. Meldrum² haben erstmalig Benzoin mit Resorcin kondensiert, wobei sie als wasserentziehendes Mittel 73%ige Schwefelsäure verwendeten. Diese Methode, die auch von O. Dischendorfer¹ benutzt wurde, gibt nur geringe Ausbeuten an Kondensationsprodukten, nämlich 14% an reinem lin.-Metabenzotetraphenyl-difurfuran, neben wenig ang.-Metabenzotetraphenyl-difurfuran. Da sich inzwischen bei ähnlichen Kondensationen^{3, 4} ein Verschmelzen der Komponenten mit Borsäureanhydrid sehr bewährt hat, haben wir dasselbe auch hier versucht und dabei tatsächlich weit mehr, nämlich 56% d. Th., an linear anelliertem Körper erhalten. Das anguläre Isomere wurde dabei nicht gefunden; es ist dies die gleiche Erfahrung, die schon bei der Kondensation von Benzoin und Hydrochinon³ gemacht wurde.

* Herrn Prof. Dr. A. Wacek zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 1. Mitteilung: O. Dischendorfer, Mh. Chem. 62, 263 (1933).

² J. Chem. Soc. London 75, 1035 (1899).

³ O. Dischendorfer und W. Limontschew, Mh. Chem. 80, 58 (1949).

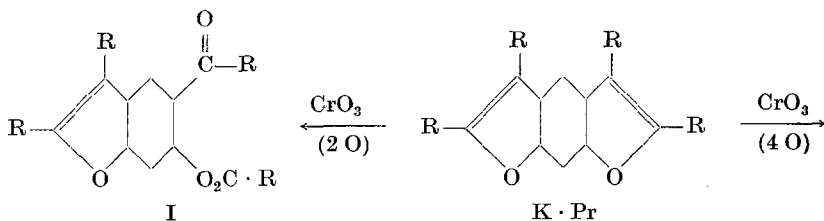
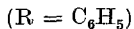
⁴ O. Dischendorfer und W. Limontschew, Mh. Chem. 80, 742 (1949).

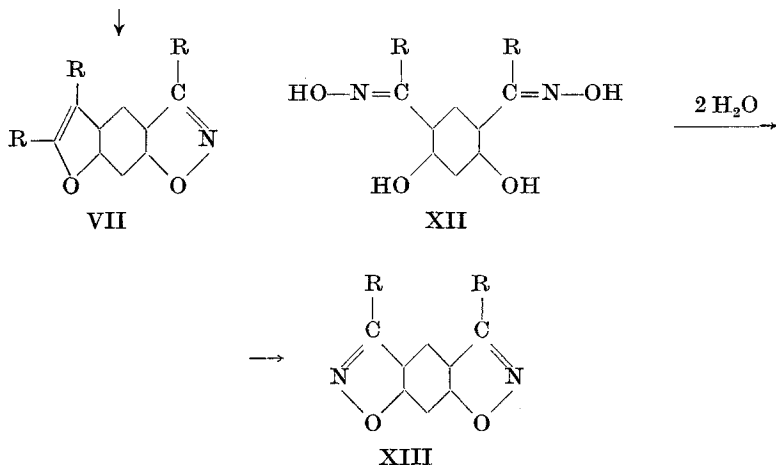
Oxydiert man das lin.-Metabenzotetraphenyl-difurfuran in Eisessigsuspension mit der für zwei Sauerstoffatome berechneten Menge Chromsäureanhydrid, so erhält man unter Aufspaltung eines Furanringes das 6-Benzoyloxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I). Bei seiner Verseifung gibt letzteres das gelbe 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II). Der Acetylcumaron II, das 6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (III), läßt sich leicht durch Acetylierung gewinnen. (III) spaltet beim Erhitzen auf 280 bis 290° ein Molekül Wasser ab und liefert unter Ringschluß das hellgelbe 4,4',5'-Triphenyl-(furano-2',3':7,6-cumarin) (IV). Dieser Körper IV läßt sich auch in einem Zuge aus II oder III im Bombenrohr mittels Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates bei 230° erhalten. Bei der oxydativen Aufspaltung seines Furanringes gibt III den gemischten Essigsäure-Benzoesäure-ester des 4,6-Dibenzoylresorcins, das 4-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol (V).

Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat läßt sich II in einer Lösung von Methylalkohol-Pyridin glatt in das Oxim des 5-Hydroxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VI) überführen. Beim Erhitzen von VI in Eisessiglösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhält man das farblose bläulich fluoreszierende 2,3,3'-Triphenyl-(isooxazolo-4',5':5,6-cumaron) (VII). Das schon von *O. Dischendorfer*¹ durch Oxydation des lin. Kondensationsproduktes und nachfolgende Verseifung erhaltene 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoylbenzol wurde zum farblosen 4,6-Diacetoxy-1,3-dibenzoylbenzol (X) acetyliert; es lieferte beim Erhitzen auf 280° unter Austritt von zwei Molekülen Wasser das hellgelbe Dilacton der Resorcin-dizimtsäure-(4,6) (XI).

Behandelt man IX mit Hydroxylaminchlorhydrat in einer Lösung von Methylalkohol-Pyridin, so erhält man das Dioxim des 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoylbenzols (XII), welches, in gleicher Weise wie VI behandelt, unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser das farblose 3',3''-Diphenyl-(diisooxazolo-4',5':1,2; 4'',5'':5,4-benzol) (XIII) gibt.

Formelübersicht





Experimenteller Teil

lin.-Metabenzotetraphenyl-difurfuran

30 g Benzoin und 10 g Resorcin wurden in einem hohen Becherglas, das sich in einem Graphitbade befand, unter Rühren auf 220 bis 230° erhitzt. Bei dieser Temp. wurde 1 g Borsäureanhydrid in kleinen Portionen innerhalb von 15 Min. dazugegeben. Dabei setzte jedesmal eine lebhaftere Reaktion mit Gasentwicklung ein und die Temp. stieg spontan auf 260 bis 270°. Nach 10 Min. Rühren war die Reaktion beendet, was daran zu erkennen war, daß die Masse bei einer weiteren Zugabe von Borsäureanhydrid nicht mehr aufschäumte. Die dunkelbraune, kalt spröde, heiß zähe Masse wurde mehrmals mit heißem Wasser digeriert, hierauf 2mal mit verd. Natronlauge und 3mal mit je 300 ccm Alkohol erst kalt und schließlich siedend behandelt und jedesmal abgesaugt. Man erhält 18,5 g (56%) des fast weißen Körpers. Dieser wurde aus Eisessig umkristallisiert und schmolz bei 222 bis 223°.

6-Benzoyloxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I)

1 g *lin.-Metabenzotetraphenyl-difurfuran* wurde in 100 ccm siedendem Eisessig (beständig gegen Chromsäureanhydrid) suspendiert und in kleinen Portionen innerhalb von 2 Stdn. mit insgesamt 0,32 g CrO₃ (ber. für 2 Sauerstoffatome je Mol von I und einen 10%igen Überschuß) versetzt. Die klare grüne Lösung wurde auf zirka 20 ccm eingengt. Es fiel eine rosa gefärbte kristalline Masse aus, die wiederholt aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert wurde. Die farblosen langen Nadeln schmolzen bei 151°.

C₃₄H₂₂O₄. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,82, H 4,61.

6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II)

0,5 g *6-Benzoyloxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I)* wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm einer 3%igen alkohol. KOH 1 Std. auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol möglichst abdestilliert und die orangegelbe

Lösung mit zirka 150 ccm Wasser kalt versetzt. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wurde 2mal aus wenig Eisessig umkristallisiert. Die gelben abgerundeten Stäbchen schmolzen bei 221°.

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 83,31, H 4,75.

6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (III)

0,4 g 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig wasserfreiem Natriumacetat 1 Std. gekocht. Aus Alkohol kommen weiße Prismen vom Schmp. 135° heraus.

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,54, H 4,65. Gef. C 80,50, H 4,66.

4,4',5'-Triphenyl-(furano-2',3' : 7,6-cumarin) (IV)

A. 0,2 g 6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (oder auch 0,2 g 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron) wurden in einem Bombenrohr mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,4 g Essigsäureanhydrid 2 Stdn. lang auf 240° erhitzt. Die braune kristalline Substanz wurde mit heißem Wasser digeriert, aus Eisessig umkristallisiert, bei 1 mm Hg-Druck und 230° sublimiert und nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Die schwachgelben Nadelchen schmolzen bei 242°.

B. Die Wasserabspaltung kann auch durch Erhitzen von III in einem Proberöhrchen (im Luftbad von 280 bis 290°) durchgeführt werden.

$C_{29}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 83,85, H 4,66.

4-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol (V)

0,4 g 6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 20 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig gelöst, im Laufe von 30 Min. mit 0,11 g CrO_3 (ber. für 2 Atome Sauerstoff je Mol von V und einen 15%igen Überschuß) portionsweise versetzt, der Eisessig möglichst abdestilliert und die ausgefallene kristalline Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen quadratischen Blättchen schmolzen bei 120°.

$C_{29}H_{20}O_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 75,10, H 4,37.

Oxim des 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VI)

0,3 g 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden mit 6 ccm Pyridin, 10 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm Wasser versetzt und 6 Stdn. am Wasserbade gekocht. Die Substanz löste sich allmählich mit grüngelber Farbe. Beim Erkalten erhielt man lange weiße nadelförmige Kristalle, die, aus Pyridin oder Chlorbenzol umkristallisiert, nach kurzer Sinterung bei 260° schmolzen.

$C_{27}H_{19}O_3N$. Ber. C 79,98, H 4,72, N 3,46. Gef. C 80,01, H 4,70, N 3,57.

2,3,3'-Triphenyl-(isooxazolo-4',5' : 5,6-cumaron) (VII)

0,25 g von VI wurden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 ccm Eisessig versetzt. Nach einigen Minuten Kochen zeigte die gelbe Lösung eine grünliche Fluoreszenz. Bei längerem Stehen scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit wenig Eisessig und viel Wasser gewaschen und im CO_2 -Strom bei 1 mm

Hg und 200° sublimiert wurden. Das farblose Sublimat wurde aus wenig Eisessig umkristallisiert. Schmp. 203°. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper intensiv bläulich.

$C_{27}H_{17}O_2N$. Ber. C 83,69, H 4,43, N 3,62. Gef. C 83,38, H 4,74, N 3,74.

4,6-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol (VIII)

(Dibenzoat des 4,6-Dibenzoyl-resorcins)

Die von O. Dischendorfer¹ zur Darstellung der Körper VIII und IX benutzten Methoden wurden in folgender Weise verbessert:

1 g lin.-Metabenzotetraphenyl-difurfuran wurde in 100 ccm Eisessig, beständig gegen CrO_3 , suspendiert und portionsweise binnen 1 Std. mit 0,7 g CrO_3 versetzt. Die klare grüne Lösung wurde möglichst eingengt und die ausgefallene Substanz aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 153°. Ausbeute 0,9 g.

4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol (IX)

(4,6-Dibenzoyl-resorcin)

Da sich bei der alkalischen Verseifung des Dibenzoats die Lösung des 4,6-Dibenzoyl-resorcins an der Luft allmählich oxydierte, haben wir es vorgezogen, das Dibenzoat sauer zu verseifen:

1 g 4,6-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol wird in einem Kristallisierschälchen mit zirka 10 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. gut verrührt. Die Substanz geht unter Verseifung mit gelber Farbe in Lösung, wird noch 10 Min. stehengelassen und dann durch Eintropfen in zirka 300 ccm Wasser gefällt. Der weiße flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser gut gewaschen und ohne vorherige Trocknung aus Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben Nadelchen schmelzen bei 151°.

4,6-Diacetoxy-1,3-dibenzoyl-benzol (X)

(Diacetat des 4,6-Dibenzoyl-resorcins)

0,5 g 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol (IX) wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Std. gekocht; aus Alkohol erhält man feine Nadelchen, die bei 151° schmelzen.

$C_{24}H_{18}O_6$. Ber. C 71,62, H 4,51. Gef. C 71,42, H 4,46.

Dilakton der Resorcin-dizimtsäure-(4,6) (XI)

(Dilakton der 4,6-Dihydroxy-benzol-dizimtsäure-(1,3))

0,5 g 4,6-Diacetoxy-1,3-dibenzoyl-benzol wurden in einer kleinen Epruvette, die sich in einem Luftbade befand, 1 Std. lang bei 280° erhitzt, wobei eine lebhafte Gasentwicklung eintrat. Die Schmelze wurde in siedendem Chlorbenzol gelöst, die beim Erkalten ausgefallene Substanz wurde einer Vakuumsublimation im CO_2 -Strom bei 230 bis 240° und 0,5 mm Hg-Druck unterworfen und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die hellgelben Nadeln schmolzen bei 280°.

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

Dioxim des 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzols (XII)

(Dioxim des 4,6-Dibenzoyl-resorcins)

0,6 g 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol wurden in der Wärme in 20 ccm acetonfreiem Methanol und 2 ccm Pyridin gelöst, die Lösung wurde mit 1 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ gelöst in 2 ccm Wasser, versetzt und 10 Stdn. am Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurden die weißen drusenförmigen, verwachsenen Kristalle aus wenig Pyridin umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen nach kurzer Sinterung konst. bei 243° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 68,96, H 4,63, N 8,04. Gef. C 69,02, H 4,67, N 8,01.

3',3''-Diphenyl-(diisooxazolo-4',5' : 1,2; 4'',5'' : 5,4-benzol) (XIII)

0,8 g von XII wurden in wenig Eisessig gelöst, mit 2 Tropfen konz. H_2SO_4 gelöst in 1 ccm Eisessig, versetzt und 10 Min. gekocht. Es erfolgte eine Verfärbung nach Gelbgrün mit leichter Fluoreszenz. Über Nacht schieden sich weiße Kristalle aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Pyridin bei 329° schmolzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 76,90, H 3,87, N 8,98. Gef. C 76,83, H 4,01, N 8,92.