

Zur Kenntnis der bromierten 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumarone

Von

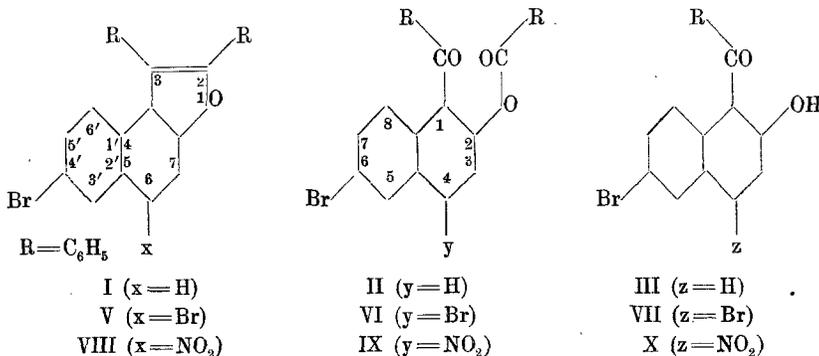
O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER *

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

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

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER kondensierten kürzlich¹ Benzoin und β -Naphthol zu 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron, das bei seiner Bromierung unter milden Bedingungen ein Monobromderivat, das 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron, gab. Daß in letzterem das Bromatom die 6-Stellung einnimmt, konnten sie durch seine Synthese aus Benzoin und 4-Brom-2-oxy-naphthalin beweisen.

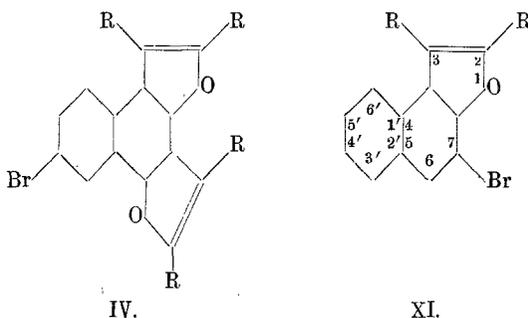
Diese Versuche luden dazu ein, auch andere bromierte β -Naphthole mit freier 1-Stellung mit Benzoin zur Reaktion zu bringen. Unter diesen ist das 6-Brom-2-oxy-naphthalin am leichtesten zugänglich. Es wurde mittels 73% iger Schwefelsäure mit der gleichmolaren Menge Benzoin in der schon mehrfach beschriebenen Weise bei 160—170° kondensiert. Die durch Voreinigung, Vakuumdestillation und Umkristallisieren erhältlichen blaßgelben Tafeln des entstandenen 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarons oder 6'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) $C_{24}H_{15}OBr$ (I) schmelzen bei 150°.



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

¹ Vgl. die vorstehende Arbeit.

Als Nebenprodukt wurde aus dem Sublimationsrückstande von I über ein Pikrat eine sehr kleine Menge eines in hellgelben Blättern kristallisierenden Körpers der Zusammensetzung $C_{33}H_{23}O_2Br$ und des Schmp. 280° erhalten. Die Kohlenstoffwerte fielen zwar zu nieder aus, doch ist an der Richtigkeit der Formel nicht zu zweifeln. Sie zeigt, daß hier ein Naphthalin-komplex mit zwei Benzoinmolekülen zusammengetreten ist. Diesen Vorgang darf man sich vielleicht so vorstellen, daß zuerst ein kleiner Teil des Kondensationsproduktes I an der Stelle 6 des Benzocumarons durch die Schwefelsäure zu einem Oxykörper oxydiert wurde und letzterer sich dann mit noch einem Moleküle Benzoin kondensierte (etwa wie IV).



Die Oxydation von I mit Chromsäureanhydrid führte zum 6-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{15}O_3Br$ vom Schmp. 141° (II). Die Verseifung dieses Benzoates gab das 6-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin vom Schmp. 125.5° (III), das DILTHEY² sowohl durch Bromierung von 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin als auch aus 6-Brom-2-oxy-naphthalin, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid schon dargestellt hat.

Behandelt man das 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron (I) bei Zimmertemperatur in Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom, so erhält man das fast farblose 6,4'-Dibrom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron oder 4',6'-Dibrom-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) $C_{24}H_{14}OBr_2$ (V), das bei $194\frac{1}{2}^\circ$ schmilzt. Dessen oxydativer Abbau mittels Chromsäureanhydrids gibt das bei $145\frac{1}{2}^\circ$ schmelzende, in farblosen Nadeln kristallisierende 4,6-Dibrom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{14}O_3Br_2$ (VI), das durch Verseifung leicht in das gelbe 4,6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{10}O_2Br_2$ vom Schmp. 191° (VII)

² J. prakt. Chem. NF 150 (1937) 54.

übergeht. Das Acetylderivat des letzteren, das farblose 4, 6-Dibrom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_3Br_2$, schmilzt bei $123^{\circ}5'$.

Es war von vorneherein anzunehmen, daß bei der eben beschriebenen Bromierung des 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarons das neu eintretende Bromatom die Stellung 6 des Benzocumaronkernes einnimmt. Denn die Stelle 6 ist auch beim unsubstituierten Diphenylbenzocumarone die reaktionsfähigste, wie die Entstehung¹ von 6-Brom- bzw. 6-Nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarone unter milden Bedingungen beweist. Wir suchten indessen noch nach einem direkten Beweise und bromierten zu diesem Zwecke 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin in der Erwartung, daß das neu eintretende Bromatom in 6-Stellung des Naphthalinkernes gehen wird, analog der von DILTHEY durchgeführten Bromierung des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins, die zu 6-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin geführt hatte. Nach mehrfacher Reinigung des Rohproduktes erhielten wir tatsächlich eine kleine Menge 4, 6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin (VII), das in allen seinen Eigenschaften mit dem durch den Abbau des 6, 4'-Dibrom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarons erhaltenen übereinstimmte. Damit ist die Stellung des hinzugekommenen Bromatoms in letzterem auch *direkt* bewiesen.

Durch Behandlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig gibt das 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarone leicht und in guter Ausbeute das 4'-Brom-6-nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarone oder 6'-Brom-4'-nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) $C_{24}H_{14}O_3NBr$ (VIII), gelbe Nadeln vom Schmp. $185^{\circ}5'$. Die oxydative Aufspaltung des Furanringes durch Chromsäureanhydrid gab das 6-Brom-4-nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{14}O_5NBr$ (IX), dessen blaßgelbe Täfelchen bei $177^{\circ}5'$ schmelzen. Durch Verseifung entsteht daraus das intensivgelbe 6-Brom-4-nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{10}O_4NBr$ (X) vom Schmp. 217° . Letzteres geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das nur schwachgelbliche 6-Brom-4-nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_5NBr$ vom Schmp. $203^{\circ}5'$ über.

Der Versuch der Kondensation von Benzoin mit 3-Brom-2-oxy-naphthalin führte zum 7-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarone oder 3'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) $C_{24}H_{16}OBr$ (XI), dessen gelbe Nadeln nach der Vorreinigung, Sublimation im Vakuum bei 260 — 270° und nach dem Umkristallisieren bei

144° schmelzen. Mit dem nur um 1° höher schmelzenden 6-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron sowie mit dem 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron (Schmp. 150°) gibt es Schmelzpunktdepressionen bis zu 30°.

Experimenteller Teil.³

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

4,3 g Benzoin und 4,5 g 6-Brom-2-oxy-naphthalin werden unter häufigem Durchschüttein mit 25 g 73%iger Schwefelsäure durch 20 Minuten auf 160—170° erhitzt, wobei eine nennenswerte Bromwasserstoffentwicklung nicht auftritt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird nacheinander mit Wasser, mit verdünnter Lauge und mit Methylalkohol am Wasserbade ausgezogen. Nach dem Trocknen destilliert man es im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxidstrome aus einem Schiffchen, wobei das Produkt bei einer Luftbadtemperatur von 260—290° übergeht. Überschreitet man die letztgenannte Temperatur nicht, so erhält man ein blaßgelbes, häufig erstarrendes Öl; anderenfalls geht eine rotgelbe Verunreinigung mit über, die sich auch durch Umkristallisieren später nicht mehr entfernen läßt. Aus Eisessig, den man zweckmäßig etwas verdünnt, erhält man den Körper in schwach gelblichen Tafeln oder Blättern von rhombischem oder sechseckigem Umrisse, die bei 147° etwas sintern und bei 150° klar schmelzen.

5,080 mg Sbst.: 13,330 mg CO_2 , 1,745 mg H_2O .

4,613 mg Sbst.: 2,22 mg AgBr.

$C_{24}H_{15}OBr$. Ber. C 72,17, H 3,78, Br 20,02.

Gef. „ 71,57, „ 3,83, „ 20,48.

Der Körper kommt aus Alkohol, Amylalkohol und aus wenig Essigsäureanhydrid in Blättern bis dicken Platten von rhombischem oder sechseckigem Umrisse heraus, ebenso aus verdünntem Aceton oder Eisessig. Aus verdünntem Pyridin erhält man eigentümlich gestufte Konglomerate von Stäbchen. In den wasserunlöslichen Lösungsmitteln löst er sich leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper unlöslich, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure färben sich die Kristalle tiefrotbraun und gehen teilweise mit brauner Farbe in Lösung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark violett.

In sehr kleiner Menge ließ sich ein Nebenprodukt der Kondensationsreaktion gewinnen: 4,6 g des Destillationsrückstandes

³) Die Analysen wurden größtenteils von Dipl. Ing. K. LERCHER ausgeführt.

von I (siehe oben) wurden in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit 125 cm^3 einer methyllkoholischen gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Die so erhaltene Mischung wurde durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur ziemlich weitgehend abgedunstet, die ausfallenden roten Massen wurden abgesaugt und mit Ammoniak zerlegt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und aus Essigsäureanhydrid erhielten wir schließlich ein Gemenge von viel schwachgelben Blättern und wenig roten Prismen. Die Kristalle wurden durch langsames Auskristallisieren aus mehr Essigsäureanhydrid zu möglicher Größe anwachsen gelassen und dann mittels Lupe und Glasfaden mechanisch getrennt. Die roten Prismen waren noch recht unrein und schmolzen nach Sinterung gegen 245° . Die gelben Blätter von rhombischem Umriss ließen sich dagegen annähernd rein gewinnen; sie sinterten bei 276° etwas und schmolzen bei 280° vollkommen zusammen.

4'672 mg Sbst.: 12'95 mg CO_2 , 1'69 mg H_2O .

5'215 mg Sbst.: 1'61 mg AgBr.

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 77'14, H 3'92, Br 13'52.

Gef. „ 75'60, „ 4'05, „ 13'14.

Nach diesen Analysenergebnissen kann es sich — trotz des zu tiefen Kohlenstoffwertes — nur um ein Kondensationsprodukt aus einem einfach bromierten Naphthalinkomplexe mit zwei Molekülen Benzoin handeln. Die Schwerlöslichkeit der Substanz und ihr hoher Schmelzpunkt stehen damit im Einklang. Ihre Menge war leider viel zu gering, um einen Abbau durchzuführen.

6-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin



0'5 g 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron und 0'25 g Chromsäureanhydrid werden in je 10 cm^3 gegen Chromsäureanhydrid beständigen Eisessigs gelöst. Die Lösungen werden heiß zusammengelassen, eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen und dann heiß allmählich mit 100 cm^3 Wasser versetzt. Der entstandene orangerote Niederschlag gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig farblose Nadeln, die nach kurzer Sinterung bei 141° klar schmelzen.

3'987 mg Sbst.: 9'76 mg CO_2 , 1'30 mg H_2O .

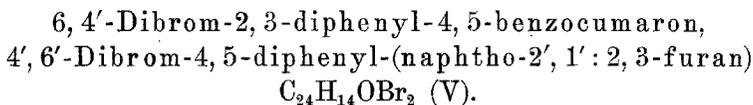
4'154 mg Sbst.: 1'79 mg AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 66'81, H 3'50, Br 18'54.

Gef. „ 66'76, „ 3'65, „ 18'34.

Die Substanz läßt sich aus verdünntem Eisessig, Pyridin und Aceton in langen Nadeln gewinnen. In Ligroin löst sie sich wenig, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst sie leicht mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zu Hellgelb verbläßt.

Verseift man das Benzoat mit methylalkoholischer Lauge, versetzt mit Wasser und destilliert den Methylalkohol ab, so erhält man durch das Einleiten von Kohlendioxyd eine gelbe Fällung, die durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig hellgelbe kurze flache Stäbchen vom Schmp. 125'5° gibt. Es ist das 6-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin (III), das DILTHEY schon auf zwei anderen Wegen erhalten hat. Mischschmelzen unseres Körpers mit der nach DILTHEY durch Bromieren von 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin dargestellten Substanz zeigten keine Schmelzpunktdepression.



0'6 g 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron werden in 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit einer Lösung von 0'27 g Brom in 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei alsbald Nebel von Bromwasserstoff auftreten. Das Lösungsmittel wird durch Aufblasen eines Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand wird aus 40 cm^3 Eisessig umkristallisiert. Die fast farblosen seidenglänzenden Nadeln schmelzen bei 194'5°. Ausbeute fast quantitativ.

3'993 mg Sbst. : 8'82 mg CO_2 , 1'10 mg H_2O .

6'114 mg Sbst. : 4'80 mg AgBr.

$C_{24}H_{14}OBr_2$. Ber. C 60'26, H 2'95, Br 33'44.

Gef. „ 60'24, „ 3'08, „ 33'41.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig (1:65), Essigsäureanhydrid, Alkohol, Amylalkohol, sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in feinen Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, wohl aber sofort und mit roter Farbe auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit stark violetter Farbe.

4, 6-Dibrom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin



1 g 6, 4'-Dibrom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron, gelöst in 75 cm³ siedendem Eisessig, wird mit einer Lösung von 0'6 g Chromsäureanhydrid in 15 cm³ Eisessig eine Stunde am siedenden Wasserbade erhitzt und heiß mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Die ausgefallenen schneeweißen Nadelchen werden aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert und schmelzen dann bei 145'5°. Ausbeute ungefähr 85 % der Theorie.

4'396 mg Sbst.: 9'11 mg CO₂, 1'12 mg H₂O.

5'915 mg Sbst.: 4'26 mg AgBr.

C₂₄H₁₄O₃Br₂. Ber. C 56'48, H 2'77, Br 31'34.

Gef. „ 56'52, „ 2'85, „ 30'65.

Die Substanz kommt aus Eisessig (1:14), Alkohol, Amylalkohol, aus konzentrierten Lösungen von Ligroin und Essigsäureanhydrid sowie aus mit Wasser verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen heraus. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht. In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sie sich allmählich mit roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu Gelb verblaßt.

4, 6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin C₁₇H₁₀O₂Br₂ (VII).

I. 0'5 g 4, 6-Dibrom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0'5 g Natriumhydroxyd in 10 cm³ Methylalkohol eine halbe Stunde am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird bis auf ungefähr 10 cm³ abdestilliert, die rote Lösung mit Wasser versetzt und, wenn nötig, filtriert. Beim Einleiten von Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur fällt ein gelbliches Pulver aus. Aus wenig Eisessig erhält man schwach gelbe Täfelchen; sie geben bei 189° eine trübe Schmelze, die sich bei 191° klärt.

3'801 mg Sbst.: 7'04 mg CO₂, 0'93 mg H₂O.

5'492 mg Sbst.: 5'13 mg AgBr.

C₁₇H₁₀O₂Br₂. Ber. C 50'26, H 2'48, Br 39'38.

Gef. „ 50'51, „ 2'74, „ 39'75.

Der Körper kristallisiert aus Eisessig (1:10), aus konzentrierten Lösungen in Alkohol, Essigsäureanhydrid, Benzol und Chloroform, sowie aus mit Wasser verdünntem Aceton in Täfelchen von rhombischem Umrisse. In Ligroin ist er fast unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst er sich schon in der Kälte leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt. In wäßriger Lauge löst er sich mit goldgelber Farbe. Die alkoholische Lösung der Substanz wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung grünbraun.

II. Dieselbe Substanz wird, wenn auch zunächst weniger rein, durch Bromierung des 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalins erhalten: 0·2 g 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin werden in 2 cm^3 heißem Eisessig gelöst und mit 0·11 g Brom in 2 cm^3 Eisessig durch zwei Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Durch mehrfaches Umkristallisieren der mit Wasser gefällten Substanz aus Eisessig erhält man Täfelchen, die sich in jeder Hinsicht als identisch mit den nach I erhaltenen erweisen.

4, 6-Dibrom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_3Br_2$
(Acetat von VII).

0·1 g 4, 6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin wird in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die erst gelbe Lösung entfärbt sich nach wenigen Minuten. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig schmelzen die farblosen Kristalle bei 123·5°.

4·036 mg Sbst.: 7·49 mg CO_2 , 1·08 mg H_2O .

4·902 mg Sbst.: 4·04 mg AgBr.

$C_{19}H_{12}O_3Br_2$. Ber. C 50·90, H 2·70, Br 35·68.

Gef. „ 50·61, „ 2·99, „ 35·07.

Der Körper läßt sich aus konzentrierten Lösungen in Alkohol, Amylalkohol und Eisessig in prachtvollen Täfelchen von rhombischem Umriss gewinnen; aus verdünntem Eisessig, Alkohol, Aceton und Pyridin erhält man ihn in Stäbchen. In Ligroin ist er fast unlöslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst er sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn allmählich mit roter Farbe; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Lösung unter Abscheidung roter Tröpfchen gelb.

4'-Brom-6-nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron,
6'-Brom-4'-nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan)
 $C_{24}H_{14}O_3NBr$ (VIII).

1 g 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron wird in 80 cm^3 siedendem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0·25 g konzentrierter Salpetersäure ($d = 1·41$) in 10 cm^3 Eisessig versetzt und eine halbe Stunde am siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht werden die entstandenen goldgelben langen Nadeln abgesaugt. Sie sind fast rein und schmelzen nach einmaligem Umkristallisieren bei 185·5°. Um die Kristalle für die Analyse frei von Eisessig zu erhalten, werden sie in einer Achatschale fein zerrieben und bei 110° getrocknet.

4'831 mg Sbst.: 11'41 mg CO₂, 1'43 mg H₂O.

8'877 mg Sbst.: 3'76 mg AgBr,

4'930 mg Sbst.: 0'1342 cm³ N (717 mm, 22°).

C₂₄H₁₄O₅NBr₃. Ber. C 64'86, H 3'18, N 3'15, Br 18'00.

Gef. „ 64'42, „ 3'31, „ 2'97, „ 18'02.

Die Substanz läßt sich aus wenig Essigester, aus Eisessig (1 : 50), Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, aus viel Alkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen erhalten. In Äther ist sie wenig löslich, in Ligroin fast unlöslich; in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet sie stark hellgelb.

6-Brom-4-nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin



1 g 4'-Brom-6-nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron (VIII), gelöst in 50 cm³ siedendem Eisessig, wird mit einer Lösung von 0'7 g Chromsäureanhydrid in 15 cm³ Eisessig eine Stunde am Wasserbade erhitzt und dann allmählich mit Wasser gefällt. Die erhaltenen blaßgelben Kristalle werden aus 15 cm³ Eisessig umkristallisiert und schmelzen nach kurzem Sintern bei 177'5°. Ausbeute fast quantitativ.

5'181 mg Sbst.: 11'37 mg CO₂, 1'34 mg H₂O.

7'819 mg Sbst.: 3'04 mg AgBr.

5'530 mg Sbst.: 0'1416 cm³ N (717 mm, 24°).

C₂₄H₁₄O₅NBr. Ber. C 60'50, H 2'96, N 2'94, Br 16'79.

Gef. „ 59'85, „ 2'96, „ 2'77, „ 16'54.

Aus Eisessig (1 : 15), Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, Essigester, aus viel Alkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin erhält man Täfelchen von rhombischem oder rechteckigem Umriss. In Äther löst sich der Körper wenig, in Ligroin ist er nahezu unlöslich. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst er sich schon bei Zimmertemperatur leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn allmählich mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt.

6-Brom-4-nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin



0'4 g 6-Brom-4-nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden mit 10 cm³ vierprozentiger methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, mit Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd gefällt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus wenig Alkohol oder Eisessig erhält man leuchtend-

gelbe Stäbchen, die bei 215° sintern und bei 217° eine braunrote Schmelze geben. Zur Analyse wird die Substanz feingepulvert und durch 5 Stunden bei 120° getrocknet.

5'175 mg Sbst.: 10'34 mg CO₂, 1'28 mg H₂O.

5'567 mg Sbst.: 2'74 mg AgBr.

5'505 mg Sbst.: 0'1837 cm³ N (717 mm, 22°).

C₁₇H₁₀O₄NBr. Ber. C 54'84, H 2'71, N 3'77, Br 21'48.

Gef. „ 54'49, „ 2'76, „ 3'64, „ 20'94.

Die intensiv gelbe Substanz kommt aus konzentrierten Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Benzol in kompakten prismatischen Kristallen heraus, aus verdünntem Alkohol, Pyridin und Eisessig in Nadeln. In Ligroin ist sie fast unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit roter Farbe, in wäßriger zweiprozentiger Natronlauge mit hellroter Farbe. In achtprozentiger Lauge bilden sich zum Teile rote Tröpfchen. Mit einem Tropfen Eisenchloridlösung färbt sich ihre alkoholische Lösung braun.

6-Brom-4-nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin

C₁₉H₁₂O₅NBr (Acetat von X).

0'1 g 6-Brom-4-nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin wird in 5 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man versetzt mit 30 cm³ Wasser und kristallisiert die ausgeschiedenen farblosen Kristalle aus 2 cm³ Eisessig um. Sie schmelzen nach kurzer Sinterung bei 203'5°. Zur Analyse wurde durch vier Stunden bei 110° getrocknet.

3'701 mg Sbst.: 7'47 mg CO₂, 1'02 mg H₂O.

4'859 mg Sbst.: 2'19 mg AgBr.

4'925 mg Sbst.: 0'1490 cm³ N (716 mm, 26°).

C₁₉H₁₂O₅NBr. Ber. C 55'07, H 2'92, N 3'38, Br 19'30.

Gef. „ 55'05, „ 3'08, „ 3'25, „ 19'18.

Die Substanz kommt aus Eisessig (1:20), Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, viel Methylalkohol und aus verdünntem Eisessig, Pyridin und Aceton in quadratischen bis rechteckigen Platten heraus. In Ligroin ist sie fast unlöslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie allmählich mit roter Farbe.

7-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron,

3'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan)

C₂₄H₁₅OBr (XI).

4'3 g Benzoin werden mit 4'5 g 3-Brom-2-oxy-naphthalin fein verrieben und mit 28 g 73%iger Schwefelsäure auf die schon mehrfach von uns beschriebene Weise dreißig Minuten auf 130° und sodann noch fünfzehn Minuten auf 150° erhitzt. Nach

der Behandlung mit Wasser, warmer verdünnter Lauge und mit Methylalkohol wird das getrocknete Reaktionsprodukt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im langsamen Kohlendioxidstrom bei 260—270° destilliert. Das hierbei übergehende rötliche Öl wird mit siedendem Eisessig aus dem Rohre herausgelöst. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Eisessig und zweimaligem Umkristallisieren aus der 170-fachen Menge Methylalkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 144°.

Mit den beiden vorher beschriebenen Isomeren, dem 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron vom Schmp. 145° und dem 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron vom Schmp. 150° gibt das hier beschriebene 7-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron Schmelzpunktdepressionen bis zu 30°.

4'334 mg Sbst. : 11'45 mg CO₂, 1'44 mg H₂O.

6'538 mg Sbst. : 3'13 mg AgBr.

C₂₄H₁₅OBr. Ber. C 72'17, H 3'79, Br 20'03.

Gef. „ 72'05, „ 3'71, „ 20'38.

Die Substanz läßt sich aus siedendem Alkohol (1:170), Eisessig (1:20) und aus wenig Essigsäureanhydrid umkristallisieren. In allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht; beim Abdunsten bleiben Nadelchen zurück. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nur sehr wenig mit gelber Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure gehen die Kristalle mit tieferer Farbe in Lösung; die Färbung verblaßt jedoch bald und geht in ein liches Rotbraun über. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper violett.