

# Über die Kondensation von Benzoin und Thymol

(2. Mitteilung)

Über die Konstitutionsaufklärung der Nitrierungsprodukte von 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron

Von

O. DISCHENDORFER und A. VERDINO

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben und aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Graz

(Eingegangen am 16. 4. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

Das durch Kondensation von Benzoin und Thymol von JAPP und MELDRUM<sup>1</sup> erstmals dargestellte und von O. DISCHENDORFER und A. VERDINO<sup>2</sup> genauer untersuchte 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron („Cymodiphenylfurfuran“ nach JAPP) gibt bei seiner Nitrierung in Eisessig drei Produkte:

- A) Einen kristallisierten Körper vom Schmp. 151°,
- B) ein Gemisch, das nicht in seine Komponenten zerlegt wurde,
- C) einen kristallisierten Körper vom Schmp. 160°.

A) Die auf Wasserzusatz zuerst aus dem Nitriergemische in leuchtend gelben Blättern ausfallende Substanz vom Schmp. 151° hat die Bruttוזusammensetzung  $C_{24}H_{21}NO_3$  (Formel I) und ist daher ein Mononitroderivat des „Cymodiphenylfurfurans“. Um die Eintrittsstelle der Nitrogruppe festzustellen, wurde sie mit Chromsäureanhydrid oxydiert. Man erhält ein Benzoat eines Mononitro-2-benzoyl-thymols  $C_{24}H_{21}NO_5$  (II), das in farblosen Täfelchen vom Schmp. 110° kristallisiert und bei seiner Verseifung ein in gelben Nadelchen kristallisierendes Nitro-2-benzoyl-thymol  $C_{17}H_{17}NO_4$  (III) vom Schmp. 130—131° liefert. Daß in diesem Nitro-2-benzoyl-thymole die Nitrogruppe nicht in der Benzoylgruppe, sondern im Thymolkerne steht, kann leicht durch Oxydation mit alkalischer Kalium-

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London 75 (1899) 1035.

<sup>2</sup> 1. Mitteilung, Mh. Chem. 68 (1936) 10 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 230.

permanganatlösung nachgewiesen werden. Sie führt nur zu Benzoesäure, nicht zu einer nitrierten Benzoesäure, also hat sich die Nitrogruppe im oxydativ zerstörten Thymolkerne befunden. Um zu entscheiden, in welcher der beiden in Frage kommenden Stellungen 4 und 5 des Thymolkernelns die Nitrogruppe steht, nitrierten wir das von O. DISCHENDORFER und A. VERDINO (l. c.) durch die Oxydation von 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron und die Verseifung des entstehenden Benzoates dargestellte 2-Benzoyl-thymol (IV) mit etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig und erhielten so ein 4-Nitro-2-benzoyl-thymol  $C_{17}H_{17}NO_4$  (V) vom Schmp. 124—125°. Die Nitrogruppe auch dieses Körpers steht im Thymolkerne, denn die Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung liefert nur Benzoesäure. Daß diese Nitrierung des 2-Benzoyl-thymols in 4-, aber nicht in 5-Stellung vor sich geht, ist ohneweiters als durch alle bekannten Analogien bewiesen anzunehmen. Denn einerseits dirigiert die Hydroxylgruppe nach der *p*-Stellung, also nach der Stellung 4 des Thymols, andererseits lenkt die Benzoylgruppe nach der *m-w*-Stellung, also wieder nach der 4-Stellung des Thymols. Dieses 4-Nitro-2-benzoyl-thymol ist aber nicht identisch mit dem durch Abbau des nitrierten 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumarons erhaltenen Nitro-2-benzoyl-thymol. So bleibt für letzteres nur die Struktur eines 5-Nitro-2-benzoyl-thymols (III) über. Das „*Cymodiphenylfurfuran*“ war also in der 6-Stellung des Cumarons nitriert worden, sein Oxydationsprodukt ist das Benzoat des 5-Nitro-2-benzoyl-thymols. Das stimmt mit den Erfahrungen überein, die jüngst N. M. CULLINANE und H. J. H. PADFIELD<sup>3</sup> an dem ähnlich gebauten Diphenyloxyd gemacht haben. Sie fanden, daß dieses bei der Nitrierung in 2 (=7)-Stellung substituiert wird, also ebenfalls in *m*-Stellung zum Äthersauerstoffatom.

B) Aus den bei der Reinigung des 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumarons anfallenden Eisessig-Mutterlaugen fallen beim Versetzen mit Wasser zunächst intensiv gelb gefärbte Massen (ungefähr 30 % der Theorie) aus, die auch bei wiederholten Kristallisationsversuchen keine einwandfreien Produkte mit scharfen Schmelzpunkten gaben. Die Oxydation dieser Fraktion mit Chromsäureanhydrid führte auch hier — wenn auch nicht ganz so glatt — zum Benzoate des 5-Nitro-2-benzoyl-thymols, das sich zum 5-Nitro-2-benzoyl-thymol verseifen ließ. Es handelt

<sup>3</sup> J. chem. Soc. London (1935) 1131; C. 1935 II 3100.

sich also hier um vorwiegend in 6-Stellung des Cumaronring-systems nitrierte Anteile.

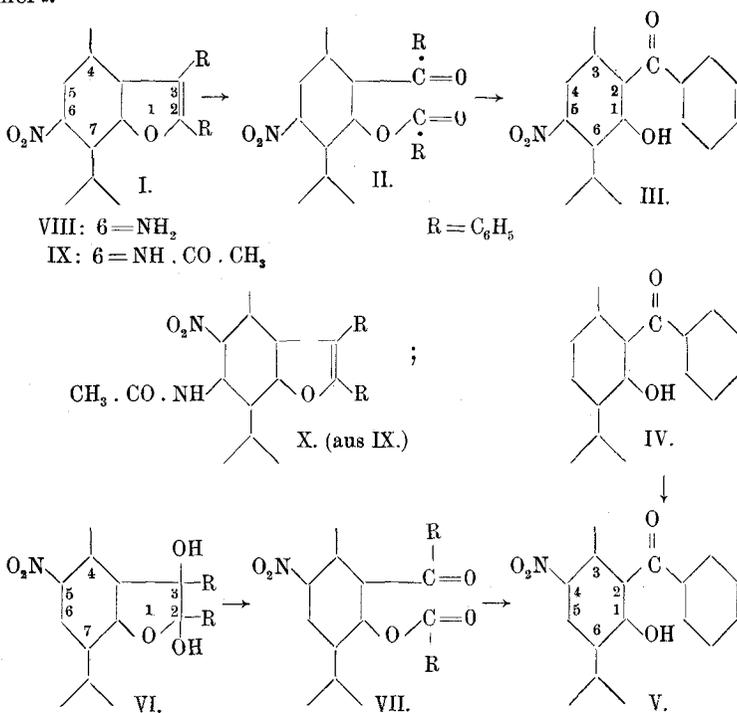
C) Auf weiteren starken Zusatz von Wasser zu den bereits ziemlich verdünnten essigsäuren Mutterlaugen fallen schließlich nach längerem Stehen schwach gelbliche, feinkristallinische Flocken aus. Durch Umkristallisieren erhält man farblose Nadelchen (VI) vom Schmp.  $160^{\circ}$ , deren Analyse zur Formel  $C_{24}H_{23}NO_5$  führt. Sie enthalten also um zwei Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome mehr als das Mononitrocymodiphenylfurfuran. Der oxydative Abbau dieser Substanz mittels Chromsäureanhydrids führt zu einem Benzoat eines Nitro-2-benzoylthymols  $C_{24}H_{21}NO_5$  (VII) vom Schmp.  $145^{\circ}$ , das bei seiner Verseifung ein Nitro-2-benzoylthymol gibt. Letzteres erweist sich aber durch seinen Schmp. und seine Eigenschaften sowie seinen Mischschmelzpunkt als identisch mit dem durch die Nitrierung des 2-Benzoylthymols entstehenden 4-Nitro-2-benzoylthymol. Dadurch ist zunächst sicher bewiesen, daß das 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron, wenn auch in recht untergeordnetem Maße (5—10% d. Th.), doch auch in der 5-Stellung nitriert wird. Die gleichzeitig eintretenden zwei Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome können dabei nach dem Ergebnisse des oxydativen Abbaus der Verbindung nur an den 2- und 3-Stellen des Cumaronkernes als Hydroxylgruppen stehen. Sie verdanken ihre Bildung der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure. Das Nitrierungsprodukt mit dem Schmp.  $160^{\circ}$  ist daher 5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron (VI), sein Oxydationsprodukt vom Schmp.  $145^{\circ}$  das Benzoat des 4-Nitro-2-benzoylthymols (VII).

Die Auffindung des Körpers VI läßt folgenden Gesamtverlauf der Einwirkung der Salpetersäure auf das „Cymodiphenylfurfuran“ wahrscheinlich erscheinen:

- (6-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron)
- 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron (I), Schmp.  $151^{\circ}$ ,
- 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron
- (5-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron)
- 5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenylcumaron (VI), Schmp.  $160^{\circ}$ .

Dabei sind die theoretisch vorauszusehenden, aber von uns nicht isolierten Produkte in Klammern gesetzt worden. Sie werden sich vielleicht in den nicht in ihre Bestandteile zerlegten Mittelfractionen (B) vorfinden, die schon erwähnt worden sind. Versuche, das „Cymodiphenylfurfuran“ mit einem großen Überschuß an Salpetersäure zu nitrieren, führten nur zu amorphen Produkten.

Durch Reduktion mittels Phenylhydrazins oder Natriumhydrosulfit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  wird das 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron in das 6-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}$  (VIII) mit dem Schmp.  $146^\circ$  verwandelt, das bei seiner Acetylierung das 6-Acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (IX) gibt. Diese farblose Substanz, die unter dem Lichte der Analysenquarzlampe besonders stark hellblau aufleuchtet, liefert bei ihrer Nitrierung mit einer durch Harnstoff vorbehandelten gekühlten Salpetersäure das 5-Nitro-6-acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  (X) vom Schmp.  $281^\circ$ . Die 5-Stellung der Nitrogruppe ist hier nach zahlreichen Analogien einwandfrei gesichert.



### Experimenteller Teil.

6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (Formel I).

3 g 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron werden in  $100 \text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst. Man fügt eine heiße Lösung von 1.1 g konzentrierter Salpetersäure ( $d=1.4$ ) in  $50 \text{ cm}^3$  Eisessig hinzu und läßt fünfzehn Minuten auf dem siedenden Wasser-

bade stehen. Dann wird die orangegelbe Lösung in der Hitze allmählich mit im ganzen  $75 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt. Es fallen leuchtend gelbe Blätter bis breite Nadeln aus, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt werden. Das Filtrat enthält neben viel amorphen Produkten wenig 5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaran (siehe unten). Die Kristalle werden in  $30 \text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst und auf dem siedenden Wasserbade stehend allmählich mit  $5 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt. Es fallen  $2.1 \text{ g}$  (ungefähr 59% der Theorie) prachtvoll glänzender, intensiv gelber Blätter aus, die bei  $148^\circ$  etwas sintern und bei  $151^\circ$  klar schmelzen. Die Mutterlauge enthält ebenfalls noch ein wenig 5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaran, das leicht gewonnen werden kann.

Die Substanz löst sich nur wenig in Petroläther und in kaltem Alkohol, gut dagegen in heißem Alkohol und Eisessig. Aus letzteren sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin kommt sie in Täfelchen von rhombischem Umriss heraus. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Substanzteilchen dunkel und lösen sich langsam mit kirschroter Farbe. Auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure erfolgt rasche Lösung unter Auftreten einer tief blauvioletten Färbung.

$3.686 \text{ mg}$  Sbst.:  $10.49 \text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $1.86 \text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ . —  $5.756 \text{ mg}$  Sbst.:  $0.190 \text{ cm}^3$  N ( $24^\circ$ ,  $733 \text{ mm}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ . Ber. C 77.59, H 5.70, N 3.78.

Gef. „ 77.62, „ 5.65, „ 3.66.

Benzoat des 5-Nitro-2-benzoyl-thymols  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  (Formel II),  
5-Nitro-3-benzoyloxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol,  
4-Nitro-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

$0.86 \text{ g}$  6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron werden in  $10 \text{ cm}^3$  siedendem Eisessig gelöst, mit  $0.80 \text{ g}$  Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen versetzt und fünfzehn Minuten am siedenden Wasserbade erhitzt. Die durch Wasserzusatz entstehende flockige weiße Fällung wird in warmem Eisessig gelöst und solange vorsichtig mit kleinen Anteilen Wasser versetzt, als sich die Substanz noch in kristalliner Form ausscheidet. Letzteres beansprucht in der Regel Zeit. Nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man farblose dicke Täfelchen von rhombischem Umriss, die bei  $110^\circ$  klar und schwach gelblich schmelzen.

Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht. Man erhält ihn aus verdünntem Alkohol

oder Pyridin in Tafeln von rhombischem bis sechseckigem Umriss. In kalter konzentrierter Schwefelsäure geht er langsam mit hellgelber Farbe in Lösung.

Zur Analyse wurde die Substanz zwei Stunden bei 90° im Vakuum getrocknet.

3'917 mg Sbst.: 10'25 mg CO<sub>2</sub>, 1'86 mg H<sub>2</sub>O. — 11'063 mg Sbst.: 0'353 cm<sup>3</sup> N (19°, 733 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 71'43, H 5'25, N 3'48.

Gef. „ 71'37, „ 5'31, „ 3'59.

5-Nitro-2-benzoyl-thymol C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (Formel III), 5-Nitro-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitro-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0'33 g Benzoat des 5-Nitro-2-benzoyl-thymols werden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser versetzt. Die erst farblose Lösung wird dabei rasch tiefrot. Nach einstündigem Sieden auf dem Wasserbade wird der Alkohol unter Absaugen seiner Dämpfe rasch vertrieben, der Rückstand sofort mit Wasser aufgenommen und durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Das so erhaltene gelbe Pulver gibt durch zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol hellgelbe flache Stäbchen bis Plättchen, die bei 130—131° klar und gelb schmelzen. Beim Abkühlen wird die Schmelze meist wieder kristallin.

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht mit gelber Farbe. Aus verdünntem Alkohol, Aceton oder Eisessig erhält man flache Stäbchen bis sechseckige Plättchen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun. In Natronlauge und wässrigem Ammoniak löst sich die Verbindung mit goldgelber, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

4'876 mg Sbst.: 12'21 mg CO<sub>2</sub>, 2'56 mg H<sub>2</sub>O. — 8'763 mg Sbst.: 0'371 cm<sup>3</sup> N (23°, 735 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 68'20, H 5'73, N 4'68.

Gef. „ 68'30, „ 5'88, „ 4'72.

Um zu entscheiden, ob in dem eben beschriebenen Körper die Nitrogruppe im Thymolkerne oder in der Benzoylgruppe steht, wurde ein Abbauersuch unternommen:

0'1 g 5-Nitro-2-benzoyl-thymol werden in 10 cm<sup>3</sup> einer 10% igen wässrigen Kalilauge gelöst und bei Zimmertemperatur mit 60 cm<sup>3</sup> einer 1% igen Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Violett-färbung versetzt. Dann wird konzentrierte wässrige Schwefeldioxydlösung bis zur völligen Klärung hinzugefügt und mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Der Äther wird mit Wasser durch-

geschüttelt und dann abgedunstet. Der weißliche Rückstand wird in 3  $cm^3$  heißem Wasser gelöst und filtriert. Beim Erkalten kommen neben etwas Öl farblose Kristalle heraus. Diese werden auf Ton abgepreßt, mit wenig Petroläther gewaschen und in einer Epruvette sublimiert. Sie schmelzen dann bei  $121^\circ$  und sind Benzoesäure. Die Nitrogruppe steht also in der hier vorliegenden Verbindung und mithin auch im nitrierten „Cymodiphenylfurfuran“ im Thymolkerne.

4-Nitro-2-benzoyl-thymol  $C_{17}H_{17}NO_4$  (Formel V), 6-Nitro-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Nitro-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0·3 g 2-Benzoyl-thymol werden, in 5  $cm^3$  kaltem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0·114 g konzentrierter Salpetersäure ( $d=1\cdot4$ ) in 5  $cm^3$  Eisessig vermischt und über Nacht stehen gelassen. Es wird mit Wasser gefällt, der entstandene Niederschlag wird filtriert und in kalter verdünnter Natronlauge gelöst. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fällt zuerst eine klebrige Masse, die entfernt wird, dann ein hellgelbes kristallines Pulver, das beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp.  $124-125^\circ$  liefert. Ausbeute 0·23 g (65 % der Theorie).

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht. Aus verdünntem Aceton, Alkohol und Eisessig erhält man sie in fast farblosen Nadelchen, ebenso aus Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff beim Abdunsten des Lösungsmittels. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid ockergelb. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz einer kleinen Menge konzentrierter Salpetersäure fast völlig verschwindet. In 10% iger wässriger Natronlauge bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser rasch mit goldgelber Farbe auflöst.

4·448 mg Sbst.: 11·14 mg  $CO_2$ , 2·35 mg  $H_2O$ . — 9·504 mg Sbst.: 0·399  $cm^3$  N ( $24^\circ$ , 727 mm).

$C_{17}H_{17}NO_4$ . Ber. C 68·20, H 5·73, N 4·68.

Gef. „ 68·31, „ 5·91, „ 4·62.

Auch hier gab der in gleicher Weise wie beim 5-Nitro-2-benzoyl-thymol durchgeführte Abbau mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung nur Benzoesäure. Die Nitrogruppe befindet sich also auch hier im Thymolkerne. Daß die beiden in dieser Abhandlung beschriebenen Nitro-2-benzoyl-thymole sich voneinander unterscheiden, zeigt auch der Umstand, daß ein Gemisch un-

gefähr gleicher Teile beider nach Sinterung schon bei 103°, also weit unter den Schmelzpunkten seiner Bestandteile klar schmilzt. Da die Nitrogruppe in den beiden Verbindungen nur in 4- oder 5-Stellung stehen kann, für die soeben beschriebene Verbindung nach den Substitutionsregeln aber nur die 4-Stellung im Thymolkerne in Frage kommt, erscheint hiemit die Konstitution des 5-Nitro-2-benzoyl-thymols bewiesen.

6-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  
 $C_{24}H_{23}NO$  (Formel VIII).

I. 0.24 g 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron werden mit 3  $cm^3$  frisch destilliertem Phenylhydrazin im offenen Kölbchen am Drahtnetze derart gekocht, daß der gebildete Wasserdampf entweichen kann. Die gelbe Lösung gibt, mit stark verdünnter Essigsäure versetzt, eine anfangs zähe, später pulverige, hellrötliche Fällung, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Pyridin oder Alkohol, zweckmäßig unter Einleiten von einigen Blasen Schwefelwasserstoff, gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 146° liefert.

Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht. Aus verdünntem Alkohol oder Pyridin sowie beim Abdunsten aus Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol erhält man ihn in Nadeln. Die Lösungen in Alkohol fluoreszieren deutlich mit violetter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich kalt wenig, heiß gut mit gelber Farbe.

5.352 mg Sbst.: 16.47 mg  $CO_2$ , 3.32 mg  $H_2O$ . — 4.553 mg Sbst.: 14.68 mg  $CO_2$ , 2.91 mg  $H_2O$ . — 8.843 mg Sbst.: 0.333  $cm^3$  N (21°, 731 mm).

$C_{24}H_{23}NO$ . Ber. C 84.41, H 6.79, N 4.11.

Gef. „ 83.93, 84.06; „ 6.94, 6.84; „ 4.21.

II. 1 g 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron wird am siedenden Wasserbade in 40  $cm^3$  Alkohol gelöst und allmählich mit einer Lösung von 5 g Natriumhydrosulfit in 15  $cm^3$  Wasser versetzt. Die erst gelbe Lösung entfärbt sich; nach ungefähr halbstündigem Kochen werden ihr 15  $cm^3$  Wasser zugesetzt, nach weiterem halbstündigen Kochen nochmals 15  $cm^3$  Wasser. Nunmehr wird der Alkohol am Wasserbade möglichst abdestilliert und das rückbleibende weiße Pulver mit 150  $cm^3$  2% iger Natronlauge in der Hitze behandelt. Aus verdünntem Alkohol erhält man schwach gelblich gefärbte Kristalle, die bei 146° schmelzen und völlig den unter I. erhaltenen gleichen.

6-Acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-  
 cumaron  $C_{26}H_{25}NO_2$  (Formel IX).

1.2 g 6-Amino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron werden in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler 2½ Stunden

mit einem Gemisch von  $5\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid und  $5\text{ cm}^3$  Eisessig gekocht. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Wasser läßt man erkalten und kristallisiert die ausgeschiedenen kristallinen Massen aus verdünntem Eisessig und schließlich aus Alkohol um. Die schneeweißen Nadelchen schmelzen nach kurzem Sintern bei  $231^\circ$ .

Die Substanz löst sich fast gar nicht in Petroläther, nur schwer in Äther, besser in Tetrachlorkohlenstoff. Man erhält sie aus der ungefähr 16fachen Menge siedenden Alkohols oder aus verdünntem Pyridin, Aceton oder Eisessig in Nadeln, ebenso beim Abdunsten des Lösungsmittels aus Benzol. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grügelber Farbe, die auf Zusatz einer kleinen Menge konzentrierter Salpetersäure durch Dunkelrot in Orangerot umschlägt.

4'052 mg Sbst.: 12'13 mg  $\text{CO}_2$ , 2'34 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 8'078 mg Sbst.: 0'269  $\text{cm}^3$  N ( $21^\circ$ , 710 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ . Ber. C 81'42, H 6'57, N 3'66.

Gef. „ 81'64, „ 6'46, „ 3'61.

5-Nitro-6-acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  (Formel X).

0'5 g 6-Acetamino-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron werden in  $8\text{ cm}^3$  Eisessig gelöst und kalt mit einem Gemisch von  $1\text{ cm}^3$  Eisessig und 0'09 g konzentrierter Salpetersäure ( $d=1\cdot5$ ) versetzt, welche letztere durch Kochen mit Harnstoff vorbehandelt war. Die vorerst schwach gelbliche Lösung wird dabei einen Augenblick tief grün und dann wieder hellgelb. Nach 36stündigem Stehen bei ungefähr  $0^\circ$  wird die Lösung in  $70\text{ cm}^3$  kaltes Wasser eingegossen. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt die schwach gelblich gefärbte Substanz bei  $281^\circ$  unter Bildung einer rotbraunen klaren Schmelze.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, besser in Benzol; er löst sich leicht in Äther, Aceton und Pyridin. Er kommt aus sämtlichen Lösungsmitteln in Nadeln heraus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanzteilchen erst grün und löst sie dann mit grügelber Farbe, die auf Zusatz von wenig konzentrierter Salpetersäure in Hellrot umschlägt.

4'076 mg Sbst.: 10'95 mg  $\text{CO}_2$ , 2'11 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 8'046 mg Sbst.: 0'453  $\text{cm}^3$  N ( $21^\circ$ , 714 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 72'86, H 5'65, N 6'54.

Gef. „ 73'27, „ 5'79, „ 6'14.

5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  (Formel VI).

Die bei der Gewinnung des 6-Nitro-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumarons (siehe dort) anfallenden Mutterlaugen geben

bei Verdünnung mit Wasser erst gelbe bis rötlichgelbe amorphe Massen, die abfiltriert werden. Bei weiterem Zusatz von Wasser und längerem Stehen fällt noch eine geringe Menge rötlich-gelber Flocken, die aus feinen Nadelchen bestehen. Durch zweimaliges Umkristallisieren der letzteren aus verdünntem Alkohol oder Eisessig erhält man farblose Nadelchen vom Schmp. 160°. Die Ausbeuten an so faßbarem Produkte entsprechen ungefähr 5—10% der Theorie.

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht. Aus verdünntem Aceton, Alkohol oder Essigsäure sowie aus Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol erhält man sie in langen seidigen Nadeln. Eigentümlich ist ihre Löslichkeit in heißer dreiprozentiger wässriger Natronlauge, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Es erinnert dieses Verhalten an die Löslichkeit von Benzhydrol in Lauge. Aus dieser Lösung fällt Säure wieder die ursprüngliche Substanz aus. Kalte konzentrierte Schwefelsäure färbt den Körper rot und löst ihn leicht mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure verblaßt.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

4'158 mg Sbst.: 10'84 mg CO<sub>2</sub>, 2'11 mg H<sub>2</sub>O. — 4'623 mg Sbst.: 12'08 mg CO<sub>2</sub>, 2'38 mg H<sub>2</sub>O. — 8'036 mg Sbst.: 0'251 cm<sup>3</sup> N (20°, 732 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 71'08, H 5'72, N 3'46.

Gef. „ 71'10, 71'27; „ 5'67, 5'76; „ 3'50.

Benzoat des 4-Nitro-2-benzoyl-thymols C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> (Formel VII), 6-Nitro-3-benzoyloxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Nitro-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0'6 g 5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaran werden in 8 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst, mit 0'6 g Chromsäureanhydrid versetzt und fünfzehn Minuten zum Sieden erhitzt. Auf Wasserezusatz scheidet sich ein alsbald fest werdendes Öl ab, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält so schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 145° in einer Ausbeute von 0'42 g (70% der Theorie).

Die Substanz löst sich etwas in Petroläther, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol, Aceton, Eisessig oder Pyridin kristallisiert sie in Büscheln von flachen Nadeln. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit hellgelber Farbe.

4'795 mg Sbst.: 12'55 mg CO<sub>2</sub>, 2'23 mg H<sub>2</sub>O. — 9'754 mg Sbst.: 0'309 cm<sup>3</sup> N (21°, 710 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 71'43, H 5'25, N 3'48.

Gef. „ 71'38, „ 5'20, „ 3'44.

Zu einer Lösung von 0'3 g Benzoat des 4-Nitro-2-benzoyl-thymols in 10 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol wird 1 g Kaliumhydroxyd,

gelöst in sehr wenig Wasser, hinzugefügt. Die Lösung wird momentan orangegeb. Nach viertelstündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbade wird mit etwas Wasser versetzt. Der Alkohol wird unter Absaugen der Dämpfe möglichst vertrieben, die wässrige tiefgelbe Lösung wird, wenn nicht alles in Lösung sein sollte, noch mit Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gefällt. Die ausgeschiedenen, sehr schwach gelblichen Nadelchen schmelzen nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 124 bis 125°. Die Ausbeute ist quantitativ.

5·540 mg Subst.: 13·86 mg CO<sub>2</sub>, 2·78 mg H<sub>2</sub>O. — 7·717 mg Subst.: 0·314 cm<sup>3</sup> N (21°, 714 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 68·20, H 5·73, N 4·68.

Gef. „ 68·23, „ 5·62, „ 4·44.

Die Mischschmelze gleicher Teile dieser Substanz und des durch Nitrierung des 2-Benzoyl-thymols erhaltenen 4-Nitro-2-benzoyl-thymols vom Schmp. 124—125° (siehe oben) zeigte keinerlei gedrückten Schmp. Daraus sowie aus den Eigenschaften der Verbindung folgt, daß sie mit 4-Nitro-2-benzoyl-thymol identisch ist. Damit ist aber die Stellung der Nitrogruppe im 5-Nitro-2.3-dioxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaran eindeutig festgestellt.