

2.725 mg Sbst.: 8.840 mg CO<sub>2</sub>, 2.270 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 90.50, H 9.50. Gef. C 90.51, H 9.54.

$d_4^{20} = 1.0612^9$ ;  $n_D^{20} = 1.5806^9$ ; Mol.-Refrakt. Ber. für: C<sub>16</sub>H<sub>20</sub> |  $\bar{3}$  66.28. Gef. 66.30.

### Pyren (XXI).

Überraschend glatt lassen sich dem Dekahydro-pyren 10 Wasserstoffatome entziehen, wenn man es im CO<sub>2</sub>-Strom über Bleioxyd-Bimstein leitet: die Bleioxyd-Schicht kann kurz sein (15–20 cm), die Temperatur muß aber — das ist das Wesentliche — die helle Rotglut erreichen. Das braune, beim Erkalten schnell erstarrende Destillat zeigte nach dem Abpressen auf Ton sofort den Schmp. 140° (Ausbeute 70% d. Th.). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Farbe hell, der Schmp. stieg auf 150°.

0.2023 g Sbst.: 0.7040 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 95.01, H 4.99. Gef. C 94.95, H 4.70.

Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs, der bemerkenswerterweise weder bei den synthetischen Versuchen Freunds (l. c.), noch Fleischer's (l. c.) in diesem Zustande der Reinheit erhalten worden war, zeigten in typischer Weise die gelbgrüne, an Uranglas erinnernde Fluorescenz des Pyrens.

Zur Identifizierung wurde die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure versetzt: die sich sofort dunkelbraun färbende Flüssigkeit schied nach wenigen Augenblicken einen Brei von roten, glänzenden Nadeln ab, die nach dem Trocknen sogleich den richtigen Schmp. 222° des Pyren-Pikrats zeigten.

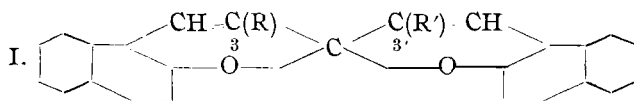
0.1076 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 763 mm). — C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 9.74. Gef. N 9.71.

## 149. W. Dilthey und H. Wübken: Zur Kenntnis der Spiropyrane. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, VI. <sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. März 1928.)

Die fast gleichzeitig von drei Seiten<sup>2)</sup> aufgefundene, merkwürdige Tatsache, daß an sich farblose Spiro-dinaphthopyrane (I.) beim Erhitzen besonders in Lösungsmitteln intensive Farbe — dunkelrot bis blau — annehmen, die beim Abkühlen wieder verschwindet, ist Gegenstand weiterer Untersuchung gewesen. Als Ursache des Farbigerwerdens haben alle Autoren zunächst eine Radikal-Dissoziation ausschließen können, und zwar deshalb, weil die Farberscheinung weder bei Gegenwart von Sauerstoff (C-Radikal), noch bei Gegenwart von Wasserstoff (O-Radikal) irgendwie gehindert ist.



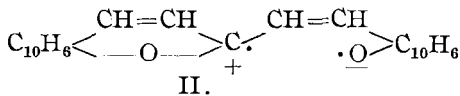
Farbloses Spiro-dinaphthopyran (R und R' = H).

<sup>1)</sup> Im unterkühlten Zustande.

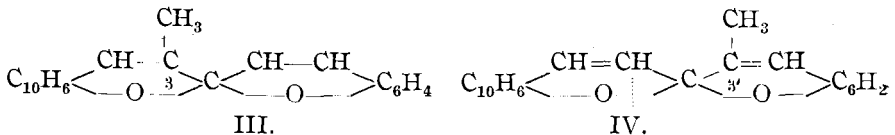
<sup>2)</sup> V. Mitt.: Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 337 [1927].

<sup>2)</sup> Loewenbein und Katz, B. **59**, 1377 [1926]; Dickinson und Heilbron, Journ. chem. Soc. **1927**, 14; W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 179 [1926]; vergl. auch W. Dilthey und R. Wizinger, B. **59**, 1856 [1926]. In dieser Mitteilung soll nur gesagt sein, daß Piperidin insofern als Reagens auf Farbsalze bzw. Ketone gebraucht werden kann, als beim Ausbleiben einer Farbvertiefung mit diesem Reagens sicher kein Chinon vorliegt; siehe hierzu W. Dilthey, Helv. chim. Acta **10**, 866 [1927].

Loewenbein und Katz, sowie anfangs auch Dickinson und Heilbron nahmen chinoide Umlagerung in der Hitze an, während wir ionoide Dissoziation (II) als wahrscheinlich betrachten. In einer neueren Arbeit schließen sich nun Dickinson und Heilbron<sup>3)</sup> unserer Ansicht an, meinen aber, daß für das Zustandekommen der Farbe noch andere Faktoren wichtig sind. Sie finden nämlich, daß nur solche Spiropyrane in heißen Lösungsmitteln farbig werden, in denen das in 3-Stellung eines Naphthopyran-Ringes befindliche H-Atom unsubstituiert ist. Sie zeigen dies einmal dadurch, daß 3,3'-Dialkyl-spiro-dinaphthopyrane (Formel I, R und R' = CH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) keine Farberscheinung in der Hitze geben, und dann auch dadurch, daß zwar das von uns beschriebene 3-Methyl-spiro-benzo-

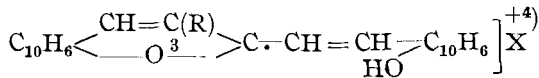


naphthopyran (III) nicht, wohl aber das isomere (IV) in der Hitze rot wird. (Die Dissoziation muß daher zwischen dem zentralen C-Atom und dem einem Naphthopyran-Ring angehörenden O-Atom stattfinden.)



naphthopyran (III) nicht, wohl aber das isomere (IV) in der Hitze rot wird. (Die Dissoziation muß daher zwischen dem zentralen C-Atom und dem einem Naphthopyran-Ring angehörenden O-Atom stattfinden.)

Wenn auch diese Befunde keineswegs gegen die Auffassung der ionoiden Dissoziation sprechen, so kann doch nicht gelehrt werden, daß sie für diese Auffassung nur dann eine Stütze bilden, wenn gezeigt werden kann, daß sie 1. mit der Salzbildungs-Fähigkeit der Spiropyrane mit Säuren in Parallele treten, und 2. überhaupt nicht prinzipieller Natur sind. (Eine wesentliche Stütze für die ionoide Dissoziation ist ja der Umstand, daß die Spiropyrane mit Säuren ebenfalls tiefgefärbte Salze (V) geben, die sich in der



V.

Farbe nur wenig von der in der Hitze ohne Säuren auftretenden unterscheiden.) Beides ist nun tatsächlich der Fall. Substituiert man nämlich die in 3- und 3'-Stellung befindlichen H-Atome, so fällt sofort die bedeutend abgeschwächte Tendenz zur Salzbildung mit Säuren auf, die so gering werden kann, daß man, in üblicher Weise mit Chlorwasserstoff kondensierend, das Salz gar nicht zu fassen bekommt und die Spiropyran-Bildung leicht übersieht. Es hat dies an dem Beispiel des 3,3'-Diäthyl-spiro-dibenzopyrans — erhalten durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Dipropylketon — schon Decker<sup>5)</sup> beobachtet, dessen Befund wir bestätigen können — das Spiropyran fällt trotz HCl-gesättigter Lösung nicht

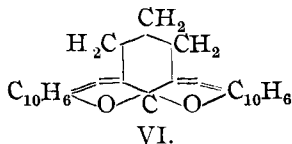
<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1927**, 1699. Das Zentralblatt-Referat dieser Arbeit (C. **1927**, II 2058) gibt den die Übereinstimmung aussprechenden Satz leider nicht wieder, so daß ein unrichtiger Eindruck entsteht.

<sup>4)</sup> vergl. W. Dilthey und R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321 [1928].

<sup>5)</sup> A. **364**, 1 [1908].

als Salz aus. Mit dieser die Basizität abschwächenden Wirkung der 3,3'-Substitution geht ein hypsochromer Farbeffekt einher. Während die in 3-Stellung mono-substituierten Spiro-dinaphthopyrane mit Säuren tiefblaue Salze geben, sind die Salze der 3,3'-Disubstitutionsprodukte nur noch violettstichig rot bis orangerot. Wenn also, wie klar ersichtlich, die Substitution in 3- und 3'-Stellung die Tendenz zur Salzbildung mit Säuren abschwächt, um wie viel mehr muß dies der Fall sein beim Erhitzen in differenten Lösungsmitteln, wobei das die Ionisierung fördernde Säure-H-Atom fehlt und ein intramolekular ionoider Zustand auftreten muß. Die Theorie der intramolekularen Salzbildung verlangt bei derartig in ihrer Basizität geschwächten Molekülen geradezu das Ausbleiben der Farbe in der Hitze.

Zum zweiten Punkt gelang es uns, ein Übergangsglied zu finden, welches trotz 3,3'-Disubstitution dennoch in der Hitze farbig wird. Als wir das Spiro-dinaphthopyran aus Cyclohexanon bereiteten, fiel uns auf, daß die Farbe seiner Salze nicht tief blau, sondern nur violett war, und daß auch die Salz-Beständigkeit nachgelassen hatte. Dennoch waren die Salze noch gut faßbar. Dieses Spiropyran zeigte aber, entsprechend den Angaben von Dickinson und Heilbron (l. c.), weder in Alkohol, noch in Pyridin, Xylol, Chlor-benzol irgend eine Farberscheinung. Es ergab sich jedoch, daß in diesen Lösungsmitteln lediglich die zur Ionisation,

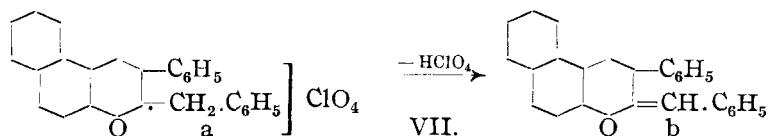


die erschwert ist, erforderliche Temperatur nicht erreicht wird, denn in höher-siedenden Mitteln, z. B. in Diphenyläther (Sdp. 250°), tritt eine deutliche Violettffärbung (die Farbe der Salze ist violett) auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet, beim Erhitzen wieder auftritt usw., ganz so wie bei den andern Spiropyranen. Da es sich hier um ein 3,3'-Disubstitutionsprodukt handelt, ist klar, daß Dickinson und Heilbrons Verallgemeinerung unrichtig ist, und daß durch die 3,3'-Disubstitution zwar ein gradueller, aber kein prinzipieller Unterschied herbeigeführt wird.

Noch ein weiteres Argument für die Annahme einer ionoiden Dissoziation bietet folgende Beobachtung: Bei dem im Versuchsteil beschriebenen 3-Amyl-spiro-dinaphthopyran (I, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R' = H) wird nämlich das Auftreten der Farbe durch wenig Wasser begünstigt und bathochrom beeinflusst. Dieses Spiropyran liefert beim Kochen in ganz trockenem Pyridin nur eine schmutzig violette Farbe, die aber durch Zusatz von ein paar Tropfen Wasser tief blau wird. Da mit mehr Wasser das unveränderte, farblose Spiropyran ausfällt, ist ein chemischer Einfluß des Wassers ausgeschlossen. Unvorstellbar ist auch die Beeinflussung einer „chinoiden“ Umlagerung durch Wasser, während die Förderung einer ionoiden Dissoziation durch Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante ganz natürlich erscheint. Diese Beobachtung ist übrigens nicht vereinzelt, da Dickinson und Heilbron (l. c.) an dem Spiro-benzo-naphtho-pyran ebenfalls mit Wasser eine Vertiefung der Dissoziationsfarbe feststellen konnten.

Recht deutlich zeigt sich die Abnahme der Basizität durch Substitution in 3- und 3'-Stellung bei dem 3,3'-Diphenyl-spiro-dinaphtho-pyran. Dieses löst sich zwar in konz. Schwefelsäure, Trichlor-essigsäure noch farbig, die Salze sind jedoch äußerst unbeständig und werden aus verd. Lösungen überhaupt nicht mehr erhalten. Das bei der Einwirkung von Oxy-naphth-

aldehyd auf Dibenzylketon ausfallende Perchlorat ist ein Naphthopyryliumsalz (VIIa), welches aber auch die Säure recht leicht verliert und dabei in die Anhydrobase (VIIb) übergeht.



Obwohl die Abschwächung der Basizität besonders stark auffällt bei 3,3'-Disubstitutionsprodukten, ist auch schon bei Monosubstitution in 3-Stellung eine geringe Abnahme der Salz-Beständigkeit feststellbar; bei 3-Amyl- und besonders bei 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran ist dies gut zu beobachten.

### Beschreibung der Versuche.

3-Amyl-spiro-dinaphthopyran (I, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R' = H).

Eine Lösung von 3.4 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd und 1.3 g Methylhexylketon in 20 ccm Alkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach einigen Stunden beginnt ein tief blaues salzsaures Salz auszufallen, welches abgesaugt und in alkoholischer Suspension durch Ammoniak in die Pseudobase verwandelt wird. Diese krystallisiert aus verdünntem Pyridin in farblosen Nadeln vom Schmp. 182°. Vor dem Schmelzen tritt Dunkelblaufärbung ein. Die beim 3-Methyl-spiro-dinaphthopyran in heißen Lösungen leicht auftretende Färbung zeigt sich hier merklich erst nach längerem Kochen. In trockenem Pyridin kommt es hierbei nur zu Violettfärbung. Zusatz von wenig Wasser zu dieser Pyridin-Lösung bewirkt jedoch tiefe Blaufärbung.

0.119 g Sbst.: 0.376 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.08, H 6.2. Gef. C 86.18, H 6.0.

Perchlorat (entsprechend V, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>). Aus Eisessig tiefblaue, messing-glänzende Nadeln. Schmp. 256°.

0.166 g Sbst.: 0.0478 g AgCl. — C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 6.8. Gef. Cl 6.19.

Perchlorat der acetylierten Base: Kocht man vorstehendes Perchlorat einige Zeit mit Essigsäure-anhydrid, so schlägt die Lösungsfarbe bald von tiefblau nach blutrot um, und beim Erkalten fällt das Salz in braunen Nadeln aus, die bei 204° unt. Zers. schmelzen.

0.163 g Sbst.: 0.0444 g AgCl. — C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>Cl. Ber. Cl 6.33. Gef. Cl 6.7.

3,3'-Trimethylen-spiro-dinaphthopyran (VI).

Hydrochlorid: Dieses Salz erhält man durch Kondensation von 2 Mol. 2-Oxy-1-naphthaldehyd und 1 Mol. Cyclohexanon in Alkohol mittels Chlorwasserstoffs als dunkelbraune Nadeln von violetter Strichfarbe und dem unscharfen Schmp. 172°. Bei dem Versuch, sie umzukrystallisieren, verlieren sie die Säure. Das übersaure Salz wird nach 10-tägigem Stehen gewichtskonstant und geht in das neutrale Salz über.

0.2306 g Sbst.: 0.0794 g AgCl. — C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 8.35. Gef. Cl 8.52.

Perchlorat: Dieses ist aus der Eisessig-Lösung des Chlorids mit Überchlorsäure leicht zu erhalten. Seine Unbeständigkeit erkennt man leicht beim Erhitzen, wobei die violetten Krystalle schon gegen 160° beginnen Zersetzungs-Erscheinungen zu zeigen, die aber erst bei 190° vollständig sind.

0.1662 g Sbst.: 0.0478 g AgCl. — C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. Cl 7.25. Gef. Cl 7.12.

Das Spiropyran (VI) wird aus den Salzen leicht in siedendem Alkohol mit Ammoniak erhalten. Es kann sowohl aus Benzol, in dem es sich ohne Fluorescenz löst, wie auch aus verdünntem Pyridin in ganz farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 238° eine dunkle Schmelze geben. (Dickinson und Heilbron erhielten schwefelgelbe Krystalle vom Schmp. 234°, die in Benzol Fluorescenz zeigen.) Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure (saurer Salz) wird beim Verdünnen mit Alkohol violett (neutrales Salz). Eisessig löst ohne Salzbildung farblos, Trichlor-essigsäure jedoch violett. Die Lösung in Benzol wird mit Pikrinsäure braunrot und läßt auf Zusatz von Petroläther braunviolett Pikrat fallen, beim Erhitzen wird die Lösung jedoch entschieden heller (Pikrat ist beim Kochen nicht beständig). In heißem Benzol, Alkohol, Pyridin zeigt sich keine Farberscheinung, wohl aber in Diphenyläther. Schon vor dessen Siedepunkt (ca. 250°) zeigt sich deutliche Violett-färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet, beim Kochen wieder auftritt und so fort beliebig oft. Dasselbe ist der Fall in Biphenylenoxyd.

0.1854 g Sbst.: 0.5894 g CO<sub>2</sub>, 0.085 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.6, H 5.1. Gef. C 86.7, H 5.13.

### 3.3'-Dimethyl-spiro-dinaphthopyran (I, R u. R' = CH<sub>3</sub>).

Dieses Spiropyran wurde bereits von Dickinson und Heilbron (l. c.) beschrieben, nach deren Verfahren die Gewinnung allerdings unsicher ist. Wir ließen das chlorwasserstoff-gesättigte Kondensationsgemisch von 2-Oxy-1-naphthaldehyd und Diäthylketon in Eisessig 6 Tage bei mäßiger Wärme stehen, gaben dann viel Äther und wenig Wasser zu und konnten so von sehr spärlich ausgefallenen blauen Krystallen abfiltrieren, die sich als salzsaures Salz des 3-Methyl-spiro-dinaphthopyrans entpuppten. Unser Diäthylketon enthielt also, obwohl rektifiziert, geringe Mengen Methyläthylketon, welches sich so bequem nachweisen läßt. Die ätherische Lösung wurde nun gründlich mit Wasser und danach zur Entfernung unveränderten Aldehyds mit Natronlauge gewaschen. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle wurden nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol farblos und schmolzen bei 237–238°. Ihre orange Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Alkohol orangerot. Trichlor-essigsäure löst braunrot. Das Pikrat ist in der Wärme sehr unbeständig. In heißen Lösungsmitteln zeigt das Spiropyran keine Farberscheinung.

0.2066 g Sbst.<sup>6)</sup>: 0.6507 g CO<sub>2</sub>, 0.104 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.2, H 5.3. Gef. C 85.9, H 5.6.

### 2-Oxy-1-naphthaldehyd und Dibenzylketon.

Da die Kondensation dieser Stoffe leicht zwei Produkte liefert, arbeitet man zur Herstellung des 3.3'-Diphenyl-spiro-dinaphthopyrans (I, R und R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit einem größeren Überschuß an Aldehyd. In voranstehend beschriebener Weise aufarbeitend, erhält man das Spiropyran aus Benzol in farblosen, bei 247–248° schmelzenden Krystallen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs braunrot, hellt sich aber allmählich auf unter Auftreten von Fluorescenz. Trichlor-essigsäure löst dichroitisch grün-

<sup>6)</sup> Analyse des Hr. cand. chem. W. Schommer.

rot. Obwohl die benzolische Lösung mit Pikrinsäure orange wird (beim Erhitzen tritt deutlich Aufhellung ein), konnte kein Pikrat erhalten werden. Farberscheinungen in der Hitze treten nicht auf.

0.1404 g Sbst.: 0.457 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.8, H 4.84. Gef. C 88.77, H 5.08.

#### 2-Benzyl-3-phenyl-naphthopyryliumperchlorat (VIIa).

Eine Eisessig-Lösung von 1.7 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd und 4.2 g Dibenzylketon wird mit etwas 70-proz. Überchlorsäure versetzt und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach längerem Stehen scheidet sich ein dunkelbraunes, krystallinisches Perchlorat ab. Die Säure ist sehr locker gebunden und wird schon bei kurzem Kochen in Alkohol abgespalten. Das reine Perchlorat ist granatglänzend und hat einen gelben Strich. Schmp. nicht sehr scharf bei 212–214°.

0.1681 g Sbst.: 0.0544 g AgCl. — C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Cl. Ber. Cl 7.94. Gef. Cl 8.02.

#### 2-Benzal-3-phenyl-5.6-benzo-2-chroman (VIIb).

Wie schon erwähnt, verliert das voranstehende Perchlorat schon nach kurzem Kochen in Alkohol die Säure und geht dabei in einen lebhaft rot-orangen Körper über, welcher durch Umlösen aus verdünntem Pyridin in schönen Nadeln erhalten wird, die bei 146° schmelzen und mit Überchlorsäure das Perchlorat zurückgeben, im übrigen aber sehr beständig sind. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange mit grüner Fluorescenz.

0.1460 g Sbst.: 0.4816 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 90.17, H 5.24. Gef. C 89.99, H 5.39.

### 150. Roland Scholl: Zur Kenntnis der Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle (7. Mitteilung über freie organische Radikale; nach Versuchen von Edmund Stix, Joachim Donat und Walter Leonhardt).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]  
(Eingegangen am 17. März 1928.)

Die bei der alkalischen Reduktion der Aryl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ketoxime entstehenden violetten *Py*-Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle<sup>1)</sup> (I) sind freie organische Radikale mit zweiwertigem Stickstoff von aminophenolischen Eigenschaften, mit großer Neigung zur Bildung von Solvaten. Sie werden in Lösung durch 3 Äquiv. Br oder OH (aus Kaliumpermanganat) entfärbt. Im übrigen sind es Radikale von ungewöhnlicher Beständigkeit. Wenig empfindlich gegen gewöhnlichen Sauerstoff sind sie, abweichend von den Wielandschen Diaryl-stickstoffen, aber in Übereinstimmung mit dem Goldschmidtschen Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl, unempfindlich gegen Stickoxyd (a. a. O., S. 1685, Fußnote 2). Ihre nächsten, um 1 Wasserstoff ärmeren, chinoiden Oxydationsprodukte werden in Lösung durch Auto-reduktion, ihre nächsten, um 1 Wasserstoff reicheren, hydrochinoiden Reduk-

<sup>1)</sup> 5. und 6. Mitteilung: B. 60, 1236, 1685 [1927].