

96. K. Fries und H. Leue: Über die Autoxydation des
2-Aceto-1-naphthols in alkalischer Lösung.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

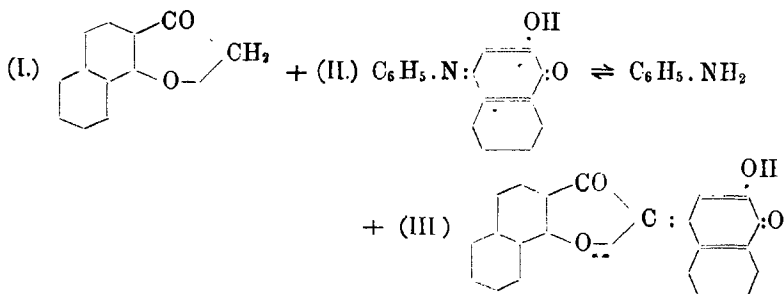
(Eingegangen am 4. Februar 1922.)

Lösungen des 2-Aceto-1-naphthols (XIII.) in Natron- oder Kalilauge, die auf 1 Mol der Acetoverbindung mehr als 1 Mol der Base enthalten, sind gegen Luft, auch beim Erhitzen, unempfindlich. Vermeidet man aber den Überschuß der Base, dann färben sich die Lösungen allmählich dunkel, indem die Luft eine Oxydation bewirkt, die mit reinem Sauerstoff bei Wasserbad-Temperatur in wenigen Minuten beendet ist. Es lassen sich zwei Oxydationsprodukte nachweisen: Essigsäure und eine in schönen, roten Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$, die in Form ihres schwer löslichen, schwarzen Natriumsalzes zur Abscheidung kommt. Der Vorgang wird summarisch durch die Gleichung:



wiedergegeben.

Das eingehende Studium der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ veranlaßte uns, die Konstitutionsformel III für sie in Frage zu ziehen. Es gelang uns dann auch, die Richtigkeit dieser Annahme durch eine Synthese der fraglichen Verbindung zu beweisen; neben Anilin entsteht sie bei der Kondensation von 6.7-Benzo-cumaron (I.) mit Anilido- β -naphthochinon, das als 2-Oxy-1.4-naphthochinon-anil-4 (II.) in Reaktion tritt. Der Vorgang kann sich nur im Sinne des folgenden Schemas abspielen:



Er ist umkehrbar; beim Kochen einer Anilin-Lösung der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ erhält man, neben dem nicht näher untersuchten Einwirkungsprodukt von Anilin auf 6.7-Benzo-cumaron, das Anilido- β -naphthochinon.

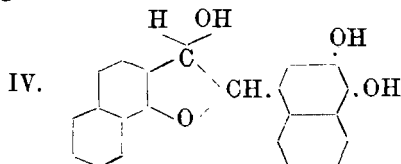
Dieses Ergebnis der Spaltung durch Anilin, das wir zeitlich vor der Synthese gewonnen hatten, gab zu dieser den Anlaß. Früher unternommene Versuche, 6.7-Benzo-cumaranon (I.) mit 2-Oxy-1.4-naphthochinon zu kondensieren, waren nicht geglückt.

Bei den systematischen Versuchen zur Aufklärung der Konstitution des roten Oxydationsproduktes sind eine Reihe von Abkömmlingen desselben gewonnen worden, so zunächst der Monomethyläther (V.), ein Mono-acetat und ein Mono-carbäthoxy-Derivat, alles Verbindungen, die das Vorhandensein der phenolischen Hydroxylgruppe erkennen lassen.

Auf die Anwesenheit einer chinoiden Gruppierung wies das Ergebnis der Reduktion hin, die leicht erfolgt. Das Reaktionsprodukt verhält sich wie ein Hydrochinon; schon durch den Luftsauerstoff wird es in die ursprüngliche rote Verbindung zurückverwandelt, besonders rasch in alkalischer Lösung.

Die empirische Formel des Reduktionsproduktes wurde als $C_{22}H_{16}O_4$ ermittelt; durch die Bildung eines Triacetats gibt es sich als eine Trioxy-Verbindung zu erkennen. Es sind also durch Addition von 4 Wasserstoff-Atomen an die Monooxy-Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ zwei neue Hydroxylgruppen entstanden. Wir konnten seinerzeit daraus das Vorhandensein zweier Carbonylgruppen in dem roten Oxydationsprodukt folgern.

Nachdem jetzt dessen Konstitution bestimmt ist, kann die seines Reduktionsproduktes nicht zweifelhaft sein; sie wird durch folgende Formel wiedergegeben:

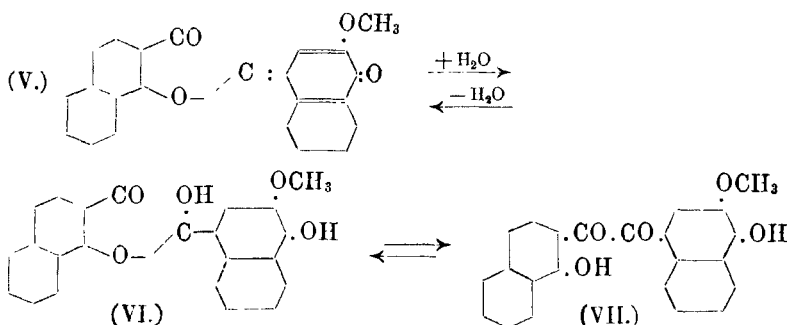


Daß die Trioxy-Verbindung spielend leicht 4 Wasserstoff-Atome hergibt, ist ebenso auffällig wie die Tatsache, daß das Oxydationsprodukt III. umgekehrt die gleiche Zahl von Wasserstoff-Atomen so leicht wieder aufnimmt. Man sollte erwarten, daß es in beiden Fällen möglich sei, die Zwischenstufe $C_{22}H_{14}O_4$ festzuhalten. Leicht ist das sicher nicht der Fall; uns wollte es nicht gelingen. Verständlich wird der Verlauf der Reduktion, wenn man bedenkt, daß in der Verbindung III. ein ungesättigtes System mit zwei fortlaufenden Konjugationen $O:C:C:C:C:C:C:O$ vorkommt. Die Neigung zu seiner Rückbildung aus dem primären Reduktionsprodukt muß sehr groß sein.

Eine eigenartige Umwandlung erleidet der Methyläther (V.) der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ unter dem Einfluß von Alkalien; sie führt

zu einem gelben, um 1 Mol. Wasser reicheren Reaktionsprodukt, das — wie die Bildung eines gut krystallisierenden Calciumsalzes $C_{23}H_{14}O_3Ca$ zeigt — sich wie eine zweibasische Säure verhält. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und unter dem Einfluß starker Säuren geht es in den roten Methyläther zurück.

Gegenüber *o*-Phenylendiamin verhält sich die gelbe Verbindung wie ein *o*-Diketon, sie bildet damit ein Chinoxalin-Derivat. Die Konstitutionsformel VII. erklärt ihr Verhalten aufs beste und läßt für ihre Entstehung aus dem Methyläther V. eine einfache Erklärung zu. Als Abkömmling eines Chinon-methids (Methylen-chinons) lagert der Äther, wie es diese chinoiden Verbindungen häufig sehr leicht tun, 1 Mol. Wasser an, wodurch das Carbinol VI. entsteht. Dessen Verhältnis zu dem aus ihm durch Öffnung des Furfuran-Ringes hervorgehenden Diketon VII. wird das gleiche sein, wie das vieler Derivate des 2-Oxy-tetrahydrofurfurans zu γ -Oxy-aldehyden oder γ -Oxy-ketonen:



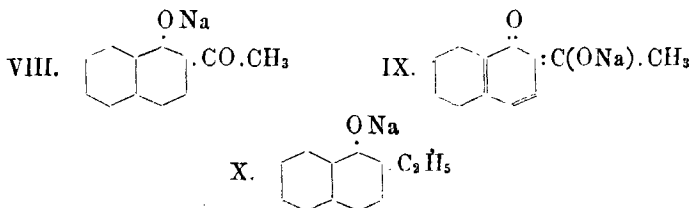
Für die Ermittlung der empirischen Formel des roten Autoxydationsproduktes war die Gewinnung der gelben Diketoverbindung von Nutzen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind, im Gegensatz zu denen der übrigen hier beschriebenen Verbindungen, derart, daß sich Molekulargewichts-Bestimmungen ausführen ließen, die mittelbar zur Kenntnis der Molekulargröße des fraglichen Stoffes führten.

Über den Verlauf, den die Reaktion nimmt, wenn aus dem 2-Aceto-1-naphthol durch Luft-Sauerstoff die Verbindung $C_{23}H_{12}O_4$ und Essigsäure entstehen, läßt sich etwas Bestimmtes bisher nicht sagen. Es ist nicht gelungen, Zwischenprodukte festzuhalten. Daß als solches das 2-Oxy-1.4-naphthochinon auftritt, ist aber wahrscheinlich.

Die merkwürdige Beobachtung, daß schon ein kleiner Überschub an Alkalien die Autoxydation völlig verhindert, kann ihren Grund nur in dem Bestehen zweier Arten von Salzen des 2-Aceto-1-

naphthols haben, von denen eben nur die bei kleiner Hydroxylation-Konzentration vorherrschende autoxydabel ist.

Nach Hantzsch¹⁾ hat man die aus 2-Aceto-1-naphthol entstehenden gelben Salze chinoid zu formulieren (IX.). Die Neigung, der Autoxydation anheimzufallen, wird sehr wahrscheinlich den wahren, zweifellos auch bestehenden Salzen (VIII.) zukommen, denn sie teilen die Eigenschaft mit den ihnen strukturell gleichen Salzen des 2-Äthyl-1-naphthols (X.); bei diesen tritt sie aber noch stärker hervor.

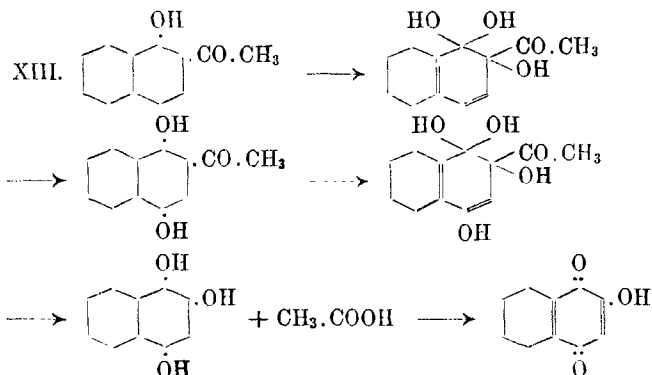


Nun wissen wir über den Verlauf der Autoxydation bei dem 2-Äthyl-1-naphthol bisher noch nichts Näheres²⁾.

Aber vom 1-Methyl-2-naphthol (XI.) ist bekannt, daß es durch Autoxydation in das Methyl-naphthochinon (XII.) übergeht³⁾.



Nimmt man an, beim Aceto-naphthol gehe die Oxydation zunächst einen ähnlichen Weg, dann kann man es verstehen, daß der Fortgang der Reaktion zur Bildung von Essigsäure und 2-Oxy-1,4-naphthochinon führt:

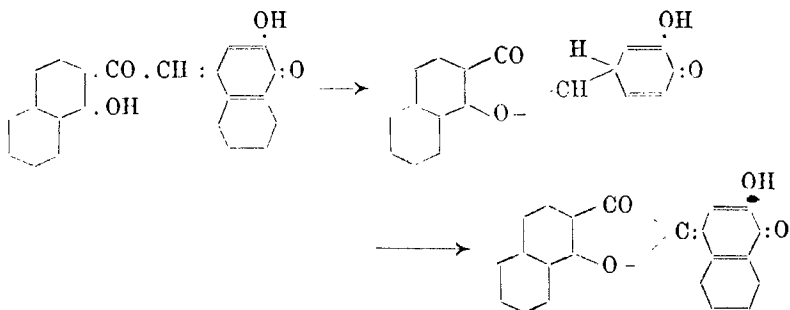


¹⁾ B. 39, 3096 [1906].

²⁾ Mit Versuchen darüber ist im hiesigen Institut Hr. Riehl beschäftigt.

³⁾ B. 47, 1193 [1914].

Zur Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ wird man schließlich über ein Kondensationsprodukt aus unverändertem Aceto-naphthol mit dem 2-Oxy-1.4-naphthochinon gelangen, so oder ähnlich wie es das folgende Schema zeigt:



Dieser Erklärung steht aber die Tatsache entgegen, daß es vorläufig noch nicht glücken wollte, 2-Oxy-1.4-naphthochinon mit 2-Aceto-1-naphthol zur Kondensation zu bringen.

Wir hoffen, daß erneute dahin zielende Versuche und auch in Gang befindliche Untersuchungen über die Autoxydation des 1-Aceto-2-naphthols, die unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie beim 2-Aceto-1-naphthol vor sich geht und zu Essigsäure und einem Isomeren der hier beschriebenen Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ führt, uns allmählich Klarheit über den Verlauf der merkwürdigen Reaktion bringen.

o-Oxy-acetophenon ist unter den gleichen Bedingungen, die bei den Aceto-naphtholen die Autoxydation begünstigen, gegen Sauerstoff ganz beständig. Das ist aber nicht weiter merkwürdig, denn die Homologen des Phenols sind gegen Sauerstoff ebenfalls weit widerstandsfähiger, als es die Homologen der Naphthole in alkalischer Lösung sind. Für diese ist die Luftempfindlichkeit eine besonders hervorzuhebende Eigenschaft.

Beschreibung der Versuche.

Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ (III).

Eine Lösung von 93 g 2-Aceto-1-naphthol in 200 ccm Alkohol wird mit 250 ccm Natronlauge versetzt, die 20 g Natriumhydroxyd enthält. Dann erhitzt man zum Sieden und leitet von Kohlendioxyd befreite Luft oder besser Sauerstoff durch die Lösung, die sich sofort blauschwarz färbt. Bei Anwendung von Sauerstoff ist nach 20 Min. ein dicker Brei schwarzer Nadelchen entstanden. Der noch warme Krystallbrei wird abgesaugt, und die Krystalle werden nochmals mit verd. Natronlauge ausgewaschen. In den schwarzen Krystallen liegt ein Natriumsalz vor, aus dem man mit Salzsäure die

rote freie Verbindung erhält. Zur Reinigung wird diese mehrmals mit Alkohol ausgekocht und dann aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln. Schmp. 306°. Die Ausbeute schwankt zwischen 15 und 18 g. In Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, noch weniger in Benzol und Benzin, etwas besser in Eisessig.

0.1653 g Sbst.: 0.4701 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 0.5960 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

C₂₂H₁₂O₄. Ber. C 77.59, H 3.56.
Gef. » 77.59, 77.40, » 3.52, 3.60.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violetter Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Mit Alkalilauge entstehen schwarze Salze, die in Wasser kaum, in Alkohol etwas leichter löslich sind. Die Lösung ist blau gefärbt.

Aus der ursprünglichen, alkoholisch-alkalischen Mutterlauge des Reaktionsproduktes und aus den alkoholischen Auszügen der rohen, roten, freien Verbindung lassen sich erhebliche Mengen unveränderten 2-Aceto-1-naphthols herausarbeiten. Der Gedanke lag darum nahe, durch nachträglichen, nochmaligen Zusatz von Natronlauge und darauffolgende Oxydation mit Sauerstoff die Ausbeute an dem schwarzen Natriumsalz zu verbessern. In Wahrheit brachte das aber keinen Nutzen.

Schon beim Ansäuern der heißen alkoholisch-alkalischen Mutterlauge macht sich der Geruch von Essigester deutlich bemerkbar. Sicher erhält man den Ester, wenn die eingedampfte Lauge mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht wird. Hieraus folgt, daß bei einem Teil der Acetoverbindung unter dem Einfluß des Sauerstoffs, das Acetyl als Essigsäure abgespalten wird.

Nimmt man bei dem oben beschriebenen Ansatz auf 1 Mol des Aceto-naphthols mehr als 1 Mol Natriumhydroxyd, dann geht die Oxydation viel langsamer vor sich, um schließlich, von 2 Mol ab, ganz auszubleiben.

Das bei der Oxydation unmittelbar entstehende schwarze Natriumsalz liefert beim Ansäuern nicht die reine rote Verbindung C₂₂H₁₂O₄, sondern ein Gemisch dieser mit Aceto-naphthol. Wir halten es für möglich, daß in dem Oxydationsprodukt das Salz eines chinhydron-artigen Gebildes vorliegt. Das Verhältnis, in dem die Menge der chinoiden Verbindung zu der des Aceto-naphthols steht, ist aber kein einfaches, auch wechselt es mit den einzelnen Darstellungen. Aus 0.45 g Na-Salz wurden z. B. 0.3 g der roten Verbindung und 0.1 g Aceto-naphthol gewonnen.

Natriumsalz: Das reine Natriumsalz C₂₂H₁₁O₄Na gewinnt man durch Verreiben des roten Oxydationsproduktes mit 10-proz. Natronlauge. Das schwarze, krystalline Salz wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser, in dem es sich kaum löst, ausgewaschen und dann mit

wenig Alkohol gedeckt. In heißem Alkohol löst es sich mäßig mit blauschwarzer Farbe. Zur Analyse wurde es bei 100° über Ätzkali getrocknet.

0.1673 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.0278 g Na₂SO₄.

C₂₂H₁₁O₄Na. Ber. C 72.80, H 3.06, Na 6.35.

Gef. » 73.07, » 3.44, » 5.77.

Acetylverbindung: Sie wird am besten mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Weiche, glänzende Nadelchen von orangegelber Farbe. Schmp. 284°. In Eisessig, Alkohol und in Benzol ziemlich leicht löslich, schwer in Benzin.

0.1474 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₂₄H₁₄O₅. Ber. C 75.38, H 3.69.

Gef. » 75.53, » 3.92.

Es liegt also ein Monoacetat vor. Durch Alkalien und Säuren wird dieses leicht verseift.

Carbäthoxyverbindung: Das rote Oxydationsprodukt wird mit Natronlauge angerieben und das dabei entstehende schwarze Salz so lange mit Chlorkohlensäure-ester geschüttelt, bis sich in der stets alkalisch gehaltenen Flüssigkeit keine schwarzen Krystalle mehr befinden. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Eisessig in orangefarbenen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 239°. In Eisessig und Alkohol mäßig löslich, etwas besser in Benzol, schwer in Benzin.

0.1536 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₂₅H₁₆O₆. Ber. C 72.80, H 3.91.

Gef. » 72.76, » 3.97.

Aus der bläulich dunkelrot gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure wird die Verbindung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Methyläther (V.): Die Methylierung geht schwer von statten. 4 g der roten Verbindung werden in 100 ccm 2-n-Natronlauge verteilt und 36 Stdn. mit Dimethylsulfat geschüttelt, das allmählich zugefügt wird.

Das rohe Methylierungsprodukt wird zunächst mit 50 ccm Eisessig kurze Zeit ausgekocht und so von leicht löslichen Nebenprodukten befreit. Dann wird aus Eisessig, in dem der Methyläther, im Gegensatz zur freien Oxyverbindung, mäßig löslich ist, umkrystallisiert. Nur durch häufiges Umkrystallisieren erhält man die Verbindung rein.

Bequemer gelingt das folgendermaßen: 2 g rohes Methylierungsprodukt werden mit 25 ccm Alkohol angerührt und durch Erwärmen

mit 200 ccm 10-proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Die aus dieser Lösung mit Essigsäure fällbare gelbe Verbindung, die weiter unten beschrieben ist, wird aus Eisessig umkrystallisiert und dann in 15 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure gelöst, wobei die Rückverwandlung in den Methyläther erfolgt. Nach 12 Stdn. fällt man diesen mit Wasser aus und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Rote, feine Nadeln, die beim Absaugen zu einem Filz zusammenfallen. Schmp. 264°. In Benzol und in Alkohol schwer löslich, sehr schwer in Benzin.

0.1467 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₄. Ber. C 77.95, H 3.98.

Gef. » 77.80, » 4.17.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Methyläther mit violetter Farbe.

Verbindung C₂₂H₁₆O₄ (IV.).

Die reine Verbindung C₂₂H₁₂O₄ wird mit 10 Tln. einer kalt gesättigten Zinnchlorür-Eisessig-Lösung zum Sieden erhitzt und eine Minute gekocht. Aus der dunkel gefärbten, filtrierten Lösung wird das Reduktionsprodukt durch verd. Salzsäure gefällt. Nachdem man es gründlich mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen hat, trocknet man es bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum und krystallisiert es hierauf aus Benzol um. Gelbliche Blättchen, Schmp. 195°. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0.1593 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₄. Ber. C 76.72, H 4.69.

Gef. » 76.68, » 4.81.

Die zuerst gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt bald in braun um. Wasser fällt daraus eine braune, harzige Masse.

In Natronlauge ist das Reduktionsprodukt löslich. Aus der anfangs gelben Lösung scheidet sich nach kurzem Stehen an der Luft das schwarze Natriumsalz der Verbindung C₂₂H₁₂O₄ aus. Diese selbst entsteht, wenn man das Reduktionsprodukt mehrere Wochen an der Luft liegen läßt, oder wenn man es in Eisessig-Lösung mit Ferrichlorid oxydiert.

Triacetylverbindung: Sie entsteht aus dem Reduktionsprodukt mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat und läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Weiße Blättchen, Schmp. 212°. In Alkohol mäßig löslich, schwer in Benzol und in Benzin.

0.1481 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₇. Ber. C 71.47, H 4.72.

Gef. » 71.29, » 4.79.

Beim Erwärmen mit Alkali tritt Verseifung und darauf bald Oxydation zur Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ ein.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_5$ (VII.).

Der oben beschriebene Methyläther (V.) vom Schmp. 264° wird in 25 Tln. Alkohol aufgeschlämmt und mit 100 Tln. einer 10-proz. Natronlauge 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der filtrierten, gelben Lösung wird durch Essigsäure das gelbe Reaktionsprodukt gefällt, das sich aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Gelbe Nadeln, Schmp. 186° . In Benzin schwer löslich, leichter in Benzol. Wird von Sodalösungen leicht aufgenommen.

0.1580 g Sbst.: 0.4271 g CO_2 , 0.0615 g H_2O . — 0.1586 g Sbst.: 0.4279 g CO_2 , 0.0622 g H_2O .

$C_{23}H_{16}O_5$. Ber. C 74.18, H 4.33.
Gef. » 73.62, 73.58, » 4.35, 4.39.

0.1870 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 12.08 g Benzol um 0.1050° .

$C_{23}H_{16}O_5$. Ber. Mol.-Gew. 372.12. Gef. Mol.-Gew. 393.6.

Aus der violetten Lösung der gelben Verbindung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz der rote Methyläther aus. Auch beim Erhitzen für sich auf 200° tritt unter H_2O -Abspaltung die Rückbildung des Methyläthers ein. Die gleiche Umwandlung erfolgt, wenn man in die alkoholische Lösung Chlorwasserstoff einleitet, oder wenn man versucht, mit Essigsäure-chlorid oder -anhydrid eine Acetylierung zu bewirken.

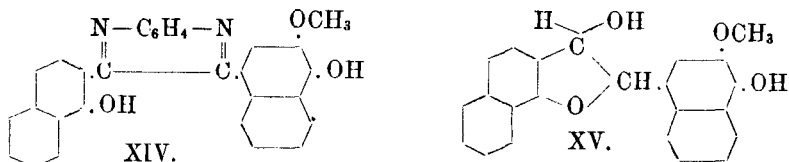
Versuche zur Methylierung des gelben Reaktionsproduktes mittels Dimethylsulfats waren ohne Erfolg.

Calciumsalz $C_{23}H_{14}O_5Ca$: Versetzt man eine Lösung der gelben Verbindung in kohlen säure-freiem Ammoniak mit einer Calciumchlorid-Lösung, dann entsteht ein orange gelber, voluminöser Niederschlag, der sich beim Erwärmen zunächst zu Klümpchen ballt, die aber bald in kleine, hellgelbe Krystallnadeln zerfallen. Sie werden abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator bei 70° getrocknet.

0.1293 g Sbst.: 0.3171 g CO_2 , 0.0445 g H_2O . — 0.2122 g Sbst.: 0.0683 g $CaSO_4$.

$C_{23}H_{14}O_5Ca$. Ber. C 67.32, H 3.46, Ca 9.48.
Gef. » 66.91, » 3.85, » 9.47.

Aus dem Calciumsalz wird beim Ansäuern die gelbe Verbindung vom Schmp. 186° zurückgebildet.

Verbindung $C_{29}H_{20}O_3N_2$ (XIV.).

Wird die vorher beschriebene Verbindung (VII.) mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig-Lösung kurze Zeit gekocht, dann entsteht das oben formulierte Chinoxalin-Derivat. Es krystallisiert beim Erkalten in schönen, roten, prismatischen Kryställchen aus, die gepulvert orangefarbt gefärbt sind. Bei 270° beginnt es zu sintern und schmilzt unter Zersetzung über 300°. Es läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. In Natronlauge mit roter Farbe löslich; beim Ansäuern fällt die ursprüngliche Verbindung wieder aus.

0.0833 g Sbst.: 4.8 ccm N (19.5°, 734 mm).

$C_{29}H_{20}O_3N_2$. Ber. N 6.32. Gef. N 6.49.

Die Krystalle färben sich in Berührung mit konz. Schwefelsäure dunkelgrün.

Verbindung $C_{23}H_{18}O_4$ (XV.).

Diese Verbindung entsteht sowohl durch Reduktion der gelben Verbindung (VII.) als auch des roten Methyläthers (V.). Unter dem Einfluß der Salzsäure wird (VII.) zunächst in (V.) verwandelt.

1 g der Verbindung (V.) oder (VII.) wird durch Erwärmen mit 10 Tln. Zinnchlorür-Eisessig in Lösung gebracht. Hierauf läßt man erkalten und fällt das weiße Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure aus.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es gereinigt. Nadelchen, Schmp. 198°. In Eisessig leicht löslich, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, die aber bald in ein schmutziges Braun übergeht.

0.1603 g Sbst.: 0.4526 g CO_2 , 0.0750 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O_4$. Ber. C 77.03, H 5.08.

Gef. » 77.03, » 5.24.

Das Reduktionsprodukt wird durch Eisenchlorid zu dem roten Methyläther (V.) zurückoxydiert.

Diacetylverbindung: Wird mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus Alkohol: Kryställchen vom Schmp. 185°.

0.0928 g Sbst.: 0.2477 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .

$C_{27}H_{22}O_6$. Ber. C 73.28, H 5.01.

Gef. » 72.85, » 5.41.

Einwirkung von Anilin auf die Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ (III).

Bildung von Anilido- β -naphthochinon.

1 g der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ (III) wird mit 5 ccm Anilin 2 Min. gekocht und die Lösung dann mit 20 ccm Alkohol versetzt. Nach 2 Tagen filtriert man die ausgeschiedenen Krystalle ab. Sie bestehen zum größten Teil aus Anilido- β -naphthochinon vom Schmp. 245° , das man rein erhält, indem man das Rohprodukt mit Natronlauge auszieht, von Ungelöstem abfiltriert, mit Säure wieder ausfällt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Aus der Mutterlauge wird durch verd. Salzsäure ein Gemisch von Stoffen gefällt, aus dem noch unveränderte Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ und etwas Anilido- β -naphthochinon herausgeholt werden kann. Daneben ist ein amorphes Reaktionsprodukt entstanden, das in seinen Eigenschaften dem aus 6.7-Benzo-cumaranon und Anilin erhaltenen gleicht.

Läßt man Anilin längere Zeit auf die Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ einwirken, dann findet man in dem Reaktionsgemisch auch das 2-Anilido-1.4-naphthochinon-anil.

Synthese der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ (III.) aus 6.7-Benzo-cumaranon (I.) und Anilido- β -naphthochinon (II.).

Die gesättigten Eisessig-Lösungen von 1 Tl. 6.7-Benzo-cumaranon (I.) und 1 Tl. Anilido- β -naphthochinon werden gemischt und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Es scheiden sich Krystalle aus, die man aus der heißen Lösung abfiltriert. Sie werden nochmals mit wenig Eisessig ausgekocht und dann zweimal aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln, die bei 306° schmelzen, und die mit der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ (III.) identisch sind.