

Über die Kondensation von Benzoin und α -Naphthol und über einige Derivate des 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalins

Von

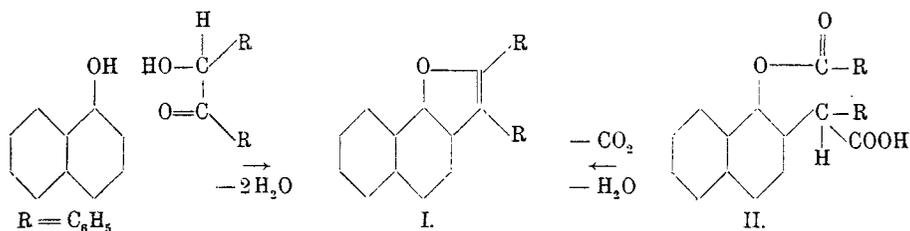
O. DISCHENDORFER, H. HINRICHS* und J. SCHEWISCHENKO

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

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 18. 10. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 10. 1943)

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER¹ haben im Jahre 1942 das Kondensationsprodukt von je einem Molekül Benzoin und β -Naphthol, das 2,3-Diphenyl-4,5-benzo-cumaron, dargestellt und konstitutiv aufgeklärt. Es war nun von Interesse, auch die Kondensation von Benzoin und α -Naphthol zu studieren, die in analoger Weise zum 2,3-Diphenyl-6,7-benzo-cumaron oder 4,5-Diphenyl-(naphtho-1',2':2,3-furan) (I) führen mußte.



Äquimolare Mengen von Benzoin und α -Naphthol wurden in der üblichen Weise² mittels 73% iger Schwefelsäure bei 125 bis 130° zur Reaktion gebracht. Das zunächst von Schwefelsäure und leichtlöslichen Verunreinigungen befreite Rohprodukt wird

* Dissertation Graz, Technische Hochschule (D 306).

¹ Mh. Chem. 74 (1943) 135, 149, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 151 (1942) 69, 83.² Mh. Chem. 62 (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 69; Mh. Chem. 66 (1935) 201, 255, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 333, 387; Mh. Chem. 68 (1936) 10, 41, 81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 230, 261, 301; Mh. Chem. 74 (1941) 25, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 150 (1941) 99.

durch Destillation im Vakuum und mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Das in einer Ausbeute von 33 % der Theorie entstandene 2,3-Diphenyl-6,7-benzocumaron $C_{24}H_{16}O$ (I) kristallisiert in Nadeln vom Schmp. 100° und ist identisch mit dem von B. I. ARVENTI³ durch Erhitzen von Phenyl-[1-(benzoyloxy)-naphthyl(2)]-essigsäure (II) dargestellten Körper. Eine rote Pikrinsäureverbindung der Substanz (molares Verhältnis der Komponenten 1 : 1) schmilzt bei 139° .

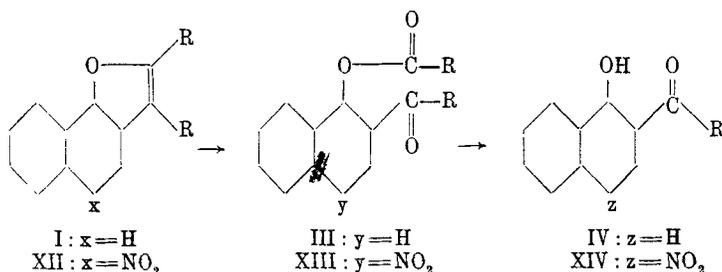
Durch die Oxydation des Kondensationsproduktes (I) hat ARVENTI das 1-Benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin (III) vom Schmp. 163° und durch Verseifung dieses Körpers das 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin (IV) vom Schmp. 65° erhalten. Letzteres bekommt man nach einem Patent der SCHERING-KAHLBAUM A. G.⁴ auch aus α -Naphthol und Benzoesäure bei Gegenwart von Tonsil mit dem Schmp. 65° . Dagegen geben EDMINSON und HILDITCH⁵ an, daß ihr aus α -Naphthol, Benzoesäure und Zinkchlorid dargestelltes 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin aus verdünntem Alkohol in gelben Kristallen vom Schmp 77° herauskommt, was aber ARVENTI als unrichtig bezeichnet.

Wir erhielten beim Abbau des nach unserer Methode erhaltenen Kondensationsproduktes (I) das 1-Benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin mit dem Schmp. 164° ; das 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin gab bei 65° eine trübe Schmelze, die erst bei 69° klar wurde. Ganz ähnlich verhielt sich das nach EDMINSON (l. c.) dargestellte 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin. Erst bei größeren Ansätzen und wiederholter energischer, aber auch sehr verlustreicher Reinigung aus unverdünntem Alkohol zeigten beide Präparate nach Sinterung bei 70° den Schmp. 71.5° . Zum gleichen Schmelzpunkte, aber mit weit besserer Ausbeute kamen wir, als wir den Körper über sein Azetat reinigten. Letzteres ist im Anfang gelb, wird aber bei mehrmaligem Umkristallisieren nahezu farblos. Neben dieser so sichtbar werdenden, aber dem unveresterten Körper fest anhaftenden gelben Verunreinigung bildet sich hier, wie stets beim Erhitzen von α -Naphthol mit Kondensationsmitteln, etwas α -Dinaphthyläther, der aber bei öfterem Umkristallisieren leicht in die Mutterlaugen geht.

³ Bull. Soc. chim. France (5) 4, 999 (Chem. Zbl. 1937, II, 1573).

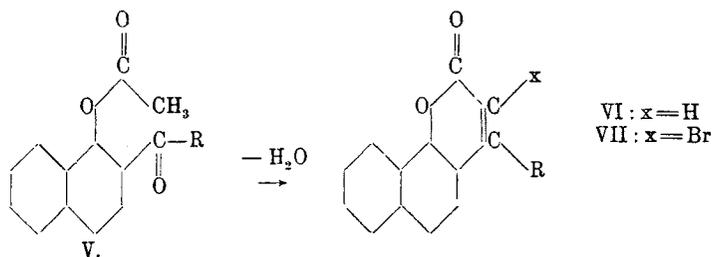
⁴ E. P. 397.505 (Chem. Zbl. 1934, I, 129); vgl. auch Am. Pat. 1,995.402.

⁵ J. chem. Soc. London 97 (1910) 226 (Chem. Zbl. 1910, I, 1253).



UJAGAR SING CHEEMA und seine Mitarbeiter⁶ haben versucht, durch Erhitzen von 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum entsprechenden Cumarinderivate zu gelangen, sie haben aber nur das schon erwähnte 1-Acetoxy-2-benzoyl-naphthalin (V) vom Schmp. 118° (O. D. u. Mitarbeiter 120°) erhalten. Nun haben schon im Jahre 1927 O. DISCHENDORFER und W. DANZIGER⁷ durch die Anwendung viel höherer Temperaturen, nämlich durch halbstündiges Erhitzen auf 140—160° und nachfolgende Destillation bei 320° aus dem 2-Acetoxy-1-benzoyl-naphthalin — also aus einem Naphthalinderivate mit den gleichen Substituenten, aber in vertauschter Stellung — 4-Phenyl-5, 6-benzo-cumarin dargestellt.

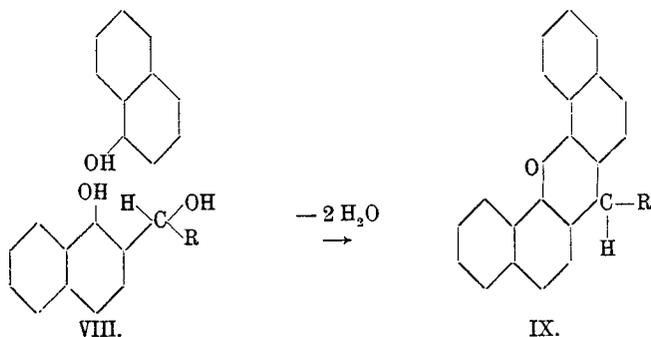
In gleicher Weise gelang es uns nun, durch einfaches Erhitzen auf 220—270° aus dem 1-Acetoxy-2-benzoyl-naphthalin (V) ein Mol Wasser abzuspalten, wobei sich ein Laktoring bildet. Das im Kohlendioxidstrome destillierte gelbe Rohprodukt löst sich in siedendem Methylalkohol bis auf eine sehr geringe Menge eines schwer löslichen Körpers (siehe unten) leicht auf. Aus dem Filtrate erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren farblose Stäbchen mit dem Schmp. 127°. Sie sind das gesuchte 2-Oxo-4-phenyl-7, 8-benzo-(1, 2-chromen) oder kürzer 4-Phenyl-7, 8-benzo-cumarin $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (VI).



⁶ J. chem. Soc. London 1932, 925 (Chem. Zbl. 1932, I, 2716).

⁷ Mh. Chem. 48 (1927) 315.

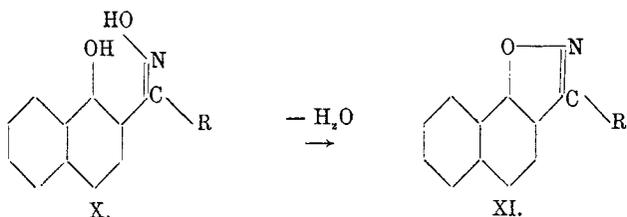
Der oben erwähnte, in sehr kleiner Menge entstehende schwerlösliche Körper wird am besten erhalten, wenn man zuerst das Phenyl-benzo-cumarin (VI) im Kohlendioxydstrome bei gewöhnlichem Drucke und bei Temperaturen von 240—270° abdestilliert und dann den dunkelbraunen Schiffchenrückstand bei Temperaturen bis zu 350° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert. Die aus Essigsäureanhydrid erhältlichen hellbraunen Blätter schmelzen bei 253° und sind vielleicht das bisher unbekannte 9-Phenyl-3, 4 : 5, 6-dibenzo-xanthen (IX). Es könnte sich aus dem zunächst durch Reduktion von 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin gebildeten sekundären Carbinole (VIII) durch Kondensation mit einem Moleküle α -Naphthol gebildet haben. Ob diese Vermutung richtig ist, kann erst eine künftige Untersuchung zeigen.



In das 4-Phenyl-7, 8-benzo-cumarin (VI) läßt sich bei Zimmertemperatur leicht ein Bromatom einführen. Es entsteht das 3-Brom-2-oxo-4-phenyl-7, 8-benzo-(1, 2-chromen) oder 3-Brom-4-phenyl-7, 8-benzo-cumarin $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ (VII) vom Schmp. 187.5°.

Behandelt man das 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin in der üblichen Weise mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat, so entsteht sein bei 181—182° unter Zersetzung schmelzendes Oxim $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (X). Versetzt man letzteres bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure, so erhält man das in farblosen Nadeln vom Schmp. 87.5° kristallisierende 3-Phenyl-(naphtho-2', 1' : 4, 5-isoxazol) oder 3-Phenyl-6, 7-benzo-indoxazen $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}$ (XI). Es handelt sich hier tatsächlich um ein Isoxazolderivat. Denn das isomere 2-Phenyl-(naphtho-2', 1' : 4, 5-oxazol), das sich hier aus X durch BECKMANNsche Umlagerung ebenfalls bilden könnte, schmilzt nach WORMS⁸ bei einer gänzlich anderen Temperatur, nämlich erst bei 122°.

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 15 (1882) 1816.



Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzo-cumaron (I) erhielten wir ein Gemisch isomerer Nitrokörper, aus dem sich durch wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren in einer Ausbeute von ungefähr 10 % der Theorie das 5-Nitro-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumaron $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (XII) vom Schmp. 221.5° herausarbeiten ließ. Durch die Oxydation mittels Chromsäureanhydrid erhielten wir daraus das 4-Nitro-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ (XIII) vom Schmp. 170° , das bei seiner Verseifung das gelbe 4-Nitro-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (XIV) vom Schmp. 131° (Acetat $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ vom Schmp. 145.5°) gab. Der Beweis, daß sich in letzterer Verbindung die Nitrogruppe in 4-Stellung des Naph-

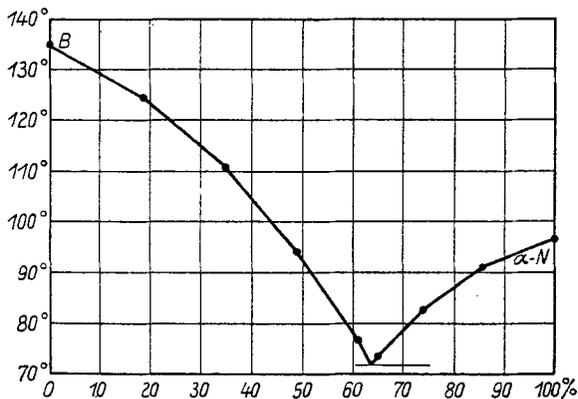


Fig. 1.

thalinkernes befindet, ließ sich durch die Nitrierung von 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin erbringen, die nach den Substitutionsregeln der aromatischen Chemie in p-Stellung zur Hydroxylgruppe vor sich gehen mußte. Das entstehende 4-Nitro-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin ist identisch mit dem durch Abbau erhaltenen. Die Nitrierung des Benzocumaronkernes war also in Stellung 5 vor sich gegangen.

Durch längeres Nitrieren des Kondensationsproduktes (I) mit Salpetersäure in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid ließ sich eine sehr kleine Menge eines schwerlöslichen x, x' -Dinitro-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumarons $C_{24}H_{16}O_5N_2$ vom Schmp. 290° gewinnen. Über die Stellung der Nitrogruppen in diesem Körper kann noch nichts gesagt werden.

Die Mischschmelzpunktkurve von Benzoin und α -Naphthol zeigt ein Eutektikum bei 72° bei einer Zusammensetzung der Schmelze aus 36.3% Benzoin und 63.7% α -Naphthol. Eine Molekülverbindung der beiden Komponenten läßt sich nicht nachweisen.

Experimenteller Teil.

2, 3-Diphenyl-6, 7-benzocumaron $C_{24}H_{16}O$ (I),
4, 5-Diphenyl-(naphtho-1', 2': 2, 3-furan).

24 g Benzoin und 16.3 g α -Naphthol (äquimolare Mengen) werden innig verrieben und mit 73%iger Schwefelsäure im Graphitbade 25 Minuten unter öfterem Durchschütteln auf $125-135^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Schwefelsäure vorsichtig von dem dunkelbraunen Harz ab und wäscht den Rückstand unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Wasser, mit verdünnter Lauge und wieder mit Wasser. Schließlich wird das Produkt mit 200 cm^3 90%igem Alkohol am Rückflußkühler 2 Stunden ausgekocht. Der harzartige Rückstand wird zunächst bei 130° möglichst gut getrocknet und dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei $220-230^\circ$ unter Durchleiten von Kohlendioxyd aus einem Schiffchen herabdestilliert. Das übergehende braungelbe Öl kristallisiert teilweise und gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus der 45fachen Menge Methylalkohol blaßgelbliche Nadeln, welche bei 100° schmelzen. Ausbeute 12 g (33% der Theorie).

$C_{24}H_{16}O$. Ber. C 89.96, H 5.04.
Gef. „ 90.49, „ 5.23.

Der Körper läßt sich aus Methylalkohol sowie aus wenig Eisessig, Amylalkohol und Essigsäureanhydrid in Nadeln erhalten, ebenso aus verdünntem Azeton und Pyridin. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst er sich schon bei Zimmertemperatur leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper nicht, rasch jedoch bei Zusatz einer Spur Salpetersäure unter tiefer braunroter Färbung, die bald in Hellrot übergeht. Beim Erhitzen sublimiert die Substanz leicht und vollständig. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet sie stark grünlich.

Pikrat des 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzocumarons $C_{24}H_{16}O \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$.

0.1 g 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzocumaron werden in 5 cm^3 siedendem Methylalkohol gelöst, hierauf mit 0.25 g Pikrinsäure versetzt und erwärmt. Aus der roten Lösung fällt beim Erkalten das Pikrat in Form rechteckiger roter Blätter aus, die nach vorheriger Sinterung bei 139° schmelzen.

$C_{24}H_{16}O$. 1 C_6H_5OH (NO_2)₃. Ber. C_6H_5OH (NO_2)₃ 41·71.

Gef. „ „ 42·74.

Das Pikrat läßt sich aus wenig Methylalkohol umkristallisieren.

1-Acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{14}O_3$ (V).

Dieses schon von UJAGAR SING CHEEMA (l. c.) mit dem Schmp. 118° dargestellte Acetat bekamen wir durch dreistündiges Kochen des rohen, nach ARVENTI l. c.) oder nach EDMINSON (l. c.) hergestellten 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalins mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und Umkristallisieren des erhaltenen gelben Produktes aus Methylalkohol bis zum Farbloswerden. Die Nadelchen schmelzen bei 120°.

$C_{19}H_{14}O_3$. Ber. C 78·59, H 4·86

Gef. „ 78·12, „ 4·91.

Die Substanz kommt aus wenig Methylalkohol oder Eisessig in farblosen Nadeln heraus, ebenso aus verdünntem Aceton oder Pyridin. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie sofort mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt. Durch Verseifung des Acetats erhält man sofort reines 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin vom Schmp. 71·5°.

2-Oxo-4-phenyl-7,8-benzo-(1,2-chromen) $C_{19}H_{12}O_2$ (VI),
4-Phenyl-7,8-benzocumarin.

1·75 g 1-Acetoxy-2-benzoyl-naphthalin werden in einer Eprovette im Luftbade langsam erhitzt. Bei 220° beginnt lebhaftere Wasserdampfentwicklung. Man erhitzt im Laufe von zwei Stunden bis auf 270° und destilliert dann aus einem in einem Rohre stehenden Schiffchen im Kohlendioxydstrome. Bei 240—270° geht ein lichtgelbes, bei weiterer Temperatursteigerung bis 350° ein dunkelbraunes Harz über. Es löst sich in siedendem Methylalkohol bis auf eine kleine Menge eines kristallisierten, schwer löslichen Produktes (s. u.). Aus dem etwas eingengten Filtrate kristallisiert das 4-Phenyl-7,8-benzocumarin in lichtgelben Nadeln, welche nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren den konstanten Schmp. 127° zeigen.

$C_{19}H_{12}O_2$. Ber. C 83·79, H 4·45

Gef. „ 83·87, „ 4·50.

Aus Methylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Amylalkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin kristallisiert die Substanz in Nadeln. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löst sie sich sehr leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit orange-gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz. In siedender alkoholischer Lauge löst er sich leicht und bleibt auch auf Wasserzusatz in Lösung (Aufspaltung der Laktongruppe).

Der oben erwähnte schwer lösliche Körper wird am besten erhalten, wenn man den nach dem Abdestillieren des Cumarinderivates im Schiffchen zurückbleibenden dunkelbraunen Rückstand im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei Temperaturen bis zu 350° im Kohlendioxydstrome destilliert. Das übergehende dunkelbraune

Harz gibt beim Umkristallisieren aus Eisessig und dann aus Essigsäureanhydrid eine sehr geringe Menge gelbbranner Blättchen vom Schmp. 253°.

$C_{27}H_{18}O$. Ber. C 90'47, H 5'06

Gef. „ 91'07, „ 4'85.

Wie im theoretischen Teile dieser Mitteilung dargelegt wurde, handelt es sich hier vielleicht um das bisher unbekannte 9-Phenyl-3, 4 : 5, 6-dibenzo-xanthen oder 4-Phenyl-(dinaphtho-1', 2' : 2, 3; 2'', 1'' : 5, 6-pyran) (IX). Die Lösungen der Substanz fluoreszieren mehr oder weniger stark grün. Aus wenig Chlorbenzol kristallisiert sie in sechseckigen Blättchen.

3-Brom-2-oxo-4-phenyl-7, 8-benzo-(1, 2-chromen) $C_{19}H_{11}O_2Br$ (VII),

3-Brom-4-phenyl-7, 8-benzo-cumarin.

0'2 g des 4-Phenyl-7, 8-benzo-cumarins vom Schmp. 127° wurden in 15 cm^3 Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 0'2 g Brom in 5 cm^3 Chloroform versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Brom wird unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff allmählich aufgenommen. Das Chloroform wurde durch Aufblasen von Luft verjagt. Der Rückstand, ein schwach gelbliches Öl, wurde zunächst aus 30 cm^3 siedendem Methylalkohol, dann aus verdünntem Pyridin und schließlich aus Eisessig umkristallisiert. Die weißen Nadelchen schmelzen nach dem Trocknen bei 100° nach kurzer Sinterung bei 187'5°.

$C_{19}H_{11}O_2Br$. Ber. C 64'95, H 3'16, Br 22'77

Gef. „ 65'26, „ 3'08, „ 24'00.

Die Substanz kommt aus Alkohol, Amylalkohol, aus wenig Eisessig sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadeln heraus. Sie löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit hellgelber Farbe. In alkoholischer Lauge löst er sich mit hellgelber Farbe; auf Wasserzusatz findet keine Fällung statt.

Oxim des 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalins $C_{17}H_{13}O_2N$ (X).

3'9 g 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin werden in 80 cm^3 siedendem acetonfreiem Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 1'65 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3'30 g Natriumacetat in 10 cm^3 Wasser versetzt und am Rückflußkühler 10 Stunden gekocht. Man versetzt dann nochmals mit einer Lösung von 0'5 Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Natriumacetat in 2 cm^3 Wasser und kocht nochmals 6 Stunden. Der Alkohol wird am Wasserbade weitgehend abdestilliert. Aus der rückbleibenden rötlichbraunen Lösung kommen beim Stehen über Nacht Kristalle heraus, die abgesaugt, in der zehnfachen Menge siedenden Alkohols gelöst und unter Zusatz von Tierkohle gekocht werden. Auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich aus der filtrierten Lösung farblose, rechtwinklig abgeschnittene kleine Prismen aus, die nach vorheriger Sinterung bei 181—182° unter Rotfärbung (Zersetzung) schmelzen. Ausbeute ca. 2'5 g (60 % d. Th.).

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77'53, H 4'98, N 5'32

Gef. „ 77'03, „ 4'76, „ 5'67.

Aus Eisessig und Amylalkohol sowie aus verdünntem Aceton und Methylalkohol erhält man die Substanz beim Abkühlen der Lösungen in gerade abge-

schnittenen Prismen. In Ligroin ist sie unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht mit rotgelber Farbe. Sie löst sich in heißer achtprozentiger Lauge und kommt daraus beim Abkühlen in Form glänzender Blättchen heraus.

3-Phenyl-(naphtho-2', 1': 4, 5-isoxazol) $C_{17}H_{11}ON$ (XI),
3-Phenyl-6, 7-benzo-indoxazen.

0,2 g Oxim des 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalins wurden in 5 cm³ Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Flüssigkeit etwas erwärmt. Nach einstündigem Stehen wird die orangegelbe Lösung mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Die ausgeschiedene weiße Substanz wird in 5 cm³ siedendem Methylalkohol gelöst. Beim Stehen in der Kälte kommen zunächst kleine Mengen Ausgangsmaterial (Oxim), dann auf Zusatz von wenig Wasser kleine Mengen eines grünlichen Öles heraus, von denen abgegossen wird. Die gelbe abgegossene Lösung gibt auf weiteren Wasserzusatz schneeweiße Blättchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 87,5° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz vorsichtig erst bei 50° und schließlich bei 70° getrocknet.

$C_{17}H_{11}ON$. Ber. C 83,23, H 4,52, N 5,72
Gef. „ 83,52, „ 4,28, „ 5,71.

Der Körper läßt sich aus wässrigem Alkohol, Eisessig, Aceton und Pyridin in Nadeln gewinnen. Er löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn ebenfalls leicht.

5-Nitro-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumaron $C_{24}H_{15}O_3N$ (XII),
4'-Nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-1', 2': 2, 3-furan).

2 g 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzo-cumaron werden in 30 cm³ Eisessig heiß gelöst und portionenweise unter kräftigem Umschütteln mit einer Lösung von 1,2 g Salpetersäure ($d=1,42$), gelöst in 5 cm³ Eisessig, versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird alsbald braunrot. Sie wird eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade und dann 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Der ausgeschiedene, in leuchtend gelben Nadelbüscheln kristallisierende Nitrokörper wird, um ihn von zugleich entstandenen isomeren Produkten zu trennen, zehnmal aus Eisessig umkristallisiert. Die gelben Nadelchen schmelzen nunmehr konstant bei 221,5°. Ausbeute 0,25 g (10% d. Th.).

$C_{24}H_{15}O_3N$. Ber. C 78,88, H 4,14, N 3,83
Gef. „ 78,72, „ 4,38, „ 3,85.

Die Substanz wird aus Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in blaßgelben Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich. Sie löst sich aber sofort mit tieferer Farbe, wenn man eine Spur konzentrierter Salpetersäure zusetzt.

4-Nitro-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{15}NO_3$ (XIII).

0·2 g 5-Nitro-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron werden in 10 cm^3 Eisessig heiß gelöst und mit einer Lösung von 5 cm^3 Eisessig, enthaltend 0·1 g Chromsäureanhydrid, portionenweise versetzt. Die grüne Lösung wird nun eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade stehen gelassen und dann allmählich mit Wasser versetzt. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmilzt nach kurzer Sinterung bei 170°.

$C_{24}H_{15}O_3N$. Ber. C 72·52, H 3·80, N 3·52
Gef. „ 71·93, „ 4·11, „ 3·59.

Die Substanz läßt sich aus verdünntem Aceton und Pyridin, aus Methylalkohol und wenig Eisessig in farblosen Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löst sie sich schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie allmählich mit gelber Farbe.

4-Nitro-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{11}O_4N$ (XIV).

I. 0·2 g 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin (hergestellt durch die Oxydation des 2,3-Diphenyl-6,7-benzo-cumaron und nachfolgende Verseifung des entstandene n Benzoes) werden in 1 cm^3 siedendem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0·075 g konzentrierter Salpetersäure ($d=1·41$) in 2 cm^3 Eisessig 45 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton und aus Methylalkohol schmelzen die leuchtend gelben Nadelchen bei 131°.

$C_{17}H_{11}O_4N$. Ber. C 69·60, H 3·78, N 4·78
Gef. „ 69·10, „ 3·77, „ 5·18.

Die Substanz läßt sich aus Methylalkohol, Amylalkohol, aus wenig Ligroin, sowie aus verdünntem Aceton in gelben Nadeln gewinnen. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verblaßt. Heiße verdünnte Natronlauge löst den Körper mit gelber Farbe, beim Abkühlen kommt ein Teil der Substanz in Form feiner Nadeln wieder heraus. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung rotbraun.

II. 0·2 g 4-Nitro-1-benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin werden mit 15 cm^3 2%iger methylalkoholischer Lauge 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Schon nach einigen Sekunden geht das farblose Produkt mit gelbroter Farbe in Lösung. Man setzt nun 50 cm^3 Wasser hinzu, destilliert den Methylalkohol ab und fällt das 4-Nitro-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin durch Einleiten eines Kohlendioxydstromes. Nach 12stündigem Stehen ist der ursprünglich sehr feine Niederschlag filtrierbar geworden. Die aus Methylalkohol erhaltenen gelben Nadelchen schmelzen bei 131°. Ihr Mischschmelzpunkt mit dem aus 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin durch Nitrierung gewonnenen Produkt zeigt keine Depression.

$C_{17}H_{11}O_4N$. Ber. N 4·78
Gef. „ 4·62.

4-Nitro-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}O_5N$.

0·2 g 4-Nitro-1-oxy-2-benzoyl-naphthalin werden mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich tiefgelbe Lösung wird dabei fast farblos. Nach dem Abkühlen zersetzt man das Essigsäureanhydrid mit 25 cm^3 Wasser und erhält aus Methylalkohol schwachgelbe Blätter, die bei 145·5° schmelzen.

$C_{19}H_{13}O_5N$. Ber. C 68·04, H 3·91, N 4·18
Gef. „ 67·46, „ 3·97, „ 4·50.

Die Substanz läßt sich aus Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und aus wenig Essigsäureanhydrid umkristallisieren. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

 α, α' -Dinitro-2, 3-diphenyl-6, 7-benzo-cumaron $C_{24}H_{14}O_5N_2$.

2·25 g 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzo-cumaron werden in einem Gemisch von 12 cm^3 Eisessig und 8 cm^3 Essigsäureanhydrid bei Siedehitze gelöst, tropfenweise mit 1·4 cm^3 Salpetersäure ($d=1·41$) versetzt und am Rückflußkühler 5 Stunden im Sieden erhalten, dann werden nochmals 0·7 cm^3 Salpetersäure hinzugefügt und es wird nochmals 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die abgeschiedenen gelbroten kristallinen Massen werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen, getrocknet und aus Chlorbenzol mehrfach bis zur Schmelzpunkt-konstanz umkristallisiert. Die orangegelben Stäbchen schmelzen bei 290°. Ausbeute an reinem Produkt 0·13 g.

$C_{24}H_{14}O_5N_2$. Ber. C 70·22, H 3·44, N 6·33
Gef. „ 70·09, „ 3·71, „ 6·56.

Die Substanz kommt aus Chlorbenzol und aus sehr wenig Nitrobenzol in flachen Stäbchen, aus Essigsäureanhydrid in feinen Nadelbüscheln heraus. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nur sehr wenig mit hellgelber Farbe.

Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin- α -Naphthol.

α -Naphthol %	Benzoin %	Klärungs- (Sinterungs-) Punkte (in ° C)
100	0	97
85·4	14·6	91
74·5	25·5	83 (72)
65·2	34·8	73·5 (72)
64·0	36·0	72·5 (72)
60·6	39·4	77·5 (72)
49·4	50·6	94
35·1	64·9	110·5
19·0	81·0	124·5
0	100	134·5