

# Über die Kondensation von Benzoin und $\beta$ -Naphthol

Von

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER\*

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

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 12. 5. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 6. 1942)

O. DISCHENDORFER und seine Mitarbeiter klärten bisher in einer Reihe von Untersuchungen<sup>1</sup> die Kondensationsprodukte von Benzoin mit verschiedenen Oxyderivaten des Benzols, des Toluols und des *p*-Cymols wie mit Hydrochinon, Resorcin, Orcin, Thymol und Thymohydrochinon konstitutiv auf. Dies gelang zum Teile durch ihren oxydativen Abbau, zum Teile durch ihre Synthese auf anderen Wegen, die einen Schluß auf ihren Molekülbau gestatten. In den meisten Fällen wurden auch Mono- oder Di-substitutionsprodukte derselben, insbesondere Brom- und Nitroabkömmlinge, dargestellt und auf ihre Struktur untersucht. Damit wurden natürlich zugleich die reaktionsfähigsten Stellen in den Stammkörpern festgestellt.

Es war nun von Interesse auch die Kondensation von Benzoin mit *Oxy-naphthalinen* in gleicher Weise zu studieren. Ein solches Produkt, das man sich aus *Benzoin und  $\alpha$ -Naphthol* durch Wasserentzug aufgebaut denken kann, nämlich das 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzocumaron oder 4, 5-Diphenyl-(naphtho-1', 2': 2, 3-furan) (I) vom Schmp. 100° hat B. I. ARVENTI<sup>2</sup> durch Erhitzen von Phenyl-[1-(benzoyloxy)-naphthyl (2)]-essigsäure gewonnen.

Wir kondensierten gleichmolare Mengen von *Benzoin und  $\beta$ -Naphthol* bei einer Temperatur von 110—130° in der üblichen

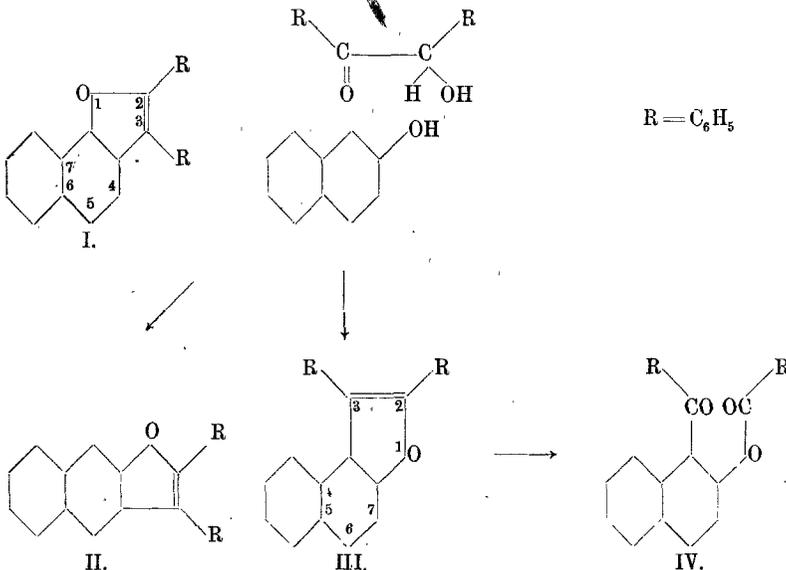
\* Dissertation Graz, Technische Hochschule (D 306).

<sup>1</sup> Mh. Chem. **62** (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 69; Mh. Chem. **66** (1935) 201, 255, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 333, 387; Mh. Chem. **68** (1936) 10, 41, 81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 230, 261, 301; Mh. Chem. **74** (1941) 25, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **150** (1941) 99.

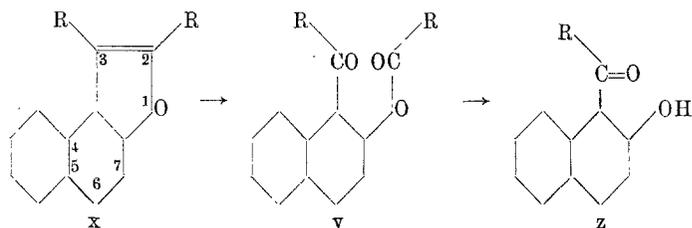
<sup>2</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 999 (Chem. Zbl. **1937**, II, 1573).

Weise mit 73%iger Schwefelsäure. Die im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis 220° übergehenden Anteile des Rohproduktes gaben nach dem Umkristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 106°. Die Substanz hatte nach den Analysenwerten die Bruttoformel  $C_{24}H_{16}O$ ; sie konnte lineare (II) oder anguläre (III) Anellierung der kondensierten Ringe besitzen. Letztere (III) war wegen der großen Reaktionsfähigkeit des  $\beta$ -Naphthols in 1-Stellung von vornherein wahrscheinlicher und konnte, wie im folgenden gezeigt wird, bewiesen werden. Das „Kondensationsprodukt“ ist demnach als 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron oder als 4, 5-Diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) (III) anzusprechen. Es leuchtet im Lichte der Analysenquarzlampe intensiv auf (Furanring) und gibt mit Pikrinsäure im molaren Verhältnisse 1 : 3 eine rote Additionsverbindung (drei freie Benzolkerne). Die Ausbeuten an Reinprodukt betragen allerdings nur 18% der Theorie. Ob in den bei der Vakuumdestillation rückbleibenden schwarzbraunen Harzen nicht auch der Körper II mit linearer Ringverknüpfung vorhanden ist, muß dahingestellt bleiben, es war aus ihnen nichts Kristallisierbares herauszuholen.

Durch die Oxydation von III mit Chromsäureanhydrid erhielten wir das Benzoat des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins  $C_{24}H_{16}O_3$  (IV) vom Schmp. 98°, das wir auch durch Benzoylieren von synthetischem 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin erhalten konnten. Die Struktur von III ist damit bewiesen.



Die Bromierung von III führte zu einem Monobromderivat  $C_{24}H_{15}BrO$ , das in fast farblosen Nadeln vom Schmp.  $145^{\circ}$  kristallisiert und als 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder als 4'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) (V) zu bezeichnen ist. Derselbe Körper V wird auch durch die Kondensation gleichmolarer Mengen von Benzoin und 4-Brom-2-oxynaphthalin erhalten. Damit ist der Eintritt des Broms in Stellung 5 des Benzocumarons bewiesen.



V. (x=Br) XI. (x=NH<sub>2</sub>) VI. (y=Br) VII. (z=Br)  
 VIII. (x=NO<sub>2</sub>) XII. (x=NHCOCH<sub>3</sub>) IX. (y=NO<sub>2</sub>) X. (z=NO<sub>2</sub>)

V gibt beim oxydativen Abbau mittels Chromsäureanhydrids des Benzoat des 4-Brom-2-oxyl-1-benzoyl-naphthalins  $C_{24}H_{15}BrO_3$  (VI), das in sechseckigen Tafeln kristallisiert und bei  $135^{\circ}$  schmilzt. Bei seiner Verseifung entsteht das 4-Brom-2-oxyl-1-benzoyl-naphthalin  $C_{17}H_{11}BrO_2$  (VII), gelbliche Nadeln von Schmp.  $139^{\circ}$ . Das daraus mittels Essigsäureanhydrids entstehende 4-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin  $C_{19}H_{13}BrO_3$  kristallisiert in farblosen Nadelchen und schmilzt bei  $141^{\circ}$ .

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das in wenig Eisessig gelöste Kondensationsprodukt (III) erhielten wir in einer Ausbeute von 80% der Theorie ein Mononitroprodukt  $C_{24}H_{15}NO_3$  vom Schmp.  $203^{\circ}$ , das in prachtvollen, orangefarbigem, zentimeterlangen Prismen kristallisiert. Es ist, wie wir bewiesen, das 6-Nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 4'-Nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) (VIII). Durch Oxydation mittels Chromsäureanhydrids entstand daraus das 4-Nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin  $C_{24}H_{15}NO_5$  (IX) vom Schmp.  $128^{\circ}$ , das bei seiner Verseifung das gelbe 4-Nitro-2-oxyl-1-benzoyl-naphthalin  $C_{17}H_{11}NO_4$  (X) vom Schmp.  $198^{\circ}$  und bei nachfolgender Acetylierung das schwach gelbliche 4-Nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin  $C_{19}H_{13}NO_5$  vom Schmp.  $165^{\circ}$  gab.

Die Reduktion von VIII mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig führte zum entsprechenden Amin, zum 6-Amino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 4'-Amino-4, 5-diphenyl-

(naphtho-2', 1':2, 3-furan)  $C_{24}H_{17}NO$  (XI), dessen farblose Nadelchen sich bei  $125^\circ$  unter Sinterung verfärben und bei  $132^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Sein salzsaures Salz ist viel weniger oxydabel. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Amin leicht das 6-Acetamino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 4'-Acetamino-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1':2, 3-furan)  $C_{26}H_{19}NO_2$  (XII) vom Schmp.  $234^\circ$ .

Durch die Diazotierung des bromwasserstoffsaurenamins in Eisessig erhielten wir sein Diazoniumbromid. Letzteres gab durch Verkochen bei Gegenwart von Naturkupfer „C“ und Kupferbromür das entsprechende Bromprodukt, das sich in jeder Hinsicht als 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron (V)

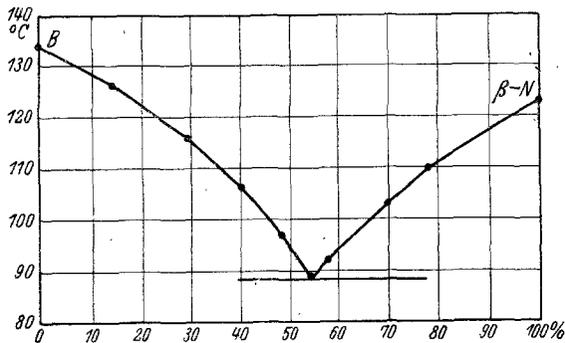


Fig. 1. Mischschmelzpunktkurve.

erwies. Die Nitrierung des Kondensationsproduktes geht somit an derselben Stelle vor sich wie seine Bromierung, nämlich in Stellung 6 des Benzocumaronkernes.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Benzoin und  $\beta$ -Naphthol lassen sich leicht zum 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron kondensieren, bei dem die Benzoingruppe in die 1-Stellung des  $\beta$ -Naphthols eingreift. Der Eintritt der ersten Nitrogruppe oder des ersten Bromatoms erfolgt in Stellung 6 des Benzocumarons. Bei der Oxydation mittels Chromsäureanhydrids wird sowohl beim Grundkörper wie bei seinen Mononitro- und Monobrom-substitutionsprodukten der Furanring zwischen den beiden Kohlenstoffatomen 2 und 3 aufgesprengt.

Die Mischschmelzpunktkurve von Benzoin und  $\beta$ -Naphthol zeigt ein Eutektikum bei  $88.5^\circ$  bei einer Zusammensetzung der Schmelze aus 55%  $\beta$ -Naphthol und 45% Benzoin. Eine Molekülverbindung der beiden Komponenten läßt sich nicht nachweisen.

**Experimenteller Teil.**<sup>3</sup>

2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron  $C_{24}H_{16}O$  (III),  
4, 5-Diphenyl-(naphtho-2', 1':2, 3-furan).

15 g Benzoin und 10·2 g  $\beta$ -Naphthol (molares Verhältnis der Komponenten 1:1) werden gut miteinander verrieben, mit 64 g 73% iger Schwefelsäure versetzt und in einem Kolben im Graphitbade durch 20 Minuten auf 110—120° und durch weitere 10 Minuten auf 130° erhitzt, wobei ständig gerührt wird. Nach dem Erkalten gießt man die Schwefelsäure ab, wäscht das im Kolben zurückbleibende dunkelbraune Harz zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure zunächst mehrmals unter Durchkneten und Erwärmen mit Wasser, dann mit 1—2% iger Natronlauge und schließlich wieder mit Wasser. Das Reaktionsgemisch, das sich durch diese Behandlung etwas lichter färbt, wird mit 110 cm<sup>3</sup> 80% igem Methylalkohol zwei Stunden unter Rückfluß ausgekocht. Der harzartige Rückstand (ungefähr 14 g) ließ sich in keiner Weise durch Lösungsmittel zur Kristallisation bringen. Erst seine Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd brachte hier Erfolg. Das Harz befindet sich dabei in einem Porzellanschiffchen, welches in einem Glasrohr steht. Schiffchen und Rohr werden mittels eines Luftbades auf 210—230° erhitzt. Die sich im kalten Teile des Rohres absetzende gelbe honigähnliche Masse kristallisiert alsbald teilweise. Im Schiffchen bleibt ein schwarzer lackartiger, bei gewöhnlicher Temperatur fester Rückstand, aus dem nichts mehr herausgearbeitet werden konnte. Das Destillat wurde mit siedendem Methylalkohol herausgelöst. Die bei längerem Stehen sich aus der Lösung abscheidenden gelben kristallinen Massen werden nochmals aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert und durch mehrere Stunden bei 80—90° getrocknet. Die blaßgelben strahlkugeligen Gebilde schmelzen nach kurzem Sintern bei 106°. Ausbeute: 4 g (18% der Theorie).

3·517 mg Sbst.: 11·56 mg CO<sub>2</sub>, 1·67 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{24}H_{16}O$ . Ber. C 89·96, H 5·04.

Gef. „ 89·64, „ 5·31.

Die Substanz läßt sich aus Methylalkohol (1:50) sowie aus wenig Eisessig in Nadeln erhalten, ebenso aus verdünntem Aceton und Pyridin. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Essigester löst sie sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst

<sup>3</sup> Die Analysen wurden größtenteils von Dipl. Ing. K. LERCHER ausgeführt.

den Körper allmählich mit gelber Farbe, die bei mehrtägigem Stehen in Braungrün, bei Zusatz einer Spur Salpetersäure in Tiefbraun übergeht. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger bläulich. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit violetter Farbe auf. Er sublimiert beim Erhitzen leicht und vollständig.

Pikrat des 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarons,  
 $C_{24}H_{16}O \cdot 3 C_6H_2OH (NO_2)_3$ .

0.1 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 5  $cm^3$  Methylalkohol gelöst, mit 0.25 g Pikrinsäure versetzt und erwärmt. Aus der roten Lösung fallen beim Erkalten orangerote Nadeln aus. Sie werden abgesaugt und bei 80° getrocknet. Sie geben nach geringem Sintern bei 118° eine dunkelrote klare Schmelze.

0.1103 g des Pikrinsäureanlagerungsproduktes: 0.0810 g Ammonpikrat.

$C_{24}H_{16}O \cdot 3 C_6H_2OH (NO_2)_3$ . Ber.  $C_6H_2OH (NO_2)_3$ . 68.22.  
 Gef. " " 68.35.

Das Pikrat läßt sich aus wenig Methylalkohol umkristallisieren; mit mehr Methylalkohol zerfällt es, was an dem Gelbwerden der erst roten Lösung leicht erkennbar ist.

2-Benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin  $C_{24}H_{16}O_3$  (IV),  
 Benzoat des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins.

I. 0.5 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 10  $cm^3$  Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Chromsäureanhydrid in 10  $cm^3$  Eisessig eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Hierauf wird das Gemisch in Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag läßt sich durch Auflösen in Eisessig und teilweises Ausfällen mit Wasser in einen schwerer und einen leichter löslichen Anteil trennen. Letzterer gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol hellgelbe, längliche Platten mit abgeschrägten Enden, die nach kurzem Sintern bei 98° schmelzen. (Analyse unten unter I.)

II. 2 g eines synthetischen 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins werden in 10  $cm^3$  Pyridin gelöst und mit 2.4  $cm^3$  Benzoylchlorid drei Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in kalte verdünnte Schwefelsäure scheiden sich braune plastische Massen ab, die mit Wasser gewaschen und mit wenig Methylalkohol kalt durchgeknetet werden. Das so entstehende blaßgelbe Pulver (ca. 2.5 g) gibt durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol und unter Zusatz von etwas Tierkohle hellgelbe längliche Platten, die bei

98° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit den nach I gewonnenen Kristallen ergab keine Schmelzpunktsdepression. Zur Analyse wurde die Substanz fein gepulvert und durch 24 Stunden bei 80° getrocknet.

- I. 3'922 mg Sbst.: 11'74 mg CO<sub>2</sub>, 1'66 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 4'689 mg Sbst.: 14'05 mg CO<sub>2</sub>, 2'04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81'79, H 4'58.  
 Gef. I. „ 81'64, „ 4'73.  
 II. „ 81'72, „ 4'86.

Der Körper kommt durch Umkristallisieren aus siedendem Ligroin, Eisessig und Alkohol in schönen tafelartigen Kristallen heraus, ebenso aus verdünntem Aceton. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er schon in der Kälte leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu schwachem Rotbraun verblaßt. In kalter methylalkoholischer Lauge färben sich die Substansteilchen sofort orangegelb und gehen teilweise mit gelber Farbe in Lösung.

6-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrO (V),  
 4'-Brom-2,3-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan).

I. 2 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 1 g Brom in 15 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff unter Umschwenken versetzt. Die ersten Bromanteile werden fast augenblicklich unter Entwicklung von Bromwasserstoffnebeln aufgenommen. Nach dem Stehen über Nacht bringt man den Tetrachlorkohlenstoff durch Aufblasen eines Luftstromes bei Zimmertemperatur zum Verdunsten. Der Rückstand wird in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst; beim Erkalten der Lösung scheiden sich, besonders rasch nach Zugabe einiger Impfkristalle, leicht gelbliche Nadeln ab. Nach dem zwei- bis dreimaligen Umkristallisieren aus der 10—15-fachen Menge Eisessig schmelzen sie bei 145°. Ausbeute 2'1 g d. i. 84% der Theorie. Zur Analyse wurde 3 Stunden bei 110° getrocknet.

II. 5 g 4-Brom-2-oxy-naphthalin werden mit 5 g Benzoin und 28 g 73%iger Schwefelsäure in einem offenen Kolben auf einem Graphitbade durch 30 Minuten auf 130° und durch weitere 15 Minuten auf 150° erhitzt, wobei häufig umgerührt wird. Nachdem die Schwefelsäure in der schon bei der Darstellung des 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarons beschriebenen Weise entfernt worden ist, wird zweimal mit je 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol ausgekocht. Der schwarze Rückstand (5'5 g) wurde nunmehr portionenweise im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 260—290°

im Kohlendioxydstrome destilliert. Das dabei übergehende gelbe, teilweise erstarrende Öl, wird mit siedendem Eisessig aus dem Sublimationsrohr herausgelöst und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben glänzenden Nadeln (ca. 0·5 g) schmelzen nach kurzem Sintern bei 145°. Ein Mischschmelzpunkt mit der nach I dargestellten Substanz zeigte keine Schmelzpunktdepression.

- I. 4·366 mg Sbst.: 11·48 mg CO<sub>2</sub>, 1·55 mg H<sub>2</sub>O.  
 6·035 mg Sbst.: 2·80 mg AgBr.  
 II. 4·300 mg Sbst.: 11·350 mg CO<sub>2</sub>, 1·530 mg H<sub>2</sub>O.  
 9·455 mg Sbst.: 4·560 mg AgBr.

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrO. Ber. C 72·17, H 3·79, Br 20·03.

I. Gef. „ 71·71, „ 3·97, „ 19·74.

II. Gef. „ 71·99, „ 3·98, „ 20·51.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, Alkohol (1 : 70) sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadeln erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte leicht und kommt erst durch Abdunsten in Tröpfchen oder strahligen Gebilden heraus. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, nach Zusatz einer Spur Salpetersäure gehen die Kristalle mit orangegelber Farbe in Lösung. Alle Lösungen fluoreszieren bläulich. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle stark violett auf.

#### 4-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub> (VI).

1·3 g 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron werden in 40 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 0·5 g Chromsäureanhydrid in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nachdem man eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen hat, gießt man die grüne Lösung in die mehrfache Menge Wasser ein, saugt nach einigem Stehen ab und kristallisiert aus 80—90 cm<sup>3</sup> Methylalkohol um. Man erhält so farblose dicke Tafeln von sechseckigem Umriss, die bei 135° klar schmelzen. Ausbeute 0·95 g (68 % der Theorie). Zur Analyse wird 3—4 Stunden bei 100° getrocknet.

3·402 mg Sbst.: 8·31 mg CO<sub>2</sub>, 1·12 mg H<sub>2</sub>O.

5·518 mg Sbst.: 2·46 mg AgBr.

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub>. Ber. C 66·81, H 3·50, Br 18·54.

Gef. „ 66·62, „ 3·68, „ 18·97.

Die Substanz läßt sich aus Alkohol oder Eisessig in dicken Täfelchen von rhombischem oder sechseckigem Umriss gewinnen, ebenso aus verdünntem Aceton. Aus verdünntem Pyridin erhält man Nadelchen. In den hydrophoben Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Ligroin — löst sie sich sehr leicht.

Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst rasch mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Lichtgelb übergeht. Alkoholische Natronlauge färbt die Kristalle erst orange, worauf sie sich mit hellgelber Farbe lösen. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz mit hellgelber Farbe.

#### 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{11}BrO_2$ (VII).

0'95 g 4-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden mit 90  $cm^3$  5% iger methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Alkohol größtenteils ab, verdünnt die orangefarbige Lösung mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Der hellgelbe Niederschlag wird aus der zwanzig- bis dreißigfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die gelblichen Stäbchen sind am Ende abgeschrägt und schmelzen bei 139°. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4'345 mg Sbst.: 9'980 mg  $CO_2$ , 1'200 mg  $H_2O$ .

5'920 mg Sbst.: 3'38 mg AgBr.

$C_{17}H_{11}BrO_2$ . Ber. C 62'38, H 3'39, Br 24'44.

Gef. „ 62'64, „ 3'09, „ 24'30.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig in Stäbchen, aus verdünntem Aceton und Alkohol in prachtvollen Nadeln gewinnen. Sie löst sich in Ligroin nur sehr schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln dagegen schon leicht bei Zimmertemperatur. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Kristalle mit intensiver Rotfärbung, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt. Achtprozentige Natronlauge läßt die Kristalle zu orangefarbenen Öltröpfchen zerfließen, die sich nur in kleiner Menge mit hellgelber Farbe lösen; zweiprozentige Natronlauge löst mit hellgelber Farbe. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung braun.

#### 4-Brom-2-acetox-y-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}BrO_3$ .

0'33 g des 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalins werden mit 6  $cm^3$  Essigsäureanhydrid durch 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung lichter färbt. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser wird die ausgeschiedene Substanz aus der zehnfachen Menge siedenden Eisessigs umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 141°.

4'490 mg Sbst.: 10'165 mg  $CO_2$ , 1'365 mg  $H_2O$ .

11'365 mg Sbst.: 5'760 mg AgBr.

$C_{19}H_{13}BrO_3$ . Ber. C 61'78, H 3'55, Br 21'66.

Gef. „ 61'74, „ 3'40, „ 21'57.

Die Substanz läßt sich aus Ligroin, aus wenig Alkohol oder Eisessig sowie aus verdünntem Pyridin in prachtvollen, kurzen Prismen, aus verdünntem Aceton in Nadelchen erhalten. In Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und Essigsäureanhydrid löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sehr leicht mit gelbstichiger, intensivroter Farbe, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb übergeht. Alkoholische Natronlauge löst rasch unter Verseifung und Gelbfärbung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz stark hellgelb.

6-Nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron  $C_{24}H_{15}NO_3$ .  
4'-Nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1' : 2, 3-furan) (VIII).

1·5 g 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron werden in 6  $cm^3$  siedendem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0·6  $cm^3$  Salpetersäure ( $d=1·4$ ) in 2  $cm^3$  Eisessig heiß versetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot, nach einigen Sekunden fällt ein gelber kristallisierter Körper aus, der nach ungefähr halbstündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbade heiß abgesaugt wird. Zur Reinigung kristallisiert man ihn einmal aus der 80fachen Menge siedenden Eisessigs und einmal aus der 8- bis 10fachen Menge Essigsäureanhydrid um. Die erhaltenen orangegelben sechsseitigen Prismen schmelzen bei 204 bis 205°. Ausbeute 1·20 g (80 % der Theorie).

4·790 mg Subst.: 13·885 mg  $CO_2$ , 1·670 mg  $H_2O$ .

4·095 mg Subst.: 0·1519  $cm^3$  N (724 mm Hg, 26°).

$C_{24}H_{15}NO_3$ . Ber. C 78·88, H 4·14, N 3·83.

Gef. „ 79·05, „ 3·90, „ 4·03.

Die Substanz löst sich sehr wenig in siedendem Ligroin und in Alkohol, etwas mehr in siedendem Aceton, gut schon bei Zimmertemperatur in Äther, Pyridin und Essigester, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Aus den meisten Lösungsmitteln kommt der sehr kristallisationsfreudige Körper beim Abkühlen oder beim Abdunsten des Lösungsmittels in dicken Täfelchen von rhombischem Umrisse heraus. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei feinem Zerreiben ein wenig mit rotbrauner Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe erscheinen seine Kristalle hellbraun.

4-Nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin  
 $C_{24}H_{15}NO_5$  (IX).

0·5 g 6-Nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron werden in 40  $cm^3$  siedendem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0·4 g Chromsäureanhydrid in 15  $cm^3$  Eisessig unter Umschwenken versetzt und eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen. Man fällt daraus das Reaktionsprodukt durch langsames Versetzen mit Wasser und kristallisiert es mehrmals aus der

10—20fachen Menge Eisessig um. Die schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei  $126^{\circ}$ . Ausbeute  $0.45\text{ g}$  ( $83\%$  der Theorie).

$3.726\text{ mg}$  Sbst. :  $9.88\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $1.31\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

$4.485\text{ mg}$  Sbst. :  $0.1514\text{ cm}^3$  N ( $718\text{ mm}$  Hg,  $24^{\circ}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ . Ber. C  $72.52$ , H  $3.80$ , N  $3.52$ .

Gef. „  $72.32$ , „  $3.93$ , „  $3.66$ .

Die Substanz läßt sich aus Alkohol oder Amylalkohol umkristallisieren (Stäbchen mit gerade abgeschnittenen Enden), ebenso auch aus verdünntem Aceton oder Pyridin (Nadeln). Sie löst sich in Ligroin schwer, in den übrigen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sehr leicht mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt. Methylalkoholische Lauge färbt die Kristalle erst rot, worauf sie allmählich mit gelbroter Farbe in Lösung gehen. Im ultravioletten Lichte erscheint der Körper braun.

#### 4-Nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (X).

$1.78\text{ g}$  4-Nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden mit  $20\text{ cm}^3$   $5\%$ iger methylalkoholischer Kalilauge 30 Minuten am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sodann wird die rote Lösung mit der ungefähr 5-fachen Menge Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gefällt. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird aus wenig verdünntem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Die gelben Täfelchen haben 6-eckigen Umriß und schmelzen bei  $198^{\circ}$  unter Zersetzung und Rotfärbung.

$4.895\text{ mg}$  Sbst. :  $12.455\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $1.660\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

$4.400\text{ mg}$  Sbst. :  $0.2058\text{ cm}^3$  N ( $718\text{ mm}$  Hg,  $24^{\circ}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Ber. C  $69.60$ , H  $3.78$ , N  $4.78$ .

Gef. „  $69.39$ , „  $3.79$ , „  $5.07$ .

Die Substanz ist fast unlöslich in siedendem Ligroin, ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Aus sehr konzentrierten Lösungen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff erhält man Stäbchen, bzw. Platten mit rhombischem oder sechseckigem Umrisse, aus verdünntem Aceton oder Pyridin Nadelchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schon in der Kälte leicht mit roter Farbe, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt. In wäßriger Natronlauge löst er sich sehr leicht mit roter Farbe. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung braun.

#### 4-Nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ .

$0.1\text{ g}$  4-Nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin wird mit  $5\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht, wobei die ursprünglich gelbe Lösung lichter wird. Aus verdünnter Essigsäure erhält man schwach gelbe rechteckige Platten, die bei  $165^{\circ}$  schmelzen.

4'785 mg Sbst.: 11'960 mg CO<sub>2</sub>, 1'785 mg H<sub>2</sub>O.

5'075 mg Sbst.: 0'2009 cm<sup>3</sup> N (718 mm Hg, 24°).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 68'04, H 3'91, N 4'18.

Gef. „ 68'17, „ 4'17, „ 4'29.

Der Körper löst sich in Ligroin nur spurenweise, wenig in kaltem, gut in siedendem Alkohol und Amylalkohol, leicht schon bei Zimmertemperatur in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Als Kristallisationsformen erhält man meist rechteckige Tafeln oder solche von rhombischem Umriss, mitunter auch Stäbchen. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst die Substanz mit orangeroter Farbe. Kalte alkoholische Lauge löst gleichfalls orangerot.

6-Amino-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO,  
4'-Amino-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) (XI).

2 g 6-Nitro-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 200 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst, in der Hitze mit einer Lösung von 9 g Zinnchlorür in 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die ursprünglich rotgelbe Lösung wird dabei lichter. Nach dem Erkalten verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser auf 600 cm<sup>3</sup> und macht unter Rühren und Kühlung mit einer konzentrierten Lösung von ungefähr 180 g Natriumhydroxyd alkalisch, wobei sich das erst ausfallende Zinnsalz wieder auflöst. Man filtriert das ausgeschiedene Amin möglichst rasch mittels eines Faltenfilters ab, spritzt es dann mit Wasser in ein Becherglas und saugt es ab. Durch Lösen desamins in Pyridin und vorsichtigen Wasserezusatz erhält man feine farblose Nadelchen, die ab 125° sintern und bei 132° zu einer dunkelblauen Masse schmelzen.

5'500 mg Sbst.: 0'2205 cm<sup>3</sup> N (719 mm Hg, 23°).

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. N 4'18.

Gef. „ 4'37.

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht; die Lösungen fluoreszieren stark blaviolett. Die Lösungen der Substanz in Essigester und Benzol hinterlassen beim Abdunsten Nadelchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amin schon in der Kälte leicht.

Durch Zusatz von Salzsäure zu dem in Alkohol oder Eisessig gelösten Amin erhält man das viel beständigere Chlorhydrat in farblosen Nadelchen.

4'400 mg Sbst.: 12'48 mg CO<sub>2</sub>, 1'99 mg H<sub>2</sub>O.

6'288 mg Sbst.: 2'31 mg AgCl.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO·HCl. Ber. C 77'50, H 4'88, Cl 9'54.

Gef. „ 77'35, „ 5'06, „ 9'09.

Die klare Lösung von 2 g 6-Amino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron in 40  $cm^3$  kaltem Eisessig wird mit 4  $cm^3$  konzentrierter Bromwasserstoffsäure ( $d=1.78$ ) versetzt, wobei das Bromhydrat als dicke Gallerte ausfällt. Man verdünnt mit 50  $cm^3$  Wasser und setzt dann unter fortgesetztem Rühren im Laufe von 12 Stunden bei Zimmertemperatur eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.5 g Natriumnitrit zu. Die anfangs lichtgelbe Suspension wird hierbei braun und schließlich rotbraun. Nun fügt man 1 g Kupferbromür und 1 g Naturkupfer „C“ zu und rührt eine Stunde unter Erwärmen am Wasserbade. Es entweichen nitrose Gase und Stickstoff, während die Färbung der suspendierten Teilchen in Schokoladebraun übergeht. Nach dem Absaugen und Trocknen wird der Rückstand mit Benzol extrahiert, dieses durch Verdampfen verjagt und das zurückbleibende dunkle Harz bei 120—130° getrocknet, worauf es im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter langsamem Durchleiten eines Kohlendioxydstromes destilliert wurde. Bei einer Temperatur von 260° geht eine rötlichgelbe Masse von honigartiger Konsistenz über, während ein fast schwarzes Harz zurückbleibt. Das Destillat liefert durch je zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Eisessig und aus Methylalkohol farblose Nadelchen vom konstanten Schmp. 145°. Die Mischung dieses Körpers mit durch Bromierung des 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron erhaltenem 6-Brom-2, 3-diphenyl-3, 5-benzocumaron (V) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung, der Körper ist also mit letzterem identisch. Die Nitrogruppe tritt somit an derselben Stelle wie das Brom ein, nämlich an Stelle 6 des Benzocumaron- bzw. an Stelle 4' des Naphthofuran-systemes.

6-Acetamino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron  $C_{26}H_{19}NO_2$ ,  
4'-Acetamino-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1':2, 3-furan) (XII).

0.35 g des rohen 6-Amino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron wurden mit einem Gemisch von 4  $cm^3$  Eisessig und 4  $cm^3$  Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser und mehrmaliges Umkristallisieren des ausgefallenen Produktes erhält man den Acetaminokörper in farblosen Nadelchen vom Schmp. 234°.

3.195 mg Sbst.: 9.63 mg  $CO_2$ , 1.57 mg  $H_2O$ .

4.265 mg Sbst.: 0.1495  $cm^3$  N (719 mm Hg, 22°).

$C_{26}H_{19}NO_2$ . Ber. C 82.72, H 5.08, N 3.71.

Gef. „ 82.21, „ 5.50, „ 3.83.

Der Körper löst sich nur sehr schwer in siedendem Ligroin, wenig in Äther, leicht im siedendem Alkohol, Amylalkohol, Eisessig (ca. 1:10) und Aceton, leicht schon bei Zimmertemperatur in Essigester, Benzol, Chloroform, Essigsäureanhydrid und Pyridin. In kalter konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kristalle rötlich und gehen zum Teil mit gelber Farbe in Lösung; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure lösen sie sich rasch mit hellgelber Farbe. Sämtliche Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle sehr stark violett auf.

### Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin- β-Naphthol.

| β-Naphthol % | Benzoin % | Klärungs-(Sinterungs-)Punkte<br>(in ° C) |
|--------------|-----------|--|
| 100          | 0         | 122                                      |
| 78·5         | 21·5      | 110                                      |
| 69·5         | 30·5      | 103 (88·5)                               |
| 58·3         | 41·7      | 92 (88·5)                                |
| 54·7         | 45·3      | 89 (88·5)                                |
| 48·5         | 51·4      | 97 (88·5)                                |
| 39·7         | 60·3      | 106·5 (88·5)                             |
| 29·1         | 70·9      | 116                                      |
| 14·1         | 85·9      | 126·5                                    |
| 0            | 100       | 133·5                                    |