

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

Von

O. Dischendorfer, K. Hennefeld und F. Hrska.

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

(Eingelangt am 21. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)

O. Dischendorfer<sup>1</sup> bzw. O. D., K. Lercher und J. Marek<sup>2</sup> haben die Kondensation von 1,3- bzw. 1,4-Dioxynaphthalin mit Benzoin studiert. Andererseits haben O. D. und W. Limontschew<sup>3</sup> Brenzcatechin mit Benzoin kondensiert und das entstandene 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 2'',3'':3,4-benzol) abgebaut. Wir haben nun die Kondensation von 2,3-Dioxynaphthalin und Benzoin zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht.

Um das als Ausgangsmaterial benötigte 2,3-Dioxynaphthalin, das teils von der Industrie bezogen, teils von uns hergestellt wurde, zu charakterisieren, führten wir es in sein bisher in der chemischen Literatur nicht verzeichnetes Diacetat sowie sein Dibenzoat über.

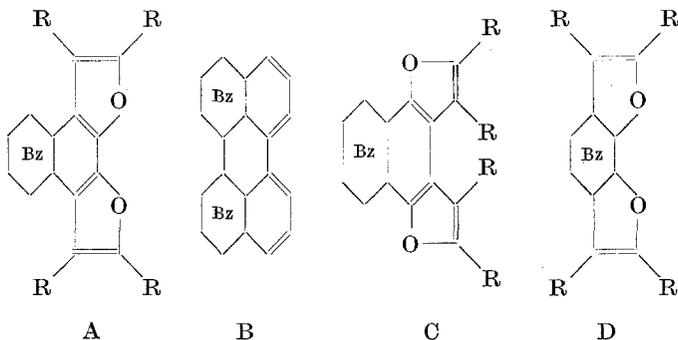
Ein Molekül 2,3-Dioxynaphthalin und zwei Moleküle Benzoin geben unter Abspaltung von vier Molekülen Wasser das schwach gelbe 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 2'',3'':3,4-naphthalin) C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (I) vom Schmp. 286°. Als wasserbindende Mittel kamen dabei 73%ige Schwefelsäure bei 155 bis 165° oder das katalytisch wirkende Borsäureanhydrid bei 180 bis 250° zur Verwendung. Letzteres gibt bessere Ausbeuten (33% gegen 25% d. Th.) und vor allem ein reineres Produkt.

<sup>1</sup> Mh. Chem. 74, 287 (1943).

<sup>2</sup> Mh. Chem. 80, 343, 400 (1949).

<sup>3</sup> Mh. Chem. 80, 741 (1949).

Auffallend ist die hellgelbe Färbung unseres Kondensationsproduktes, besonders wenn man sie mit der des isomeren Kondensationsproduktes (C) aus einem Molekül Naphthohydrochinon und zwei Molekülen Benzoin<sup>2</sup> vergleicht; letzteres ist farblos. Wir haben uns daher bemüht festzustellen, ob nicht irgendeine geringe Beimengung eines farbigen Körpers an der Gelbfärbung von A (= I) schuld ist. Aber keine der getroffenen Maßnahmen, wie Sublimation im Hochvakuum, Umkristallisieren und Kochen der Lösungen mit Tierkohle, führte zu seiner Entfärbung. Wir haben es also hier mit einer Eigenfarbe zu tun. Ein Vergleich unserer Substanz einerseits mit dem gelben Perylen (B), andererseits mit dem farblosen Orthobenzo-tetraphenyl-difurfuran (D), dem Kondensationsprodukt aus Brenzcatechin und Benzoin, läßt aber die Gelbfärbung verstehen:



In A und B findet sich, wenn man zuerst jeden Naphthalinkern in einen abgesättigten Benzolkern und in eine ungesättigte alicyclische Seitenkette zerlegt, eine ununterbrochene Kette von vier konjugierten Doppelbindungen mit Phenylgruppen an den Enden (ein Diphenyl-oktatetraen-Komplex), in C und D befinden sich nur zwei konjugierte Doppelbindungen bzw. einfache Doppelbindungen (Diphenyl-butadien- bzw. Stilbenkomplexe). Unser Kondensationsprodukt (I) ist also ähnlich dem Perylen ein Polyenfarbstoff. Es leuchtet im Lichte der Analysenquarzlampe mit intensiv blaugrüner Farbe.

Oxydiert man das Kondensationsprodukt (I) mittels  $\text{CrO}_3$  (4 Atome Sauerstoff auf ein Molekül von I), so erhält man unter Aufspaltung der beiden Furanringe das farblose 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (II), das sich leicht zum gelben 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (III) verseifen läßt.

Durch die Acetylierung von III kommt man zum 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (IV). Aus III oder IV läßt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser leicht das Dilakton der

2,3-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,4)  $C_{28}H_{16}O_4$  (V) gewinnen. V läßt sich auch durch Erhitzen der Schmelze von IV auf  $310^\circ$  sowie in geringer Ausbeute auch durch Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoylnaphthalin (XVII) und von 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoylnaphthalin (VI) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr erhalten.

Die Methylierung von III zum 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoylnaphthalin  $C_{26}H_{20}O_4$  (VI) wird vorteilhaft in Amylalkohol durchgeführt.

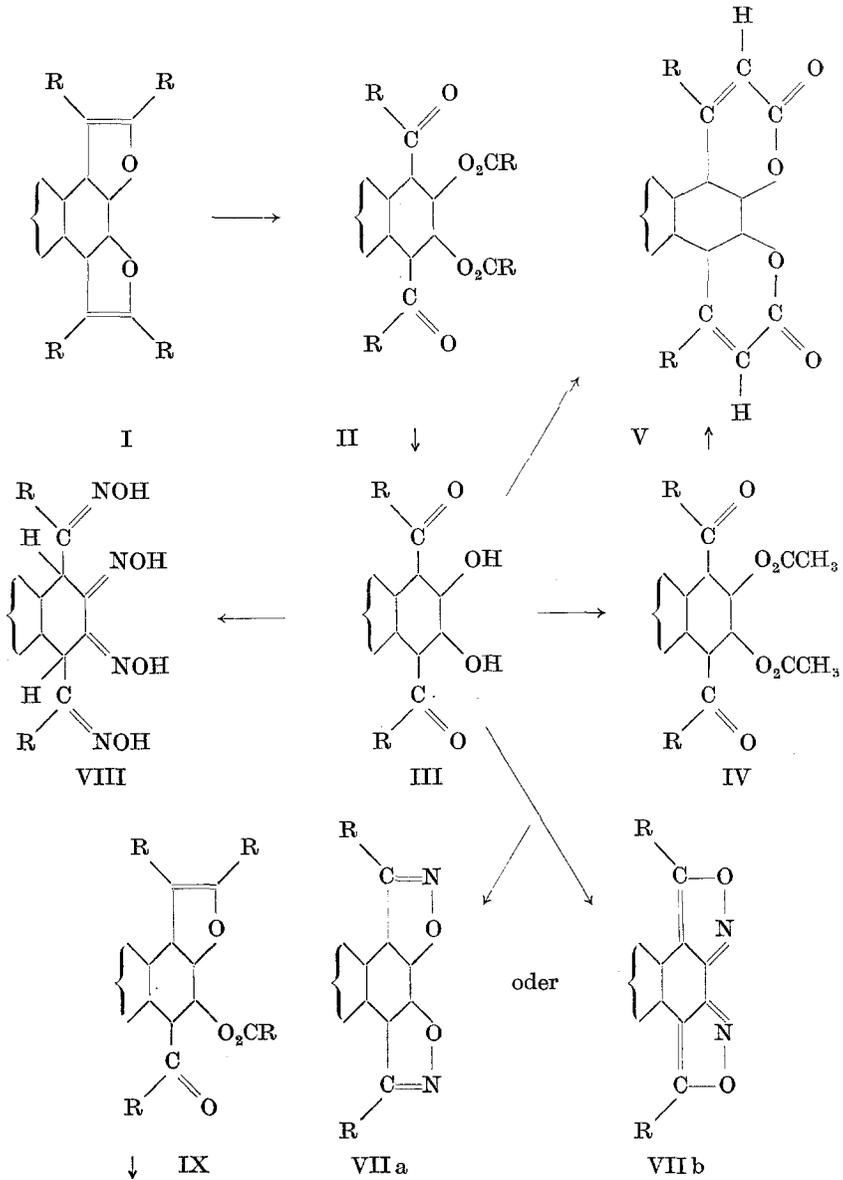
Die Einwirkung von Hydroxylamin auf III gibt neben einem in Alkohol sehr schwer löslichen Körper der Formel  $C_{24}H_{14}N_2O_2$  einen leichter löslichen der Formel  $C_{24}H_{20}N_4O_4$ . Ersterer ist offenbar 3',3''-Diphenyl-(diisoxazolo-4',5' : 1,2; 5'',4'' : 3,4-naphthalin) (VIIa) oder 5',5''-Diphenyl-(diisoxazolo-4',3' : 1,2; 3'',4'' : 3,4-naphthalin) (VIIb), letzterer muß wohl als Tetroxim des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoylnaphthalin-tetrahydrids-(1,2,3,4) (VIII) aufgefaßt werden.

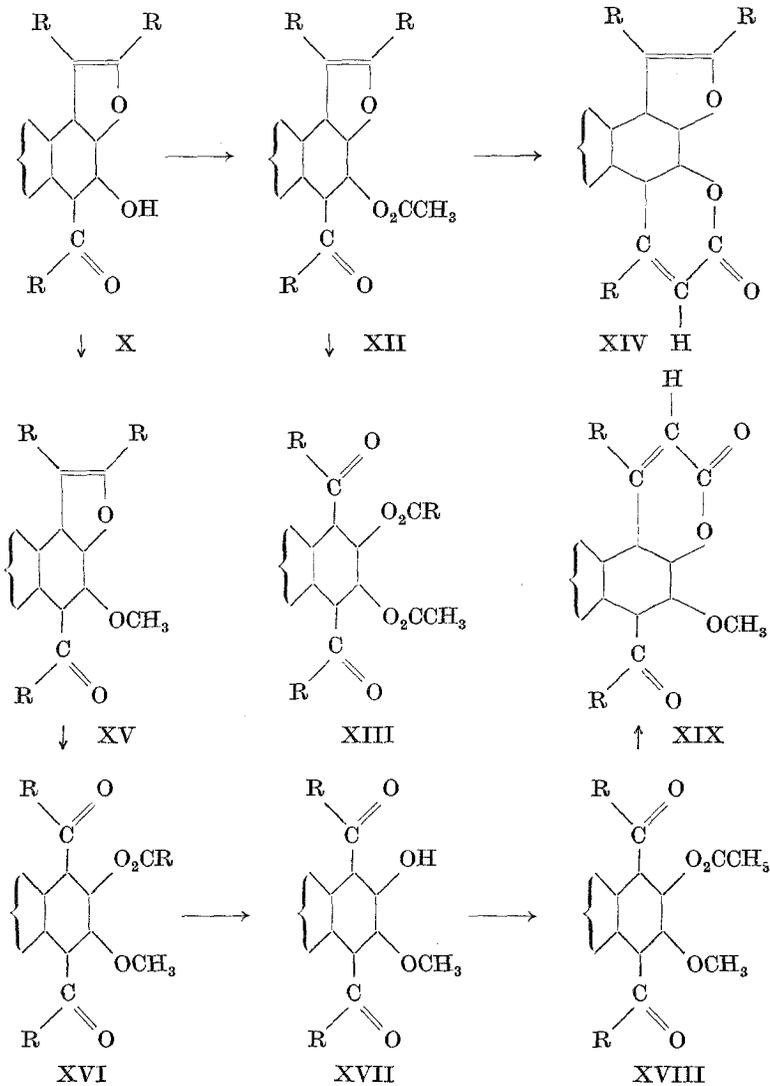
Oxydiert man das Kondensationsprodukt (I) mit nur zwei Sauerstoffatomen in vorsichtiger Weise unter Verwendung oxydationsbeständiger Lösungsmittel, so erhält man unter Aufspaltung nur eines Furanringes das farblose 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{38}H_{24}O_4$  (IX) in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Verseifung von IX gibt rasch das gelbe 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{31}H_{20}O_3$  (X), das sich mit Hydroxylamin in das Oxim  $C_{31}H_{21}O_3N$  (XI) überführen läßt. Das Acetat von X, das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{33}H_{22}O_4$  (XII), gibt bei seiner Oxydation mit  $CrO_3$  (2 Atome Sauerstoff auf ein Molekül von XII) unter Aufspaltung des Furanringes den gemischten Benzoesäure-Essigsäure-Ester des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoylnaphthalins  $C_{33}H_{22}O_6$  (XIII).

Erhitzt man das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (XII) in fester Form auf 260 bis  $270^\circ$  oder aber besser im Einschlußrohr mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf  $220^\circ$ , so erhält man das 4,4',5'-Triphenyl-5,6-benzo-(furano-3',2' : 7,8-cumarin)  $C_{33}H_{20}O_3$  (XIV), das im Lichte der Analysenquarzlampe sehr stark gelbgrün fluoresziert.

Durch die Methylierung von X in siedendem Amylalkohol erhält man das blaßgelbe 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{32}H_{22}O_3$  (XV) und durch die Oxydation des letzteren mit  $CrO_3$  (2 Sauerstoffatome) das schwach gelbe 2-Benzoyloxy-3-methoxy-1,4-dibenzoylnaphthalin  $C_{32}H_{22}O_5$  (XVI). XVI läßt sich leicht zum 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoylnaphthalin  $C_{25}H_{18}O_4$  (XVII) verseifen. Das durch Acetylierung von XVII erhaltene 2-Acetoxy-3-methoxy-1,4-dibenzoylnaphthalin  $C_{27}H_{20}O_5$  (XVIII) gibt schließlich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf  $220^\circ$  das 8-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-5,6-benzo-cumarin  $C_{27}H_{18}O_4$  (XIX), das im Lichte der Analysenquarzlampe stark hellblau leuchtet.

## Formelübersicht.

(R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.)



### Experimenteller Teil.

#### Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das verwendete 2,3-Dioxynaphthalin stammte teils von der Fa. *Schuchardt* (Görlitz), teils wurde es von uns aus  $\beta$ -Naphthol über die 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure), die 2,3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure<sup>4</sup> und durch das Erhitzen der letzteren mit verd. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 180 bis 190° dargestellt<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> *H. E. Fierz-David* und *L. Blangey*, *Farbenchemie*, 4. Aufl., S. 139.

<sup>5</sup> *P. Friedländer* und *S. v. Zakrzewski*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **27**, 761 (1894).

*2,3-Diacetoxy-naphthalin*  $C_{14}H_{12}O_4$ .

1 g 2,3-Dioxynaphthalin wird mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus wenig Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 102° sintern und bei 104° schmelzen<sup>6</sup>. Die Substanz läßt sich im Hochvak. unzersetzt sublimieren.

$C_{14}H_{12}O_4$ . Ber. C 68,83, H 4,95. Gef. C 69,18, H 5,07.

Sechsseitige Tafeln bis flache Stäbchen auch aus Ligroin, aus wenig Aceton oder Amylalkohol; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsmitteln; k. konz.  $H_2SO_4$  löst mit intensiv gelber, bald verblassender Farbe (Verseifung und Sulfonierung).

*2,3-Dibenzoyloxy-naphthalin*  $C_{24}H_{16}O_4$ .

1 g 2,3-Dioxynaphthalin wird mit 2 ccm Benzoylchlorid und 6 ccm Pyridin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man wäscht mit Wasser, mit 2%iger wäßr. NaOH und wieder mit Wasser aus und kristallisiert aus Alkohol um. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 151°.

$C_{24}H_{16}O_4$ . Ber. C 78,25, H 4,37. Gef. C 78,37, H 4,45.

Lange Nadeln auch aus Ligroin, Amylalkohol, wenig Essigester und aus verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; konz.  $H_2SO_4$  löst bei gelindem Erwärmen mit bräunl. Farbe.

*4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2':1,2; 2'',3'':3,4-naphthalin), „Kondensationsprodukt“,  $C_{38}H_{24}O_2$  (I).*

A. *Kondensation mittels Schwefelsäure.* 5 g 2,3-Dioxynaphthalin und 14 g Benzoin werden mit 53 g 73%iger Schwefelsäure in einem offenen Weithalskölbchen im Graphitbade unter ständigem Rühren erhitzt. Das Gemisch beginnt bei 135° Wasser abzugeben, die Reaktion verläuft bei 155 bis 165° lebhaft und währt insgesamt 45 Min. Längeres oder höheres Erhitzen bringt Sulfonierung. Das in der Hitze zähe, in der Kälte spröde, dunkle Produkt wird pulverisiert, erst mit heißem Wasser und anschließend 3mal mit siedendem Alkohol behandelt und jedesmal nach dem Erkalten abgesaugt. Das gelblichweiße Rohprodukt (zirka 7 g) wird in 350 ccm siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und heiß filtriert; das Filtrat wird eingeeengt und stehengelassen. Die lichtgelben Blättchen schmelzen konstant bei 286° (Ausbeute 25% d. Th.).

B. *Kondensation mittels Borsäureanhydrids.* 5 g 2,3-Dioxynaphthalin und 14 g Benzoin werden in einem Porzellantiegel in einem Graphitbade erwärmt. Dann werden 0,2 bis 0,5 g frisch dargestelltes, fein pulverisiertes  $B_2O_3$  zugesetzt. Bei 110° schmilzt das Gemisch, bei 180° entweicht das abgeschiedene Wasser unter lebhaftem Sieden, wobei die Temp. auf 250° steigt. Die Reaktion ist in 20 bis 30 Min. beendet. Das Ende der Reaktion kann daran erkannt werden, daß auf Zusatz einer kleinen Menge  $B_2O_3$  kein Aufschäumen mehr stattfindet. Das rotbraune Produkt wird noch heiß in kaltes Wasser gegossen, pulverisiert und wie unter A gereinigt. Die erhaltene Substanz ist sehr rein, die Ausbeute beträgt 33% d. Th.

$C_{38}H_{24}O_2$ . Ber. C 89,03, H 4,72. Gef. C 89,45, H 5,14.

<sup>6</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Kristalle auch aus  $C_6H_5Cl$  od. wenig  $C_6H_5NO_2$ , weniger gut aus Pyridin,  $CCl_4$  oder aus einem  $C_6H_6-C_2H_5OH$ -Gemisch; kaum lösl. in Ä., Aceton u. Ä., etwas in siedendem Ligroin; k. konz.  $H_2SO_4$  löst l. mit intensiv blauer Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit intensiv blaugrüner Farbe.

*2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{38}H_{24}O_6$  (II).

1 g des „Kondensationsproduktes“ (I) wird in 100 ccm chromsäurebeständigem Eisessig 15 Min. am Rückflußkühler erhitzt. In diese siedende Suspension läßt man im Verlaufe von 45 Min. eine Lösung von 0,57 g  $CrO_3$  in 80 ccm Eisessig gleichmäßig eintropfen. Die Lösung wird noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und dann auf 20 ccm eingeeengt. Die bei längerem Stehen ausgefallenen, mit etwas Eisessig gewaschenen und getrockneten gelben Kristalle werden aus 200 ccm Alkohol umkristallisiert. Die farblosen langgestreckten Prismen schmelzen bei  $182^\circ$  (Ausbeute fast quantitativ).

$C_{38}H_{24}O_6$ . Ber. C 79,14, H 4,20. Gef. C 79,18, H 4,35.

Unlös. in Ligroin u. Ä.; zieml. lösl. in  $CCl_4$ ; l. lösl. in Aceton,  $C_6H_6$ ,  $C_5H_5N$  und in sied. Eisessig, aus dem der Körper umkristallisierbar ist. K. konz.  $H_2SO_4$  löst ihn mit roter Farbe.

*2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{24}H_{16}O_4$  (III).

I. 0,5 g 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (II) werden in 70 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g KOH in 10 ccm Alkohol einige Min. zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird bis auf 10 ccm abdestilliert, der Rückstand mit 250 ccm Wasser aufgenommen und durch Einleiten von  $CO_2$  gefällt. Aus wenig Alkohol erhält man hellgelbe Nadeln, die bei  $226^\circ$  schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

II. 0,25 g von II werden in 15 ccm 100%iger Ameisensäure 16 Stdn. gekocht. Man gießt in Wasser, saugt ab und kristallisiert wie oben um.

$C_{24}H_{16}O_4$ . Ber. C 78,26, H 4,34. Gef. C 77,98, H 4,62.

Kristalle auch aus Eisessig od. verd. Aceton; unlös. in Ligroin; zieml. lösl. in Ä.; l. lösl. in  $C_6H_6$ ,  $C_5H_5N$  u. Essigester sowie in verd. NaOH; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe.

*2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{28}H_{20}O_6$  (IV).

0,15 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt, wobei sich die erst gelbe Lösung entfärbt. Man fällt durch Eingießen in Wasser und kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig um. Die farblosen Stäbchen schmelzen bei  $201^\circ$ .

$C_{28}H_{20}O_6$ . Ber. C 74,31, H 4,46. Gef. C 74,57, H 4,84.

Kristallisierbar aus verd. Aceton u.  $C_5H_5N$ ; s. schwer lösl. in Ligroin, besser in Ä.; l. lösl. in  $C_6H_6$ ; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe.

*Dilakton der 2,3-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,4)*  $C_{28}H_{16}O_4$  (V).

A. Durch Erhitzen von festem 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (IV). 0,2 g von IV werden in einem Röhrchen im Luftbade erhitzt. Bei  $280^\circ$  (Thermometer im Luftbade) steigen aus der allmählich braun werdenden

Schmelze Gasblasen auf. Man beläßt sie durch 45 Min. bei 310°, kristallisiert den Körper aus Eisessig um und sublimiert ihn im Hochvak.; bei 260 bis 280° und 0,04 mm Hg gehen gelbe Kristalle über. Die aus viel Eisessig erhältlichen Blättchen zeigen beim Erhitzen über 310° allmählich Zersetzungserscheinungen, sintern bei ungefähr 340° stark, schmelzen aber erst bei 352° völlig zu einer dunkelroten Schmelze zusammen. Ausbeute 10 bis 15% d. Th.

B. *Aus III (od. IV), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.* 0,15 g von III (od. IV) werden mit 0,5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,15 g wasserfr. Natriumacetat in einem Röhrchen eingeschmolzen und durch 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Das mit Wasser gut ausgekochte Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert und im Hochvak. wie unter A sublimiert. Ausbeute an reinem Dilakton zirka 30% d. Th.

C. Geringe Mengen an Dilakton (V) erhielten wir auch, als wir 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVII) (siehe die Darstellung von XIX) oder 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (VI) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Bombe durch 2 Stdn. auf 220 bzw. 270° erhitzten.  $C_{28}H_{16}O_4$ . Ber. C 80,75, H 3,87. Gef. B. C 81,20, H 4,13; C. C 81,07, H 4,06.

Unlös. in Ligroin u. Ä.; wenig lösl. in Aceton, A., Essigester u.  $CHCl_3$ ; aus  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5NO_2$ , aus wenig  $C_5H_5N$  sowie aus sehr viel Eisessig kurze vierseitige Prismen mit pyramidal zugespitzten Enden, aus Essigsäureanhydrid oder Dimethylanilin in dicken Tafeln von rhombischem Umriss. K. konz.  $H_2SO_4$  löst leicht mit goldgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in tiefes Rotbraun übergeht. Unter der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark gelb.

*2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{26}H_{20}O_4$  (VI).

0,5 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (III) werden in 30 ccm siedendem Amylalkohol gelöst, mit 5 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat und mit 5 ccm einer 50%igen wäßr. KOH versetzt, wobei eine kräftige Reaktion stattfindet. Die Zugabe von Dimethylsulfat und von KOH wird solange fortgesetzt, als noch etwas Alkalilösliches (kenntlich an der Rotfärbung der wäßr. Schicht) vorhanden ist. Aus der Amylalkohol. Schicht fällt der Körper beim Abkühlen aus. Aus Alkohol erhält man farblose Stäbchen, die bei 214° schmelzen.

$C_{26}H_{20}O_4$ . Ber. C 78,78, H 5,05,  $OCH_3$  15,65. Gef. C 78,65, H 5,25,  $OCH_3$  15,12.

Fast unlös. in Ligroin u. Ä.; l. lösl. in  $C_6H_6$  u. Essigester; umkristallisierbar aus A., Eisessig, aus wenig  $C_5H_5N$  sowie aus verd. Aceton; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit orangegelber Farbe.

*Einwirkung von Hydroxylamin auf 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* (III).

0,3 g von III werden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 0,6 g Natriumacetat und 0,5 g  $NH_2OH \cdot HCl$  versetzt und in einem Bombenrohr durch 10 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird dann größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und mit 65 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Hierbei bleiben 0,065 g ungelöst (A), während das übrige in Lösung geht (B).

A. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man Mikrokristalle, die bei 238° unter Rotbraunfärbung und plötzlicher starker Gasentwicklung

Über 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2' : 1,2; 2'',3'' : 3,4-naphthalin). 733

schmelzen. Im Lichte der Analysenquarzlampe fluoreszieren die Kristalle violett.

$C_{24}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 79,53, H 3,90, N 7,74. Gef. C 79,24, H 4,00, N 8,01.

Dieser Körper ist offenkundig 3',3''-Diphenyl-(*diisoxazolo-4',5' : 1,2; 5'',4'' : 3,4-naphthalin*) (VII a) oder 5',5''-Diphenyl-(*diisoxazolo-4',3' : 1,2; 3'',4'' : 3,4-naphthalin*) (VII b).

B. Der in der alkohol. Lösung bleibende Anteil wird nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Alkohols mit Wasser gefällt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die Nadelbüschel schmelzen unter Rotbraunfärbung und starker Gasentwicklung bei 217°.

$C_{24}H_{20}N_4O_4$ . Ber. C 67,26, H 4,70, N 13,09. Gef. C 67,09, H 4,49, N 13,25.

Die vorliegende Substanz ist offenbar das *Tetroxim* des 2,3-Dioxo-1,4-dibenzoyl-naphthalin-tetrahydrids-(1,2,3,4) (VIII).

Büscheln gebogener Nadelchen aus verd. A. oder Aceton; f. unlösl. in  $C_6H_6$ ; lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe.

7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{38}H_{24}O_4$  (IX).

1 g des „Kondensationsproduktes“ (I) wird in einem Gemisch von 40 ccm reinstem Benzol und 30 ccm oxydationsbeständigem Eisessig heiß gelöst. In diese siedende, gelbe, violett fluoreszierende Lösung wird im Verlaufe von 1 Std. eine Lösung von 0,3 g  $CrO_3$  in 15 ccm Eisessig eintropfen gelassen. Man destilliert die Lösungsmittel bis auf 20 ccm ab. Beim Stehen über Nacht fallen gelbe Kristalle aus, die mit Eisessig gewaschen, getrocknet und aus der 100fachen Menge Alkohol oder der 50fachen Menge Eisessig umkristallisiert werden. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 212°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

$C_{38}H_{24}O_4$ . Ber. C 83,80, H 4,43. Gef. C 83,80, H 4,95.

Unlösl. in Ligroin u. Ä., etwas lösl. in Aceton, leicht lösl. in siedend. Essigsäureanhydrid,  $C_6H_6$  u.  $CCl_4$ ; Nadelchen aus wenig Essigester; allmählich lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe.

7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{31}H_{20}O_3$  (X).

0,8 g des vorigen Produktes (IX) werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g KOH in 20 ccm Alkohol durch 10 Min. verseift, wobei sich die Flüssigkeit tiefrot färbt. Man engt auf ungefähr 25 ccm ein und versetzt mit 250 ccm Wasser. Man fällt durch Einleiten von  $CO_2$ , filtriert, trocknet und kristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Die hellgelben Nadelchen schmelzen bei 222°. Der Körper läßt sich bei 0,1 mm Hg und 240° sublimieren.

$C_{31}H_{20}O_3$ . Ber. C 84,51, H 4,58. Gef. C 84,70, H 4,91.

Stäbchen auch aus Eisessig, aus wenig Amylalkohol,  $C_6H_5Cl$  od. Essigester; Nadeln aus verd.  $C_5H_5N$  od. Aceton; in 1%iger wäbr. NaOH nur spurenmäßig lösl.; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, die im Laufe von mehreren Min. in Rotbraun übergeht.

*Oxim* des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron  $C_{31}H_{21}O_3N$  (XI).

0,3 g von X werden in 30 ccm acetonfreiem Methylalkohol suspendiert, mit einer Lösung von 0,2 g  $NH_2OH \cdot HCl$  und 0,4 g Natriumacetat in 2 ccm

Wasser versetzt und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die grüngelbe Lösung wird nochmals mit einer Lösung von 0,1 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 0,2 g Natriumacetat in 1 ccm Wasser und mit 10 ccm Methylalkohol versetzt und wieder 12 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wird eingengt. Es fallen Nadelchen aus, die aus Alkohol, Amylalkohol od. aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch umkristallisierbar sind. Die nun farblosen Nadelchen schmelzen bei  $203^\circ$  unter Orangefärbung und starker Gasentwicklung.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ . Ber. C 81,74, H 4,65, N 3,08. Gef. C 82,07, H 4,69, N 3,18.

Unlös. in Ligroin, l. lösl. in Ä., Aceton, Essigester,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; l. lösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe.

*7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron*  $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (XII).

0,6 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (X) werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus 100 ccm Alkohol erhält man fast farblose Nadeln, die bei  $176^\circ$  schmelzen.

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Ber. C 82,14, H 4,59. Gef. C 82,44, H 5,09.

Kristallisierbar auch aus Amylalkohol sowie aus verd. Aceton u.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; l. lösl. in den niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin; allmählich lösl. mit rötlicher Farbe in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (XIII).

0,2 g 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (XII) werden in 50 ccm chromsäurebeständigem Eisessig gelöst und in der Siedehitze im Verlaufe von 15 Min. mit einer Lösung von 0,06 g  $\text{CrO}_3$  (berechnet für 2 Atome Sauerstoff auf ein Molekül Acetat und einen 10%igen Überschuß) in 20 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Man kocht noch kurze Zeit, destilliert 50 ccm Eisessig ab und gießt in 250 ccm Wasser. Die feinkristalline Fällung wird aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen Stäbchen schmelzen bei  $236^\circ$  unter leichter Zers. Bei  $260$  bis  $275^\circ$  färbt sich die Substanz dunkel und gibt Gas ab (Bildung eines Cumarinringes).

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Ber. C 77,04, H 4,28. Gef. C 77,40, H 4,28.

Spieße aus Amylalkohol, Stäbchen aus wenig Essigester und aus verd. Aceton oder  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; f. unlös. in Ligroin u. Ä.; s. l. lösl. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; l. lösl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe.

*4,4',5'-Triphenyl-5,6-benzo-(furan-3',2':7,8-cumarin)*  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (XIV).

A. *Durch Erhitzen von festem 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron* (XII). 0,25 g von XII werden in einem Luftbade 1 Std. auf  $260$  bis  $270^\circ$  erhitzt. Die Schmelze wird allmählich braun und gibt Gasbläschen ab. Man kristallisiert das Produkt aus Eisessig um und destilliert es bei 0,9 mm Hg und bei  $240^\circ$  als hellgelbes Öl über. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die bei  $250^\circ$  schmelzen (Ausbeute 62% d. Th.).

B. *Durch Erhitzen von XII mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat*. 0,2 g von XII, 0,6 g Essigsäureanhydrid und 0,2 g wasserfr. Natriumacetat werden in einem Einschlußrohr 2 Stdn. auf  $220^\circ$  erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und wie unter A angegeben gereinigt (Ausbeute etwas besser als unter A).

Über 4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2' : 1,2; 2'',3'' : 3,4-naphthalin). 735

$C_{33}H_{20}O_3$ . Ber. C 85,32, H 4,34. Gef. C 85,20, H 4,21.

F. unlösl. in Ligroin u. Ä.; Nadelbüschel aus Amylalkohol und Essigsäureanhydrid sowie aus verd. Aceton u.  $C_5H_5N$ ; l. lösl. in  $C_6H_6$  u. Essigester; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe; fluoresziert im Lichte der Analysenquarzlampe sehr stark gelbgrün.

*7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron*  $C_{32}H_{22}O_3$  (XV).

0,3 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (X) werden in 30 ccm Amylalkohol gelöst und solange in der Siedehitze mit kleinen Mengen von 50%iger wäßr. NaOH und Dimethylsulfat behandelt, bis die rote Färbung der wäßrigalkal. Schicht verschwunden ist. Im Verlaufe der Methylierung und beim Stehen scheiden sich weiße Nadeln ab, die mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkristallisiert werden. Sie sind blaßgelb, schmelzen bei  $258,5^\circ$  und lassen sich bei 1 mm Hg bei  $240^\circ$  sublimieren.

$C_{32}H_{22}O_3$ . Ber. C 84,56, H 4,87. Gef. C 84,13, H 5,04.

Unlösl. in Ligroin u. Ä.; flache Nadelchen aus Amylalkohol, Essigsäureanhydrid sowie aus verd.  $C_5H_5N$  od. Aceton; l. lösl. in  $C_6H_6$  u. Essigester; in k. konz.  $H_2SO_4$  l. lösl. mit roter Farbe, die bei längerem Stehen in Gelb mit intensiv grüner Fluoreszenz übergeht.

*2-Benzoyloxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{32}H_{22}O_5$  (XVI).

1,1 g 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (XV) werden in 250 ccm oxydationsbeständigen Eisessigs heiß gelöst und im Laufe 1 Std. tropfenweise mit einer Lösung von 0,35 g  $CrO_3$  in 50 ccm Eisessig versetzt. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$ stünd. Sieden wird der Eisessig bis auf 20 ccm abdestilliert. Man fällt mit Wasser, filtriert und wäscht gut. Aus 50 ccm Eisessig erhält man schwach gelbe Nadelchen, die bei  $204^\circ$  schmelzen. Ausbeute 75 bis 80% d. Th. Die Substanz läßt sich bei 1 mm Hg und  $220^\circ$  unzers. sublimieren.

$C_{32}H_{22}O_5$ . Ber. C 78,98, H 4,56. Gef. C 79,19, H 4,63.

Unlösl. in Ligroin u. Ä.; s. l. lösl. in  $C_6H_6$ ; Nadeln aus A. od. Amylalkohol sowie aus verd.  $C_5H_5N$  u. Aceton; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit gelbroter Farbe.

*2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{25}H_{18}O_4$  (XVII).

0,5 g 2-Benzoyloxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVI) werden in 150 ccm Alkohol heiß gelöst. Auf Zusatz einer Lösung von 0,5 g KOH in 25 ccm Alkohol wird die erst farblose Lösung orange. Nach 10minut. Kochen wird der Alkohol bis auf 30 ccm abdestilliert. Der Rückstand wird mit 250 ccm Wasser versetzt und durch Einleiten von  $CO_2$  gefällt. Aus wenig Alkohol erhält man fast farblose Nadelchen vom Schmp.  $167^\circ$ . Der Körper läßt sich bei 1 mm Hg und  $180^\circ$  unzers. destillieren.

$C_{25}H_{18}O_4$ . Ber. C 78,50, H 4,74,  $OCH_3$  8,12. Gef. C 78,41, H 4,72,  $OCH_3$  8,19.

L. lösl. in den gebräuchl. org. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin; l. lösl. in 1%iger wäßr. NaOH mit gelber Farbe. Mit etwas  $FeCl_3$  wird die alkohol. Lösung des Körpers grünlichbraun.

*2-Acetoxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin*  $C_{27}H_{20}O_5$  (XVIII).

0,3 g 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVII) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 2 Stdn.

gekocht. Die aus Eisessig erhältlichen farblosen Nadelchen schmelzen bei  $161^{\circ}$ . Bei 1 mm Hg und  $230^{\circ}$  destilliert der Körper als farbloses Öl.

$C_{27}H_{20}O_5$ . Ber. C 76,38, H 4,75. Gef. C 76,55, H 4,86.

Kristallisierbar auch aus Ligroin od. Amylalkohol sowie aus verd. A.; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe.

*8-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-5,6-benzo-cumarin*  $C_{27}H_{18}O_4$  (XIX).

0,15 g 2-Acetoxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVIII) werden mit 0,15 g wasserfr. Natriumacetat und 0,5 ccm Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 2 Stdn. auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Das braune Produkt wird erst mit Wasser gut gewaschen und dann 3mal mit Alkohol ausgekocht. [Der in Alkohol unlösliche Anteil erweist sich als das Dilakton der 2,3-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,4) (V), siehe dort.] Die alkohol. Filtrate werden eingengt und über Nacht stehengelassen. Der braungelbe mikrokristalline Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert und bei 1 mm Hg und  $220^{\circ}$  als gelbes Öl destilliert. Die gelben Täfelchen schmelzen bei  $222^{\circ}$ .

$C_{27}H_{18}O_4$ . Ber. C 79,79, H 4,46. Gef. C 79,78, H 4,36.

Fast unlösl. in Ligroin u. Ä.; Täfelchen von rhombischem Umriss aus A., Amylalkohol, Eisessig und besonders schön aus Essigsäureanhydrid sowie aus verd. Aceton u.  $C_5H_5N$ ; l. lösl. in k. konz.  $H_2SO_4$  mit oranger Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper sehr stark hellblau.

Die Mikroanalysen hat größtenteils Herr Priv.-Doz. Dr. E. Wiesenberger durchgeführt.