

Über Orthobenzotetraphenyldifurfuran.

2. Mitteilung¹: Einige Derivate des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons und des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzols*.

Von

W. Limontschew.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

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

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die beiden Ausgangssubstanzen 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron und 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol wurden nach *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*¹ aus dem Orthobenzotetraphenyldifurfuran durch die oxydative Aufspaltung eines bzw. beider Furanringe und Verseifung der entstandenen Benzoate hergestellt. Das 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron gab bei seiner Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff unter milden Bedingungen das zitronengelbe 4-Brom-7-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I), das durch Acetylieren leicht in das farblose 4-Brom-7-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II) übergeführt wurde. Durch die Oxydation von (II) mittels CrO_3 in Eisessig erhielt man einen der beiden theoretisch möglichen gemischten Essigsäure-Benzoessäure-Ester des 4-Brom-3,6-dibenzoyl-brenzkatechins, und zwar das farblose 5-Brom-2-acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (III), welches bei seiner sauren Verseifung das hellgelbe 5-Brom-2,3-dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (IV) lieferte. Das farblose 5-Brom-2,3-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (V) bekam man aus IV durch Acetylierung. Ich versuchte aus IV durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Bombenrohr 2 Moleküle Wasser abzuspalten, um das 4-Brom-derivat des von *O. D.* und *W. L.* beschriebenen Dilaktons der Brenzkatechin-dizimtsäure-(3,6)¹ zu erhalten, was aber nicht gelang. Auch die analogen Versuche² in der

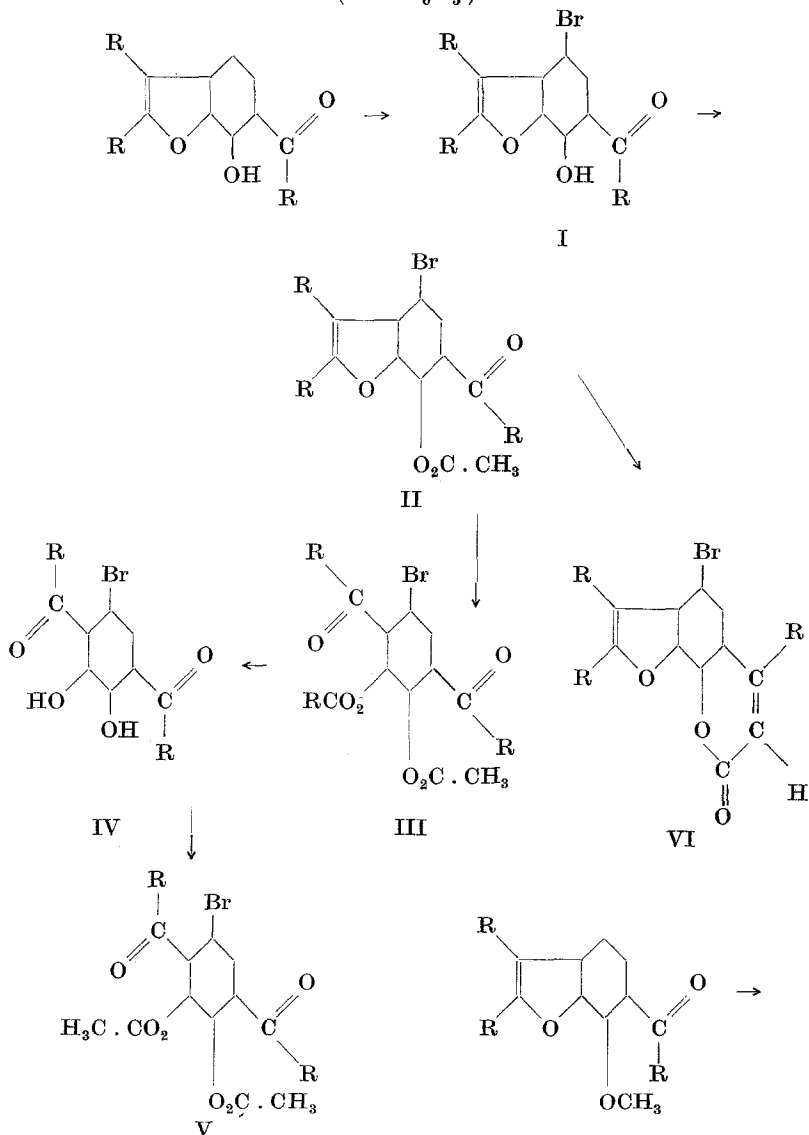
* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

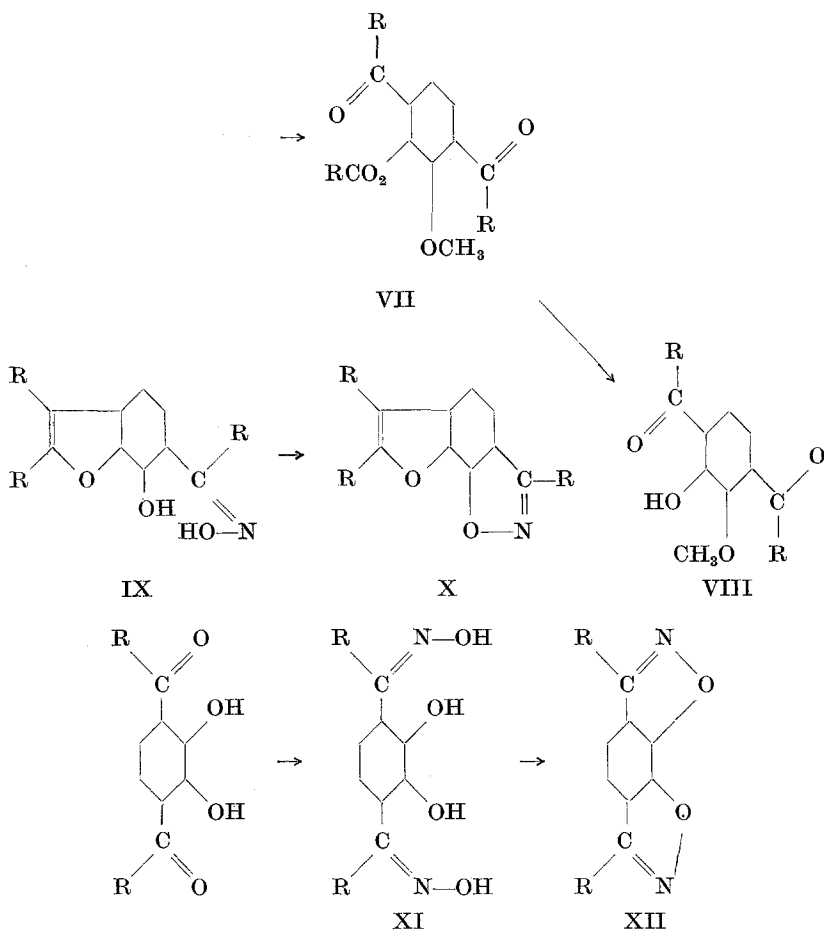
¹ 1. Mitteilung: Mh. Chem. 80, 741 (1949).

² *W. L.* und *O. D.*, Mh. Chem. 81, 738 (1950).

Hydrochinonreihe verliefen erfolglos². Dagegen gelang es leicht aus II unter denselben Bedingungen 1 Molekül Wasser abzuspalten und das 6-Brom-4,4',5'-triphenyl-(furano-2',3':8,7-cumin) (VI) in Form hellgelber Nadeln rein darzustellen.

Formelübersicht.

(R = C₆H₅.)



Das 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurde durch Oxydation mit CrO_3 in das allerdings bisher nicht in kristallisiertem Zustande erhältliche 2-Methoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VII) übergeführt, das beim Verseifen mit kalter konz. Schwefelsäure das hellgelbe 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) gab.

Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat läßt sich 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron in einer Lösung von Methylalkohol-Pyridin glatt in das Oxim des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IX) überführen. Besonders für schwerlösliche Ketone ist diese Verwendung von Pyridin sehr vorteilhaft, da es nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Puffer wirkt und sich dadurch die Zugabe eines Puffers erübrigt. Wird IX in Eisessiglösung mit etwas Schwefelsäure behandelt, so erhält man das farblose 2,3,3'-Triphenyl-(isooxazolo-4',5':6,7-cumaron). Durch

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Pyridin auf 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol entstand das Dioxim XI, welches in gleicher Weise wie IX behandelt, unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser das farblose 3',3''-Diphenyl-(diisooxazolo-4',5':1,2;4'',5'':4,3-benzol) XII lieferte.

Experimenteller Teil.

4-Brom-7-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{17}BrO_3$ (I).

0,5 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 20 ccm CCl_4 gelöst, mit einer Lösung von 0,25 g Brom in 5 ccm CCl_4 versetzt und 36 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Der CCl_4 und das überschüssige Brom wurden am Wasserbade abdestilliert, der gelbe kristalline Rückstand mit wenig Alkohol gewaschen und 2mal aus Eisessig umkristallisiert. Die ab- geschrägten zitronengelben langen Stäbchen schmolzen bei 183° .

$C_{27}H_{17}BrO_3$. Ber. C 69,09, H 3,65, Br 17,03. Gef. C 69,14, H 3,62, Br 16,96.

Kristalle auch aus $C_5H_{11}OH$, aus viel Ligroin sowie aus verd. C_5H_5N oder Aceton; l. lösl. in CS_2 , $CHCl_3$, Ä. und C_6H_6 ; l. lösl. in alkohol. NaOH mit zitronengelber Farbe. Die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ tief rotbraun; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Rotbraun übergeht.

4-Brom-7-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{19}BrO_4$ (II).

0,5 g von I wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfr. CH_3COONa 1 Std. erhitzt. Aus wenig Eisessig oder Alkohol erhielt man farblose quaderförmige monokline Kristalle, oft stark verwachsen, vom Schmp. $168,5^{\circ}$. Die Schmelze entwickelt bei 240° lebhaft Gas.

$C_{29}H_{19}BrO_4$. Ber. C 68,09, H 3,75, Br 15,64. Gef. C 68,28, H 3,81, Br 15,70.

Quader aus $C_5H_{11}OH$, aus wenig Essigsäureanhydrid und aus verd. Aceton; l. lösl. in CS_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 , C_5H_5N und Essigester; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Im Licht der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper schwach gelblich.

5-Brom-2-acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{19}BrO_6$ (III).

0,5 g von II wurden in 15 ccm gegen CrO_3 beständigem Eisessig heiß gelöst, binnen 30 Min. mit 0,2 g CrO_3 versetzt, noch 10 Min. gekocht und auf zirka 10 ccm eingeeengt. Die ausgefallene Substanz wurde mit wenig Eisessig gewaschen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wenig Eisessig und Alkohol erhielt man farblose viereckige Prismen mit rhombischen Umrissen, oft drusenartig verwachsen, die bei 169° schmolzen.

$C_{29}H_{19}BrO_6$. Ber. C 64,10, H 3,52, Br 14,71. Gef. C 64,23, H 3,68, Br 14,57.

Viereckige Prismen aus $C_5H_{11}OH$ und Ligroin; l. lösl. in CCl_4 , C_6H_6 , C_5H_5N , Ä. und Dioxan; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe.

5-Brom-2,3-dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{20}H_{13}BrO_4$ (IV). (4-Brom-3,6-dibenzoyl-brenzcatechin.)

0,4 g von III wurden unter Rühren in der Kälte in 4 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, die klare orangerote Lösung noch 5 Min. bei Zimmertemp. belassen

³ Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

und in zirka 300 ccm Wasser gegossen. Der hellgelbe Niederschlag wurde mit Wasser sehr gut gewaschen und noch feucht aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben langen Nadelchen schmolzen bei 195,5°.

$C_{20}H_{13}BrO_4$. Ber. C 60,47, H 3,30, Br 20,12. Gef. C 60,29, H 3,33, Br 20,04.

Nadelchen aus wenig Ligroin, C_6H_6 oder CH_3OH ; l. lösl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsm.; l. lösl. in 3%iger wäbr. KOH sowie in alkohol. KOH mit orangeroter Farbe; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ intensiv grün.

5-Brom-2,3-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{24}H_{17}BrO_6$ (V).

(4-Brom-3,6-dibenzoyl-brenzkatechin-diacetat.)

0,3 g von IV wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zugabe von wasserfr. Natriumacetat 1 Std. am Drahtnetz erhitzt. Die farblose Lösung wurde mit zirka 5 ccm Wasser versetzt und die ausgefallene kristalline Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Man bekam farblose dicke Tafeln mit rhombischen Umrissen, die bei 149,5° schmolzen. Die Schmelze entwickelt bei 260° lebhaft Gas.

$C_{24}H_{17}BrO_6$. Ber. C 59,89, H 3,56, Br 16,60. Gef. C 60,03, H 3,52, Br 16,47.

Täfelchen aus $C_5H_{11}OH$, Ligroin und aus wenig Eisessig nach Einimpfen; z. l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe.

6-Brom-4,4',5'-triphenyl-(furano-2',3':8,7-cumarin) $C_{29}H_{17}BrO_3$ (VI).

0,2 g von II (oder I) wurden mit 0,3 g Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfr. Natriumacetat 2 Std. im Bombenrohr auf 230 bis 240° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde mit Wasser ausgekocht, mit viel Wasser und zum Schluß mit kaltem Eisessig gewaschen, getrocknet und bei 240° und 0,2 mm Hg in CO_2 -Strom sublimiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig schmolzen die hellgelben Nadeln bei 274°.

$C_{29}H_{17}BrO_3$. Ber. C 70,60, H 3,47, Br 16,20. Gef. C 70,51, H 3,67, Br 16,10.

Nadelchen oder Stäbchen aus $C_5H_{11}OH$ und Essigsäureanhydrid; schw. lösl. in CH_3OH und C_2H_5OH ; l. lösl. in C_5H_5N , C_6H_6 , Dioxan und C_6H_5Cl ; k. konz. H_2SO_4 löst allmählich mit gelber Farbe; l. lösl. in warm. alkohol. KOH mit gelber Farbe.

2-Methoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{28}H_{20}O_5$ (VII).

0,5 g 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron¹ wurden in 10 ccm gegen CrO_3 beständigem Eisessig heiß gelöst und während 1 Std. portionsweise mit 0,2 g CrO_3 versetzt. Die mit Wasser gefällte farblose Substanz war in keiner Weise zur Kristallisation zu bringen. Etwas der Substanz wurde im Vak. destilliert und das übergegangene farblose glasartige Produkt zur Analyse gebracht.

$C_{28}H_{20}O_5$. Ber. C 77,05, H 4,62, OCH_3 7,11. Gef. C 76,94, H 4,47, OCH_3 6,95.

2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{21}H_{16}O_4$ (VIII).

(3,6-Dibenzoyl-guaiajol.)

Zur Verseifung wurden 0,3 g vom trockengesaugten Produkt VII in 6 ccm konz. H_2SO_4 durch Rühren gelöst und 5 Min. bei Zimmertemp. belassen.

Die orangegelbe Lösung wurde in viel Wasser gegossen, der hellgelbe kristalline Niederschlag mit viel Wasser gewaschen und ohne zu trocknen aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben sechseckigen, an beiden Seiten zugespitzten Prismen schmolzen bei 116,5°.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75,89, H 4,85, OCH_3 9,33. Gef. C 75,82, H 4,76, OCH_3 9,28.

Aus wenig Eisessig, $C_5H_{11}OH$ oder Petroläther sechseckige Prismen, oft drusenartig verwachsen; s. l. lösl. in C_6H_6 , Äther und Dioxan; l. lösl. in wäßr. KOH mit goldgelber Farbe; k. konz. H_2SO_4 löst mit orangegelber Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ rotbraun.

Oxim des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons $C_{27}H_{19}O_3N$ (IX).

0,4 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in der Wärme in einer Mischung von 20 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 5 ccm Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 0,8 g $NH_2OH \cdot HCl$ in wenig Wasser versetzt und 3 Stdn. am Wasserbad gekocht. Nach Erkalten erhielt man von der nunmehr hellgelb gewordenen Lösung lange Nadeln. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig Alkohol oder Benzol bekam man hellgelbe, fast farblose lange dünne Nadelchen, die nach kurzer Sinterung bei 220° mit roter Farbe schmolzen.

$C_{27}H_{19}O_3N$. Ber. C 79,98, H 4,72, N 3,46. Gef. C 80,04, H 4,79, N 3,41.

Aus Petroläther, $C_5H_{11}OH$ oder wenig Eisessig lange dünne Nadelchen; l. lösl. in Äther und C_5H_5N ; k. konz. H_2SO_4 löst mit gelboranger Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ dunkel violettbraun. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper gelbbraun.

2,3,3'-Triphenyl-(isooxazolo-4',5': 6,7-cumaron) $C_{27}H_{17}O_2N$ (X).

0,2 g von IX wurden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 2 Tropfen konz. H_2SO_4 in 1 ccm Eisessig versetzt. Aus der nunmehr roten Lösung erhielt man nach Zugabe von wenig Wasser rosarote verwachsene Kriställchen. Nach Sublimieren bei 180 bis 190° und 0,4 mm Hg im CO_2 -Strom und wiederholtem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bekam man farblose kleinste feine Nadelchen, oft stark verfilzt, die nach kurzer Sinterung bei 165° schmolzen.

$C_{27}H_{17}O_2N$. Ber. C 83,70, H 4,42, N 3,62. Gef. C 83,79, H 4,45, N 3,75.

Aus $C_5H_{11}OH$, Petroläther, aus verd. Aceton und verd. Essigsäure feine lange haarartige Kriställchen; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; die Lösungen zeigen starke violette Fluoreszenz; k. konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz intensiv blauviolett.

Dioxim des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzols $C_{26}H_{16}O_4N_2$ (XI).
(Dioxim des 3,6-Dibenzoyl-brenzkatechins.)

0,5 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol wurden in der Wärme in 10 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 2 ccm Pyridin gelöst, die orangegelbe Lösung mit 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ gelöst in wenig Wasser, versetzt und 4 Stdn. am Wasserbade gekocht. Nach Erkalten und Zugabe von wenig Wasser schieden sich aus der nunmehr hellgelben Lösung fast farblose Kriställchen aus. Durch Umkristallisieren aus viel Alkohol erhielt man fast farblose

lange, bündelartig verwachsene Stäbchen, die nach kurzer Sinterung konst. bei 242° schmolzen.

$C_{20}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 68,96, H 4,63, N 8,04. Gef. C 69,07, H 4,69, N 8,18.

Kreuzförmig verwachsene Stäbchen aus verd. C_6H_5N ; feine drusenartig verwachsene Nadeln aus wenig $C_6H_5NO_2$ oder verd. Dioxan; wenig lösl. in C_6H_6 , Äther und Eisessig; k. konz. H_2SO_4 löst mit goldgelber Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ braunviolett.

3',3''-Diphenyl-(diisooxazolo-4',5' : 1,2;4'',5'' : 4,3-benzol) $C_{20}H_{12}O_2N_2$ (XII).

0,2 g von XI wurden in 10 ccm siedendem Eisessig suspendiert und mit 3 Tropfen konz. H_2SO_4 gelöst in 1 ccm Eisessig, versetzt. Die Substanz ging sofort mit gelboranger Farbe in Lösung, wurde noch 5 Min. am Drahtnetz gekocht und mit Wasser ausgefällt. Nach Sublimieren bei 200° und 0,4 mm Hg im CO_2 -Strom und Umkristallisieren aus wenig Alkohol schmolzen die farblosen langen Nadeln bei 193° .

$C_{20}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 76,90, H 3,87, N 8,98. Gef. C 76,81, H 4,01, N 8,97.

Aus Ligroin oder wenig $C_6H_{11}OH$ lange Nadeln; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; warme alkohol. KOH löst mit gelber Farbe; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit blauer Fluoreszenz; die Lösungen zeigen starke blaue Fluoreszenz. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz intensiv blau.