

Über Orthobenzotetraphenyldifurfuran.

(1. Mitteilung: Darstellung und Abbau.)

Von

O. Dischendorfer und W. Limontschew.

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

(Eingelangt am 23. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Japp und *Meldrum* haben im Jahre 1899¹ bei der Kondensation von zwei Molekülen Benzoin und einem Molekül Brenzcatechin mittels 73%iger Schwefelsäure Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) vom Schmp. 237° und der offenbaren Formel $C_{34}H_{22}O_2$ erhalten. Die Elementaranalyse gab etwas zu niedere Kohlenstoffwerte. Eine weitere Reinigung der Substanz war aber wegen der geringen Ausbeute nicht möglich.

Wir haben nunmehr nach unserem neuen Verfahren², nämlich durch die Kondensation der Komponenten mittels Borsäureanhydrids, dieselbe Substanz mit dem Schmp. 238,5° hergestellt, wobei wir eine Rohausbeute von zirka 40% und eine Reinausbeute von zirka 25% d. Th. erzielen konnten. Die bei dem früheren Verfahren störenden Oxydationswirkungen der heißen Schwefelsäure werden so vermieden. Auffallend groß erscheint die Löslichkeit des Orthobenzotetraphenyldifurfurans in vielen organischen Lösungsmitteln, wenn man sie mit der isomeren Para- und Metabenzotetraphenyldifurfurane³ vergleicht. Diese Eigentümlichkeit läßt sich aus der gegenseitigen räumlichen Nähe der beiden additionsfähigen Äthersauerstoffatome verstehen, die offenbar die Bildung von Solvaten begünstigt.

Die Oxydation von I mit CrO_3 (vier Sauerstoffatome pro Molekül) ergibt das farblose 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II), das sich

¹ J. chem. Soc. London **75**, 1039 (1899).

² O. Dischendorfer und W. Limontschew, Mh. Chem. **80**, 58 (1949).

³ O. Dischendorfer, Mh. Chem. **62**, 263 (1933); **66**, 201 (1935).

leicht mittels kalter konz. Schwefelsäure verseifen läßt. Eine alkalische Verseifung von II ist unvorteilhaft, weil sich das zunächst gebildete goldgelbe 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (3,6-Dibenzoyl-brenzcatechin) (III) bei Gegenwart von wäßrigem Alkali und Luftsauerstoff rasch unter Auftreten von Benzaldehydgeruch (Abspaltung der Benzoylgruppen) zu braunen amorphen Massen zersetzt. Die Methylierung von III mittels Dimethylsulfats ergab 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (3,6-Dibenzoyl-veratrol) (IV).

Das durch Acetylierung von III leicht erhältliche 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (V) gibt beim Erhitzen, am besten mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bei 240 bis 260° zwei Moleküle Wasser ab, bildet zwei neue Ringe und verwandelt sich so in das Dilakton der Brenzcatechin-dizimtsäure-(3,6) (VI). Derselbe Körper VI entsteht auch direkt aus 1,4-Dibenzoyl-brenzcatechin (III), sowie aus dem 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II) und aus dem 2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoylbenzol (XII), wenn man sie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 240 bis 260° erhitzt. In den beiden letztgenannten Fällen geht der Laktonringbildung zweifellos eine Umesterung der Benzoyloxygruppen (Acetatbildung) voraus.

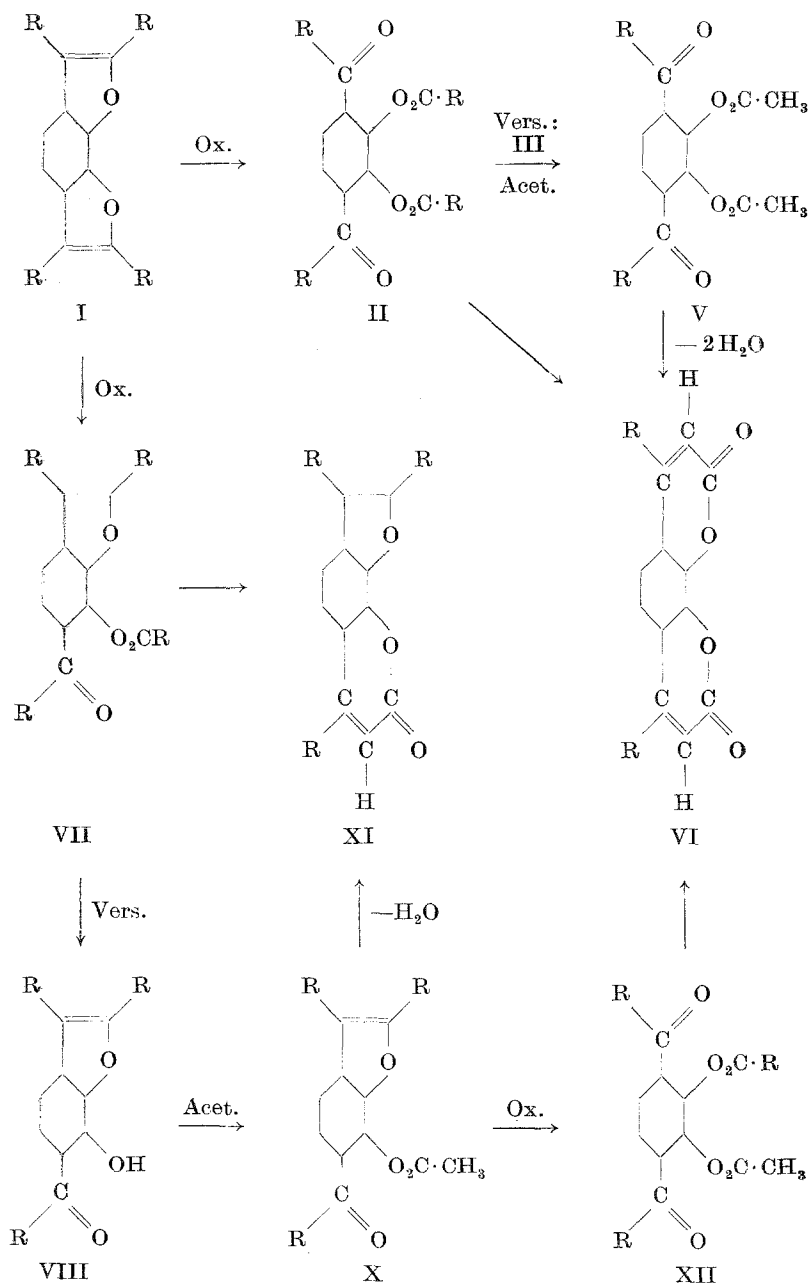
Oxydiert man das Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) nur mit *zwei* Sauerstoffatomen, so wird nur *ein* Furanring aufgesprengt und man erhält das farblose 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII), das bei seiner Verseifung mit alkohol. Kali das blaßgelbe 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VIII) gibt. Aus VIII läßt sich in amylalkohol. Lösung mittels Dimethylsulfats leicht das 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IX) gewinnen.

Das in der üblichen Weise erhältliche Acetat von VIII, das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (X), läßt sich bei einer Temperatur von 240° mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und Bildung eines neuen Ringes in das 4,4',5'-Triphenyl-(furano-3',2':7,8-cumarin) (XI) verwandeln. Dasselbe Produkt XI läßt sich übrigens auf die gleiche Weise auch unmittelbar aus dem 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII) gewinnen.

Oxydiert man das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (X) mittels CrO_3 (*zwei* Sauerstoffatome), so wird der noch vorhandene Furanring aufgesprengt und man erhält einen gemischten Ester von III, das 2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XII).

Sämtliche hier beschriebenen Körper fluoreszieren, soweit sie Furanringe enthalten, in ihren Lösungen im Tageslichte mehr oder weniger. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten auch die festen Substanzen kräftig.

Formelübersicht.

(R = C₆H₅.)

Experimenteller Teil.

Orthobenzotetraphenyldifurfuran $C_{34}H_{22}O_2$ (I).

20 g Benzoin, 7 g Brenzcatechin und 3 g Borsäureanhydrid wurden in einem Salbentiegel, der sich in einem Graphitbade befand, unter Rühren auf 260 bis 265° erhitzt. Hier setzte eine lebhafte Reaktion mit Gasentwicklung ein, die Temp. stieg spontan auf 280 bis 290°. Nach 10 Min. war die Reaktion beendet, was daran zu erkennen war, daß die Masse bei Zugabe einer kleinen Menge Borsäureanhydrid nicht mehr schäumte.

Die hellbraune, kalt spröde, heiß zähe Masse wurde mehrmals erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgezogen, hierauf 3mal mit je 300 ccm Alkohol, erst kalt, dann lauwarm und schließlich siedend digeriert und jedesmal sofort abgesaugt. Wir erhielten so 9 g (zirka 40% d. Th.) eines Kristallpulvers vom Schmelzintervall 218 bis 238°, das im wesentlichen schon aus Kondensationsprodukt bestand. Durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Benzol und mehrfaches aus der 80fachen Menge Essigsäureanhydrid gewannen wir farblose Stäbchen, die bei 238,5° (korr.) (*Japp* und *Meldrum* 237°) schmolzen. Ausbeute an reiner Substanz 5,5 g (zirka 25% d. Th.).

$C_{34}H_{22}O_2$. Ber. C 88,29, H 4,78. Gef. C 88,31, H 4,82.

Der Körper läßt sich aus viel Ligroin, aus Amylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, aus wenig Essigester, C_6H_6 , C_6H_5Cl oder $C_6H_5NO_2$ sowie aus verd. Pyridin umkristallisieren; wenig l. in Ä. und A., leicht in CS_2 , $CHCl_3$. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder minder stark violett. In k. konz. H_2SO_4 löst sich die Substanz mit moosgrüner Farbe langsam auf. Auf Zusatz von einer Spur konz. HNO_3 färbt sich diese Lösung sofort tief rot, noch nicht gelöste Substanzteilchen gehen sehr rasch in Lösung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark violett.

2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{34}H_{22}O_6$ (II).

1 g Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) wurde in 50 ccm chromsäurebeständigem siedendem Eisessig suspendiert und im Laufe von einer Stunde portionenweise mit insgesamt 0,65 g CrO_3 (ber. für den Eintritt von 4 Sauerstoffatomen pro Molekül und einen 10%igen Überschuß) versetzt. Die klare Lösung wurde noch 15 Min. gekocht und der Eisessig möglichst abdestilliert. Die ausfallende Substanz wurde mit Eisessig gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die schräg abgeschnittenen farblosen Stäbchen schmelzen bei 144° (korr.). Ausbeute fast quantitativ.

$C_{34}H_{22}O_6$. Ber. C 77,54, H 4,21. Gef. C 77,73, H 4,25.

Prismen aus Amylalkohol, Nadeln aus verd. Aceton und Eisessig; sehr wenig l. in Bzn.; sehr ll. in Ä., CS_2 , $CHCl_3$, Essigester, Bzl. und Pyridin; ll. in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe.

2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{20}H_{14}O_4$ (III) (3,6-Dibenzoyl-brenzcatechin).

1 g 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II) wurde bei Zimmertemp. in 10 cem konz. H_2SO_4 15 Min. gerührt. Die orangerote Lösung wurde in Wasser gegossen, die hellgelbe Fällung gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die orangegelben Blättchen schmelzen bei $159,5^\circ$ (korr.). Ausbeute 0,45 g.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75,45, H 4,44. Gef. C 75,62, H 4,45.

Sechseckige Blättchen aus Bzn., Amylalkohol, A., aus wenig Essigester und Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2 , $CHCl_3$ und Bzl.; k. konz. H_2SO_4 und verd. NaOH lösen rot; in 2 n-NaOH und in NH_3 bilden sich schwer lösliche rote Salze. Die Lsg. in A. färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ dunkelgrün. Aus ammoniakal. Ag-Lösung scheidet die Substanz allmählich Ag aus. Heißes Alkali zersetzt den Körper unter Bildung eines braunen alkaliumlöslichen Niederschlages und einer braunroten Lösung, wobei ein Benzaldehydgeruch auftritt.

2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{22}H_{18}O_4$ (IV)
(3,6-Dibenzoyl-veratrol).

0,2 g 3,6-Dibenzoyl-brenzcatechin (III) wurden in 10 cem siedendem Methylalkohol gelöst und abwechselnd mit kleinen Portionen Dimethylsulfat und 50%iger wäßriger KOH unter Schütteln behandelt, wobei die erst rote Lösung allmählich verblaßt. Die ausgefallene Substanz wurde gewaschen, getrocknet und im Vak. von 0,7 mm bei 180° sublimiert. Aus Alkohol erhält man farblose quadratische Tafeln, die bei $128,5^\circ$ (korr.) schmelzen.

$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76,28, H 5,24, OCH_3 17,92.
Gef. C 76,64, H 5,26, OCH_3 17,95.

Quadratische Blättchen aus A., Bzn., Amylalkohol, aus wenig Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2 , $CHCl_3$, Essigester, C_6H_6 ; ll. in k. konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe.

2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{24}H_{18}O_6$ (V).

0,2 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (III) wurden mit 10 cem Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde gekocht. Aus Alkohol erhält man schräg abgeschnittene farblose Stäbchen, die bei 168° (korr.) schmelzen und bei 220° lebhaft Gas entwickeln (Bildung von VI).

$C_{24}H_{18}O_6$. Ber. C 71,62, H 4,51. Gef. C 71,76, H 4,63.

Die Löslichkeiten sind ähnlich denen von II.

Dilakton der Brenzcatechin-dizimtsäure-(3,6) $C_{24}H_{14}O_4$ (VI).

A. 0,2 g 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (V) wurden in einem Einschlußrohr mit 0,2 cem Essigsäureanhydrid und 0,4 g wasserfreiem

Natriumacetat 2 Stunden auf 220 bis 240° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 260° und 0,5 mm Hg-Druck sublimiert. Die aus Eisessig erhaltenen hellgelben Nadelchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei 271,5° (korr.).

Denselben Körper erhält man durch zweistündiges Erhitzen von

B. 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (III),

C. 2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XII) und

D. 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II) mit der 3fachen Menge an wasserfreiem Natriumacetat und an Essigsäureanhydrid auf 240 bis 260°. Die unter C und D angegebenen Reaktionen setzen eine Umesterung der Benzoessäureester zu Essigsäureestern voraus.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,48, H 4,02.

Unl. in Ä., Bzn. und CS_2 ; ll. in $CHCl_3$. Aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, aus wenig C_6H_6 , C_6H_5Cl , C_5H_5N sowie aus verd. Aceton erhält man feine gekrümmte Nadelchen. K. konz. H_2SO_4 löst schnell hellgelb.

7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{34}H_{22}O_4$ (VII).

1 g Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) wurde in 50 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig suspendiert und im Laufe einer Stunde in kleinen Anteilen mit insgesamt 0,32 g CrO_3 (ber. für 2 Sauerstoffatome und einen 10%igen Überschuß) versetzt. Die schließlich klare grüne Lösung wird auf 10 ccm eingeeengt. Die ausfallende schwach rosa gefärbte kristalline Masse wurde wiederholt aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert. Die farblosen, an den Enden abgeschrägten Prismen schmelzen bei 165,5° (korr.). Reinausbeute 0,6 g (56% d. Th.).

$C_{34}H_{22}O_4$. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,46, H 4,61.

Sechseckige Täfelchen aus Bzn., wenig Eisessig oder verd. Pyridin; wenig l. in Ä., leicht in Aceton, CS_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 und Essigester; ll. in k. konz. H_2SO_4 .

7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{18}O_3$ (VIII).

1 g 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII) wurde in 60 ccm 0,5%iger alkohol. KOH durch 30 Min. verseift. Der Alkohol wurde möglichst abdestilliert und die gelborange Lösung mit 200 ccm Wasser kalt versetzt. Aus wenig Eisessig erhält man hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 168° (korr.).

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 83,54, H 4,88.

Kristalle aus Ä., Amylalkohol, Bzn., aus wenig Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2 , $CHCl_3$, Essigester und C_6H_6 ; k. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe.

7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{28}H_{20}O_3$ (IX).

0,5 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VIII) wurden in 20 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und unter abwechselndem Zusatze kleiner

Mengen 50%iger wäßriger KOH und Dimethylsulfat so lange in der Hitze geschüttelt, bis die erst orangegelbe wäßrige Schicht verblaßte. Der Amylalkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Die ausfallende kristalline Masse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die sechseckigen Täfelchen schmelzen bei 125° (korr.).

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C 83,15, H 4,98, OCH_3 7,67.

Gef. C 82,90, H 5,20, OCH_3 7,79.

Die Substanz löst sich schwer in Bzn. und in kaltem A., leicht in den meisten übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. K. konz. H_2SO_4 löst sie allmählich mit roter Farbe.

7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{20}O_4$ (X).

0,2 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat 30 Min. lang erhitzt. Aus Alkohol erhält man farblose vierkantige Stäbchen vom Schmp. 146,5° (korr.).

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,54, H 4,66. Gef. C 80,86, H 4,81.

Nadeln bis Stäbchen aus Bzn., Amylalkohol, Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2 , $CHCl_3$, Essigester, C_6H_6 und Essigsäureanhydrid. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe.

4,4',5'-Triphenyl-(furfano-3',2' : 7,8-cumin) $C_{29}H_{18}O_3$ (XI).

A. 0,2 g 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (oder auch 0,2 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron) wurden in einem Einschlußrohr mit 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,2 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 220 bis 240° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde mit Wasser ausgekocht, bei 0,6 mm Hg-Druck und 240° sublimiert und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Die schwach gelbgefärbten flachen Stäbchen schmelzen bei 192,5° (korr.).

B. Auch durch Erhitzen von 0,1 g 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII) mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid bei den unter A angegebenen Bedingungen läßt sich XI gewinnen, hier offenkundig nach vorangegangener Umesterung zum Acetat X.

$C_{29}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 84,08, H 4,49.

Nadelchen bis Stäbchen aus Bzn., Amylalkohol, aus wenig Eisessig, Essigsäureanhydrid, aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in CS_2 , $CHCl_3$, Ä., Essigester und C_6H_6 ; k. konz. H_2SO_4 färbt die Substanz rot und löst sie mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz.

2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{20}O_6$ (XII).

0,3 g 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 10 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und im Laufe von 15 Min. mit 0,078 g CrO_3 (ber. für 2 Atome Sauerstoff und einen 15%igen

Überschuß) portionsweise versetzt. Die grüne Lösung wird noch 10 Min. zum Sieden erhitzt, der Eisessig wird abdestilliert. Die aus Alkohol umkristallisierten Kristalle schmelzen bei 121° (korr.).

$C_{28}H_{20}O_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 75,15, H 4,36.

Die Löslichkeiten sind ungefähr dieselben wie bei II und V. Kristalle werden erhalten aus A., Amylalkohol und Bzn., wobei eingimpft wird. K. konz. H_2SO_4 löst den Körper leicht mit roter Farbe.

Für die sorgfältige Durchführung der Analysen sind wir Herrn Dozenten Dr. *Ernst Wiesener*, Universität Graz, zu Dank verpflichtet.