

vorgenommen. Bei einer Säurekonzentration von $c_1 = 2,275 \times 10^{-3}$ fanden wir:

$$K_1 = 8,77 \times 10^{-5}; \quad K_2 = 4,29 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ$$

die mit den von *Ashton* und *Partington*¹⁾ gemessenen:

$$K_1 = 8,57 \times 10^{-5}; \quad K_2 = 4,46 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ$$

sehr gut übereinstimmen. Bei einer Säurekonzentration von $c_2 = 1,08 \times 10^{-4}$ erhielten wir dagegen:

$$K_1 = 3,03 \times 10^{-5}; \quad K_2 = 2,70 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ,$$

die mit den bei höherer Konzentration gefundenen nur grössenordnungsmässig übereinstimmen. Es muss daher daraus geschlossen werden, dass auch die Dissoziationskonstanten der Harnsäure nur grössenordnungsmässig richtig sind.

Experimentelles.

Die Messungen wurden mit der Chinhydronelektrode im abgeschlossenen Gefäss unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Potentialmessung geschah mit Hilfe einer Manganinmessbrücke und einem Drehspulinstrument als Galvanometer.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt.

31. Über intramolekulare Ionisation

von R. Wizinger und H. Wenning.

(I. II. 40.)

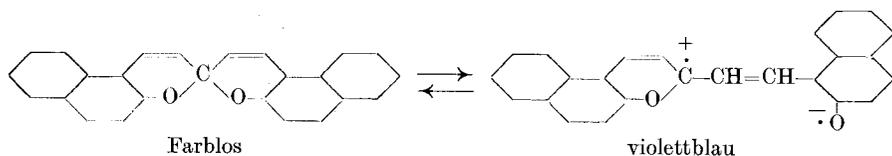
Im Jahre 1926 fanden etwa gleichzeitig *A. Löwenbein* und *W. Katz*²⁾, *W. Dillthey* und *H. Wübken*³⁾, sowie *R. Dickinson* und *I. M. Heilbron*⁴⁾ die merkwürdige Tatsache, dass die farblosen Lösungen von Spiro-dinaphto-pyran in indifferenten Medien beim Erhitzen intensiv violettblau werden; beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Das Phänomen lässt sich beliebig oft wiederholen. Auch beim Schmelzen treten die gleichen Farberscheinungen auf. *W. Dillthey*³⁾ zeigte, dass diese Reaktion darauf zurückzuführen ist, dass der eine Naphtopyranring sich in der Hitze durch Ionisation öffnet:

¹⁾ *H. W. Ashton* und *J. R. Partington*, *Faraday* **30**, 598 (1934).

²⁾ *A. Löwenbein* und *W. Katz*, *B.* **59**, 1377 (1926).

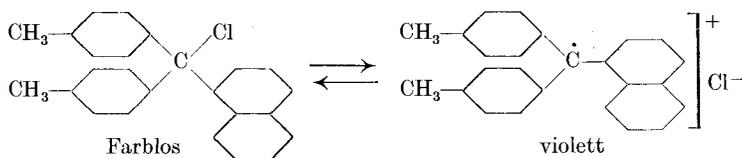
³⁾ *W. Dillthey* und *H. Wübken*, *B.* **61**, 963 (1928); *W. Dillthey*, *C. Berres*, *E. Hölterhoff* und *H. Wübken*, *J. pr.* [2] **114**, 179 (1926); *W. Dillthey* und *R. Wizinger*, *B.* **59**, 1856 (1926).

⁴⁾ *R. Dickinson* und *I. M. Heilbron*, *Soc.* **1927**, 14.



Die tiefe Farbe der ionoiden Form ist ohne weiteres verständlich: Es liegt ein Styryl-pyryliumsalz vor, die bekanntlich alle intensiv farbig sind. Dem Carbenium-chromophor steht in der 2'-Stellung des Benzo-styrylrestes das optisch sehr stark wirksame positivierende Auxochrom O⁻ gegenüber. Die tieffarbige Form ist ein Zwitterion. Carbenium-kation und Naphtolat-anion sind durch eine Vinylen-gruppe miteinander verbunden, sodass sie nicht als selbständige Ionen auftreten können.

Das Spiro-dinaphto-pyran zeigt in seinem ganzen Verhalten grosse Ähnlichkeit mit den Triaryl-chlormethanen. Triphenyl-chlormethan löst sich in Benzonitril bei gewöhnlicher Temperatur farblos, beim Erhitzen wird die Lösung infolge von Ionisation gelb¹⁾. Beim Abkühlen gehen Farbe und Ionisation zurück. Besonders deutlich lässt sich der Vorgang beobachten beim Ditolyl- α -naphtyl-chlormethan in Chlorbenzol²⁾, wo die in der Siedehitze eintretende Ionisation sich durch intensive violette Farbe anzeigt:

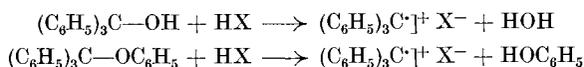


Dies ist grundsätzlich der gleiche Vorgang wie beim Spiro-dinaphto-pyran, nur dass dort ein Zwitterion entsteht, während hier die beiden Ionen frei beweglich sind.

Durch Umsatz mit starken Säuren gehen die Triaryl-chlormethane in intensiv farbige Triaryl-carbeniumsalze über unter Entwicklung von Chlorwasserstoff:



Analog bilden Triaryl-carbinole mit starken Säuren Triaryl-carbeniumsalze unter Abspaltung von Wasser, und ganz entsprechend gibt der Phenyläther des Triphenyl-carbinols Triphenyl-carbeniumsalz und Phenol³⁾:

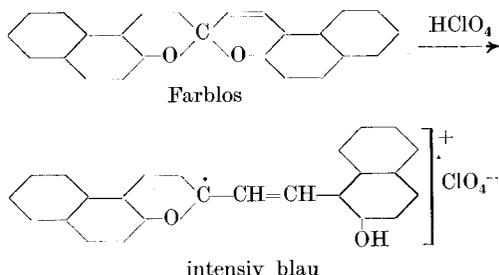


¹⁾ M. Gomberg, B. **35**, 2404 (1902).

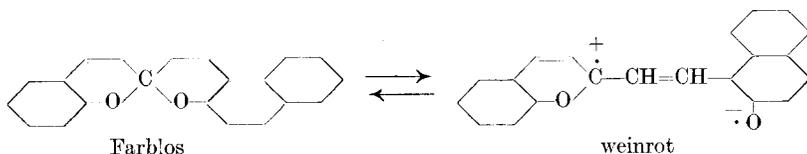
²⁾ W. Dilthey, J. pr. [2] **109**, 317 (1925).

³⁾ A. v. Baeyer, B. **42**, 2624 (1909).

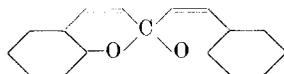
Genau das gleiche findet beim Spiro-dinaphto-pyran statt:



Auch hier bildet sich ein tief farbiges Carbenium-perchlorat. Wie beim Phenyläther des Triaryl-carbinols wird durch die starke Säure vom Zentralatom ein Phenolrest abgespalten, nur bleibt er in diesem Falle durch eine Kohlenstoffkette mit dem Kation verbunden. Ausser dem Spiro-dinaphto-pyran haben die obengenannten Forscher noch eine Reihe verwandter Spiro-pyranen untersucht¹⁾²⁾³⁾. Dabei ergab sich, dass die Farbe nur eintritt bei Systemen, die wenigstens einen Naphto-pyranring enthalten. Die Xylollösung des Benzo-naphto-spiro-pyrans wird in der Siedehitze weinrot:



Dagegen zeigt das Dibenzo-spiro-pyran



sogar in hochsiedenden Lösungsmitteln keine Farbreaktion. In diesen Systemen besitzt also zwar der Naphto-pyranring, nicht aber der Benzo-pyranring die Fähigkeit zur ionoiden Aufspaltung.

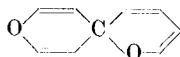
Auf die sonstigen interessanten Beobachtungen über Abhängigkeit des Farbeintritts von Stellung und Art von Substituenten in Spiro-pyranen — insbesondere von Alkyl- und Arylgruppen in o-Stellung zum Zentralatom — soll hier nicht eingegangen werden. Hervorgehoben sei nur, dass, wie *Dilthey* feststellte, die Fähigkeit zur ionoiden Aufspaltung in heissen indifferenten Lösungsmitteln, wenigstens in grossen Zügen, parallel läuft der Fähigkeit zur Addition von Säuren unter Farbsalzbildung.

¹⁾ *I. M. Heilbron* und Mitarbeiter: Soc. **1927**, 14; Soc. **1927**, 1699; Soc. **1928**, 2077; Soc. **1929**, 936; Soc. **1931**, 1336; Soc. **1933**, 430; Soc. **1936**, 1380.

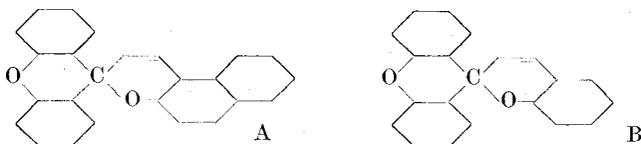
²⁾ *W. Dilthey* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **114**, 179 (1926); B. **61**, 963 (1928).

³⁾ *A. Löwenbein* und *W. Katz*, B. **59**, 1377 (1926).

I. M. Heilbron, R. N. Heslop und G. F. Howard¹⁾ sowie Fr. Irving²⁾ untersuchten auch noch einige Iso-spiro-pyrane, d. h. Verbindungen, die sich vom Grundskelett



ableiten durch Anellierung von Benzolringen. Auch bei dieser Körperklasse wurde die Regel festgestellt, dass nur die Verbindungen mit einem Naphto-pyranring die Farbenreaktion zeigen. So wird die Verbindung A in siedenden Diphenyläther erdbeerrot, während Verbindung B farblos bleibt:



Nach den bisherigen Befunden kann also der Eindruck entstehen, dass die merkwürdige Farbreaktion eine Eigentümlichkeit der Naphto-spiro-pyrane und Naphto-isospiro-pyrane ist.

Die Erkenntnis aber, dass das Auftreten der Farbe bedingt ist durch die Umwandlung in ein inneres Carbeniumsalz, führt zu einer erweiterten Problemstellung. Da das Wesentliche das Ionoidwerden der ätherartigen Kohlenstoff-Sauerstoffbindung ist, muss eine gleichartige Farbreaktion bei allen cyclischen Äthern zu erwarten sein, bei denen die Vorbedingung zur Ionisation gegeben ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn das Kohlenstoffatom hinreichend positiviert ist, d. h. mit hinreichend wirksamen Elektronenspendern verbunden ist.

In den Spiro-pyranen und Isospiro-pyranen ist das zentrale C-Atom ziemlich stark positiviert, denn es steht in α - bzw. in γ -Stellung zu einem den Sechsering schliessenden Sauerstoffatom. Wie von den Perylumsalzen sowie von den Xanthen- und Oxazinfarbstoffen her bekannt ist, wirkt ein derartiger Ringschluss stark positivierend³⁾. Wenn nun nicht die Zugehörigkeit zu einem Pyranring, sondern die Positivierung das Entscheidende ist, erscheint es reizvoll, cyclische Äther aufzubauen, bei denen die Positivierung durch andere Momente hervorgerufen wird, und ganz allgemein die Beziehungen zwischen Positivierung und Fähigkeit zur intramolekular-ionoiden Ionisation zu untersuchen.

Folgende Arbeitshypothese drängt sich nun auf:

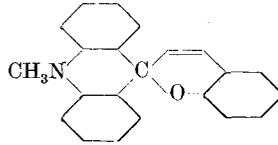
Bei schwacher Positivierung des C-Atoms wird die Bindung zwischen C und O praktisch noch keine Neigung zum Ionoidwerden

¹⁾ Soc. 1933, 1263; Soc. 1934, 1571.

²⁾ Soc. 1929, 1093.

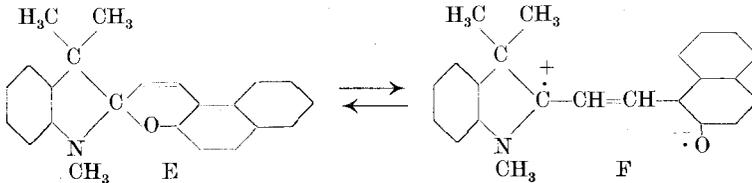
³⁾ S. hierzu: R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933, S. 40.

Name zusammensetzen aus dem Namen des betreffenden Ringsystems und -pyrlo-spiran. So wäre z. B. die Verbindung

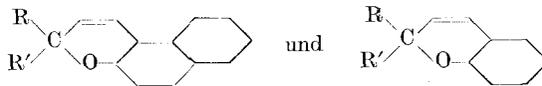


ein N-Methyl-acridino-benzo-pyrlo-spiran.

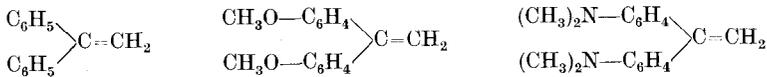
Für die ionisierte Form, bei der der Pyranring geöffnet ist, vor allen Dingen für die bereits in der Kälte beständigen inneren Carbenium-naphtolate und -phenolate soll die Bezeichnung Pyrlo-spirain eingeführt werden. Diese Bezeichnung ist zusammengesetzt aus Spiran und Betain. Die Betaine sind ja bekanntlich ebenfalls innere Salze. So wäre E das 1,3,3-Trimethyl-indolino- β -naphtopyrlo-spiran und F das 1,3,3-Trimethyl-indolino- β -naphtopyrlo-spirain:



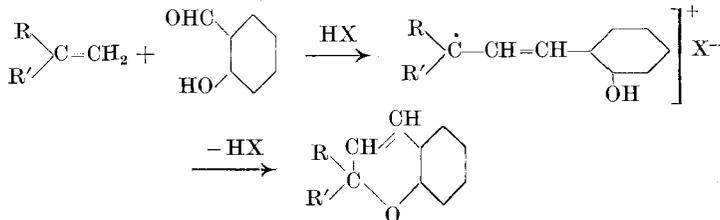
Zunächst sollten Pyrandерivate der allgemeinen Formel



dargestellt werden. R und R' bedeuten Arylgruppen mit oder ohne positivierenden Auxochromen. Als Ausgangsmaterial dienen unsymmetrische Diaryläthylene wie



Diese sollten durch Kondensation mit β -Oxynaphtaldehyd bzw. Salicylaldehyd in die Pyrane übergeführt werden. Die Äthylene kondensieren ziemlich glatt in saurer Lösung¹⁾. Es war vorausgesetzt worden, dass dabei die Reaktion nach folgendem Schema verlaufen würde:

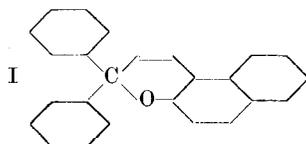


¹⁾ R. Wizinger, D.R.P. 639 910 (angemeldet am 23. November 1930); ders., Z. angew. Ch. 52, 383 (1939).

Die zuerst entstehenden Salze sollten durch Säureabspaltung in die Pyrane übergehen.

Tatsächlich aber verläuft die Kondensation nicht in allen Fällen in dieser einfachen Weise. Es scheint auch eine Kondensation im Verhältnis 2 Äthylen:1 Aldehyd möglich sein. Auch einstweilen nicht deutbare Nebenreaktionen finden manchmal statt. Auf derartige Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Das Wesentliche ist, dass es gelang, einige Verbindungen des erwarteten Typs zu fassen.

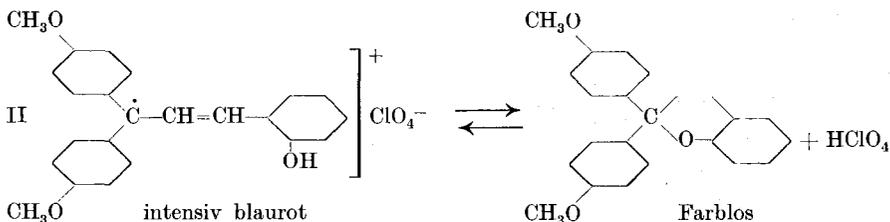
Durch Kondensation von Diphenyl-äthylen mit β -Oxynaphtaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff wurde das Diphenyl-naphtopyran erhalten:



I
Farblose Krystalle, Smp. 197°.

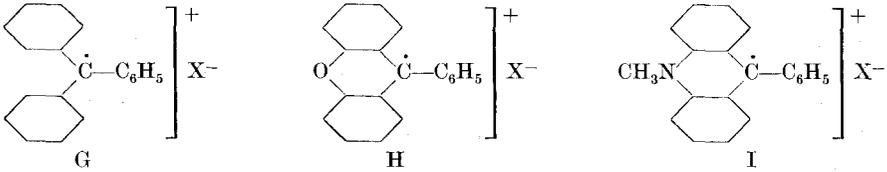
Schon aus der stark sauren Kondensationsflüssigkeit scheidet sich das nichtionide Pyran aus. Die Neigung zur Säureaddition, wobei unter Ringöffnung ein Carbeniumsalz entstehen würde, ist also noch sehr gering. Diese Farbsalzbildung tritt erst in Eisessig-Schwefelsäure ein, worin sich die Substanz mit tiefblauer Farbe löst. Diese Färbung ist jedoch nicht beständig; die Isolierung des Farbsalzes gelang nicht. Die Bindung zwischen C und O ist also noch sehr schwach polar. Ganz entsprechend gibt das Diphenyl-naphtopyran sogar in siedendem Diphenyläther (Sdp. 252°) keinerlei Farbreaktion.

Bei der Kondensation von Dianisyl-äthylen mit Salicylaldehyd kommt die positivierende Wirkung der Anisylreste darin zum Ausdruck, dass es hier schon gelingt, mit Überchlorsäure das Carbeniumsalz zu fassen. Das Farbsalz — in festem Zustand goldgrün glänzende Krystalle — löst sich in Eisessig mit blauroter Farbe. Diese ist jedoch wenig intensiv, da bis zu einem bestimmten Gleichgewicht Spaltung in Säure und Dianisyl-benzo-pyran eintritt:

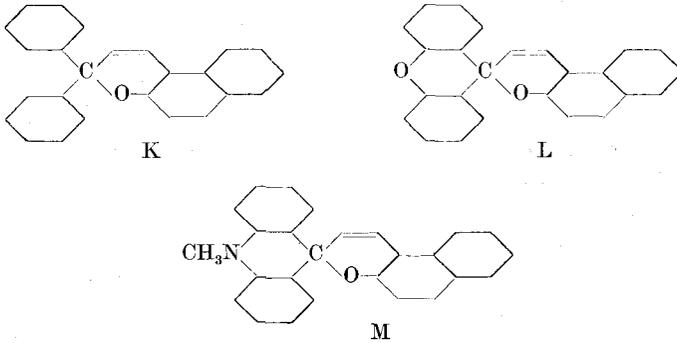


Erst auf Zusatz von Säure tritt die normale Intensität auf. Zusatz von wenig Wasser genügt, um Farblosigkeit hervorzurufen; bei weiterem Verdünnen fällt das Pyran aus. Es zeigt beim Erhitzen in den üblichen Lösungsmitteln keine Farbreaktion.

Denken wir uns in das Triphenyl-carbeniumsalz G einen Ringschluss durch —O— eingeführt, so gelangt man zum Phenyl-xantheniumsalz H und durch Ringschluss mit —NCH₃— zum N-Methylphenyl-acridiniumsalz I:



Während sich die Triphenyl-carbeniumsalze bekanntlich ganz ausserordentlich leicht hydrolysieren, sind die Phenyl-xantheniumsalze und mehr noch die Phenyl-acridiniumsalze ganz wesentlich beständiger gegen Hydrolyse. Der Ringschluss durch —O— und —NCH₃— wirkt also stark positivierend. Dementsprechend ist zu erwarten, dass der Übergang vom Diphenyl-naphtho-pyran (K) zum Xantho-naphtho-pyrylo-spiran (L) und zum N-Methyl-acridino-naphtho-pyrylo-spiran (M) die erhöhte Positivierung eine erhöhte Tendenz zur intramolekularen Ionisation und zur Addition von Säure unter Carbeniumsalzbildung zur Folge haben muss.

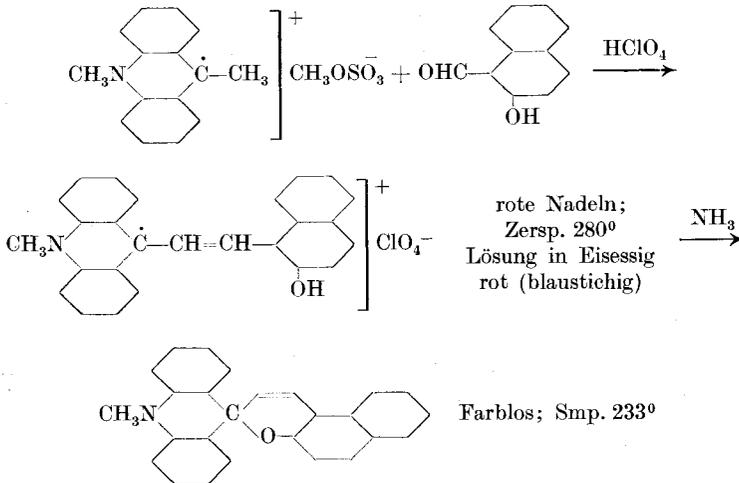


Wie schon oben erwähnt, wurde das Xantho-naphtho-pyrylo-spiran bereits 1929 von *Fr. Irving* synthetisiert¹⁾. Es zeigt die Farb-reaktion, allerdings erst bei hoher Temperatur. In siedendem Veratrol (Sdp. 207⁰) und in Diphenyläther (Sdp. 252⁰) wird es rot. Mit starken Säuren tritt Farbsalzbildung ein, aber auch noch nicht sehr leicht, denn bei der Kondensation von Methyl-xanthenol und β -Oxy-naphthaldehyd mit Salzsäure ist in der Lösung ausser dem Farbsalz auch das Spiran vorhanden.

Das N-Methyl-acridino-naphtho-pyrylo-spiran erhielten wir durch Kondensation von 9,10-Dimethyl-acridinium-methylsulfat mit β -Oxynaphthaldehyd in saurer Lösung. Hier entsteht zunächst ein

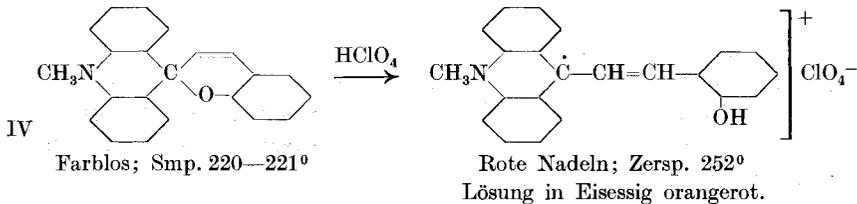
¹⁾ *Fr. Irving, Soc. 1929, 1093.*

durchaus beständiges Farbsalz, das erst durch Säureabspaltung mit Ammoniak in das farblose Spiran übergeht:

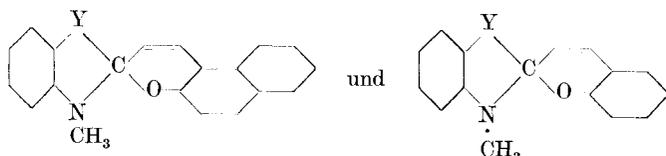


Das N-Methyl-acridino-naphtho-pyrylo-spiran zeigt das Farbphenomen in sehr hübscher Weise. Schon in niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Alkohol und Benzol tritt beim Erhitzen deutlich blaue Farbe auf, besonders schön aber in hochsiedenden Flüssigkeiten, z. B. in 1,2,4-Trichlorbenzol. Beim Abkühlen verschwindet sie verhältnismässig rasch wieder. Beim Umkrystallisieren aus Xylol scheiden sich aus der blauen Lösung der Spirainform farblose Krystalle der Spirainform aus. Wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes werden die Krystalle blau. Säureaddition erfolgt sehr leicht; schon mit Eisessig wird das intensiv rote Farbsalz zurückgebildet.

Das N-Methyl-acridino-benzo-pyrylo-spiran — erhalten aus 9,10-Dimethyl-acridiniumsalz und Salicylaldehyd — bleibt in allen indifferenten Lösungsmitteln bis 250° farblos. Mit Säuren öffnet sich der Ring unter Bildung orangeroter Farbsalze:

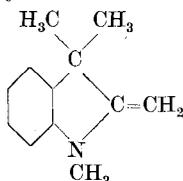


Noch stärker positiviert als in den N-Methyl-acridino-spiranen ist das zentrale C-Atom in den Pyrylo-spiranen, in denen sich die Gruppe —NCH₃— oder ähnliche unmittelbar am zentralen C-Atom befinden, also in Pyrylo-spiranen des allgemeinen Typs



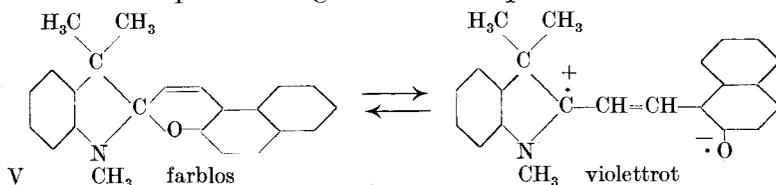
Hierbei bedeutet Y: C(CH₃)₂, —S—, —Se—, —CH=CH— o. ä.

Wir kondensierten zunächst die sogenannte *Fischer'sche* Base, das 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin

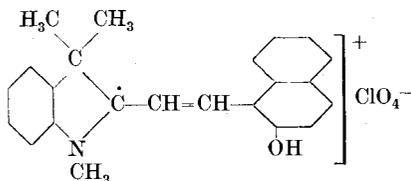


mit β -Oxynaphtaldehyd und mit Salicylaldehyd. Die Kondensation erfolgt hier bereits in neutraler alkoholischer Lösung. Das Reaktionsgemisch nimmt rasch intensive Farbe an, und beim Abkühlen scheiden sich die Indolino-pyrylo-spirane in farblosen Krystallen mit fast quantitativer Ausbeute ab.

Das 1,3,3-Trimethyl-indolino- β -naphto-pyrylo-spiran — farblose, glänzende Krystalle vom Smp. 183° — zeigt die Farbreaktion sehr schön. Die kalten Lösungen haben schon einen rot-violetten Schimmer. Dieser ist nicht etwa auf eine Verunreinigung zurückzuführen, denn er tritt auch beim Lösen sorgfältigst mit Tierkohle gereinigter, völlig farbloser Präparate ein. Beim Erhitzen wird die Farbe ganz bedeutend intensiver. Beim Abkühlen verblasst sie wieder. Schon bei tiefer Temperatur deutet sich also ein Gleichgewicht zwischen Spiran- und Spirainform an, das sich mit zunehmender Temperatur zugunsten der Spirainform verschiebt:

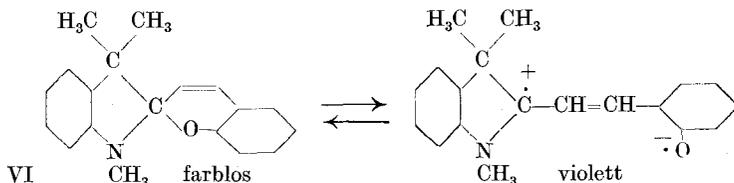


Durch Zusatz von Wasser zur kalten Pyridin- oder Methanol-lösung wird die Farbe gleichfalls deutlich verstärkt. Das Trimethyl-indolino-naphto-pyrylo-spiran löst sich in Eisessig unter Salz-bildung leuchtend rot; mit Überchlorsäure wird aus dieser Lösung das Perchlorat ausgefällt:

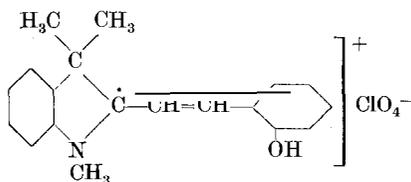


Rote Nadeln; Smp. 198—199°. Lösung intensiv rot.

Das 1,3,3-Trimethyl-indolino-benzo-pyrylo-spiran — farblose Krystalle vom Smp. 208° — ist das erste Benzo-pyrylo-spiran, an dem wir die theoretisch geforderte intramolekulare Ionisation des Benzo-pyranrings beobachtet haben. Wie eingangs erwähnt, wurde die Farbreaktion bisher als typisch für den Naphto-pyranring angesehen. Die Lösungen dieses Spirans sind in der Kälte völlig farblos und bleiben es auch in den meisten Lösungsmitteln in der Siedehitze. In siedendem Diphenyläther aber stellt sich violette Farbe ein, die beim Erkalten wieder verschwindet:

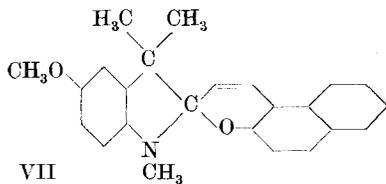


Die farblose Lösung in trockenem siedendem Pyridin wird auf Zusatz einiger Tropfen Wasser ebenfalls violett, wenn auch nicht sehr intensiv. In Eisessig tritt Farbsalzbildung ein. Aus der gelben Lösung erhält man mit Überchlorsäure das gleichfarbige Perchlorat:

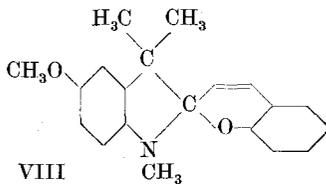


orangefarbige Prismen; Smp. 248—249°. Lösung gelb.

Die Spirane aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-5-methoxy-indolin



Farblos, Smp. 151°



Farblos; Smp. 122°

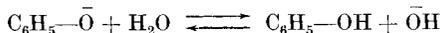
neigen deutlich stärker zur intramolekularen Ionisation.

Das 1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-indolino-β-naphto-pyrylo-spiran bildet in festem Zustand farblose Krystalle, die bei 145° rot werden und bei 151° in eine violettrote Schmelze übergehen. Die Lösungen sind bereits in der Kälte, je nach der Natur des Lösungsmittels, mehr oder weniger rotviolett. Beim Erhitzen wird die Farbe wesentlich intensiver. Besonders schön zu beobachten ist die Intensitätssteigerung und -abschwächung in Diphenyläther. Eisessig wird unter Ringöffnung leicht addiert, wobei sich ein rotes Acetat bildet, das sich leicht in das entsprechende Perchlorat überführen lässt. Das

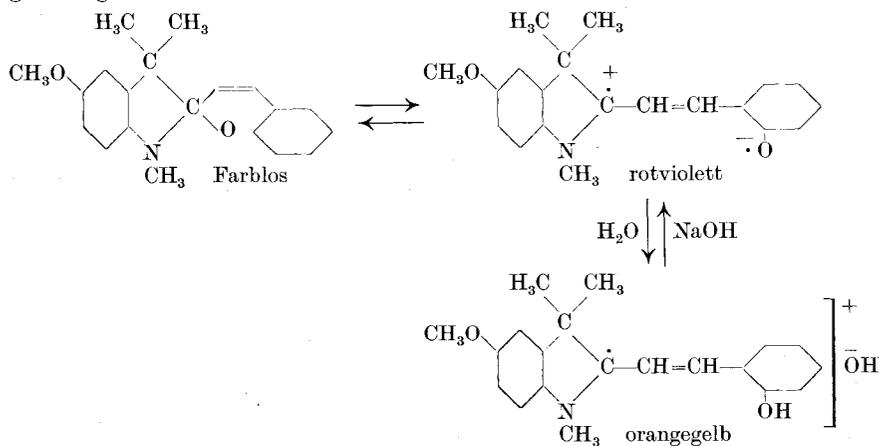
1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-indolino-benzo-pyrylo-spiran — farblose Nadeln, die bei 122° eine violette Schmelze liefern — löst sich in kaltem Alkohol blassviolett; in der Hitze wird die Farbe wesentlich intensiver. In siedendem Diphenyläther tritt die Farbreaktion sehr schön auf.

Interessant ist das Verhalten dieser Verbindung in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln. Bei allmählichem Wasserzusatz geht der Farbton von Violett nach Rot über. Bei konzentrierteren Lösungen bleibt die Farbe bei Rot stehen, und bei Zusatz von sehr viel Wasser fällt schliesslich das Spiran aus. Verwendet man jedoch nur sehr wenig Spiran, so kann man sogar schliesslich einen Farbumschlag nach Orangegelb beobachten. Gibt man nun zu der roten oder orangegelben Lösung Alkali, so kehrt das Violett zurück.

Der Vorgang ist folgendermassen zu deuten: Die Spirainform ist ein inneres Carbenium-phenolat. Das Carbenium-ion ist in diesem Falle weitgehend hydrolysenbeständig, weil der Elektronenmangel des Carbenium-C-Atoms durch die verfügbaren Elektronen des unmittelbar mit ihm verbundenen Aminstickstoffs weitgehend ausgeglichen wird. Das Phenolat-ion aber ist hydrolysenempfindlich, ähnlich wie im Natriumphenolat. Genau wie im Natriumphenolat bis zu einem bestimmten Gleichgewicht Hydrolyse eintritt:

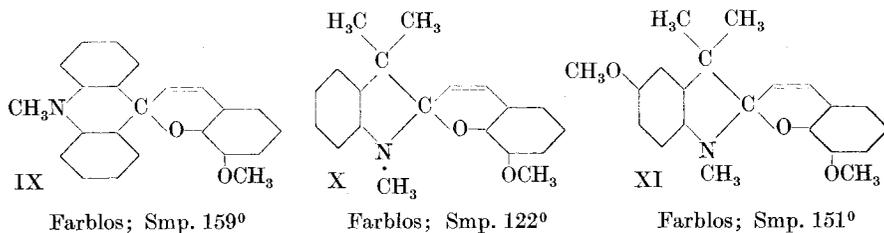


ist dies auch hier der Fall. Dem Wasser wird ein Proton entzogen, unter Bildung eines Hydroxylions. Durch Zusatz von Alkali wird, wiederum genau wie beim Natriumphenolat, die Hydrolyse zurückgedrängt:



Die Bildung des Hydroxyds mit Wasser ist grundsätzlich der gleiche Vorgang wie die Addition von Säure, die hier ausserordentlich leicht erfolgt.

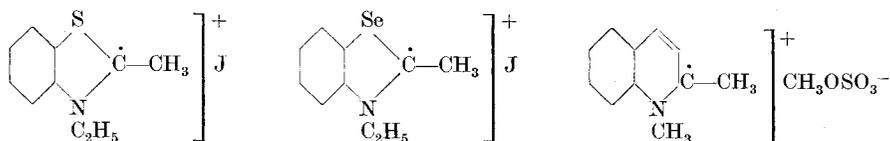
Durch Kondensation mit o-Vanillin wurden folgende drei Methoxy-benzo-pyrylo-spirane dargestellt:



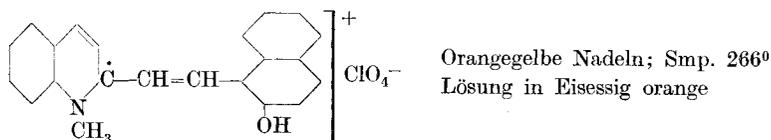
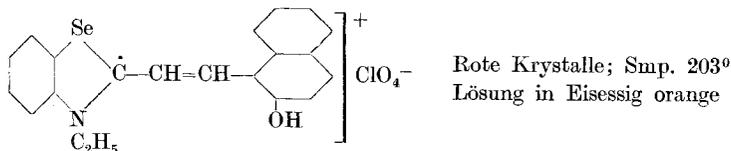
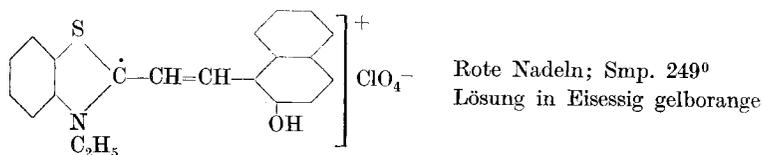
Das N-Methyl-acridino-8'-methoxy-benzo-pyrylo-spiran IX besitzt im Gegensatz zu dem unsubstituierten Methyl-acridino-benzo-pyrylo-spiran die Fähigkeit zur intramolekularen Ionisation. Die Lösung in Diphenyläther wird in der Siedehitze schön violett. Ganz analog tritt in dem 1,3,3-Trimethyl-indolino-8'-methoxy-benzo-pyrylo-spiran X die Farbreaktion leichter und bei tieferer Temperatur ein als in dem Indolino-benzo-pyrylo-spiran ohne Methoxygruppe. In siedendem Diphenyläther erscheint violette Farbe, in Alkohol, Aceton und Pyridin auf Wasserzusatz sogar zunächst blaue Farbe, die mit viel Wasser in Blaurot übergeht.

Das 1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-indolino-8'-methoxy-benzo-pyrylo-spiran XI bildet farblose Krystalle, die bei 151° in eine intensiv blaue Schmelze übergehen. In siedendem Diphenyläther tritt violette Farbe auf. Die Lösung in Alkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach blau; beim Erhitzen vertieft sich die Farbe. Die farblose Lösung in trockenem Pyridin wird auf Zusatz von wenig Wasser intensiv blau, mit mehr Wasser rot. Auch die Lösung in Alkohol und in Aceton wird mit Wasser rot. Alkali verschiebt den Farbton wieder nach Violett bis Blau.

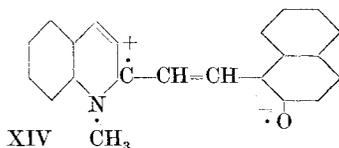
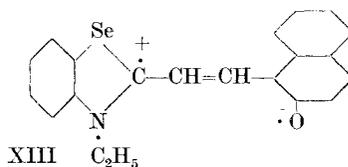
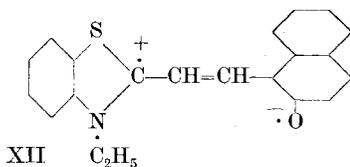
Wir gingen nun über zur Synthese von Verbindungen, deren zentrales C-Atom noch stärker positiviert ist als in den soeben besprochenen Indolinderivaten. Als geeignete Ausgangsmaterialien erschienen uns das Benzthiazol-jodäthylat, das Benzselenazol-jodäthylat und das N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat:



Die drei Verbindungen wurden in alkoholischer Lösung mit β -Oxynaphtaldehyd unter Zusatz von wenig Piperidin zur Reaktion gebracht und die Kondensationsprodukte als Jodide oder Perchlorate isoliert:



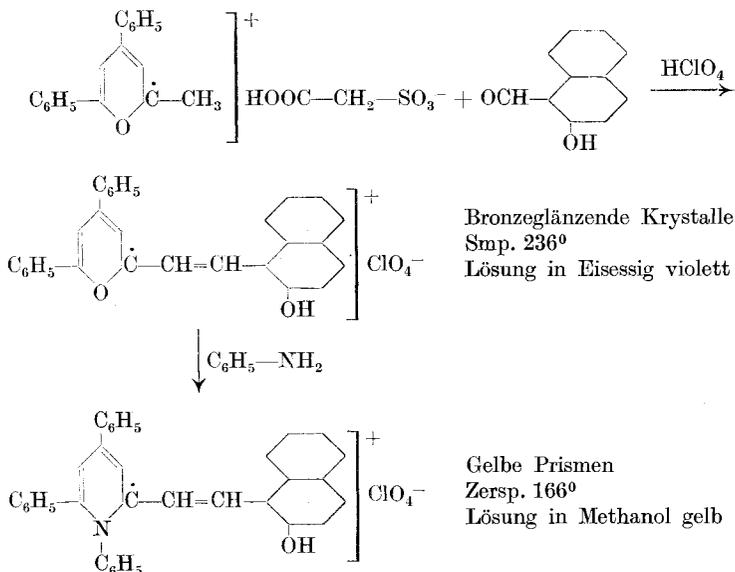
Behandelt man nun diese Salze mit Ammoniak oder anderen geeigneten säureabspaltenden Mitteln, so entstehen nicht wie in den bisher besprochenen Fällen farblose Spirane, sondern sehr intensiv farbige Produkte, nämlich die intramolekular ionoiden Spiraine. Hier ist also der theoretisch vorausgesehene Extremfall tatsächlich erreicht: Das zentrale C-Atom ist derartig positiviert, d. h. mit so starken Elektronenspendern verknüpft, dass es das Naphtolat-ion nicht mehr festzuhalten vermag.



Das N-Äthyl-benzthiazolino- β -naphto-pyrylo-spirain XII bildet metallisch grünlänzende Blättchen vom Smp. 186°. Seine Lösungen in indifferenten trockenen Lösungsmitteln sind intensiv violett. Ähnlich sind Aussehen und Lösungsfarbe des N-Äthyl-benzselenazolino- β -naphto-pyrylo-spirains XIII (Smp. 183°). Das N-Methyl-chinolino- β -naphto-pyrylo-spirain XIV — metallisch grünlänzende Krystalle vom Smp. 233° — löst sich intensiv kornblumenblau.

Schliesslich stellten wir noch ein Spirain der Pyridinreihe auf folgende Weise dar:

2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-sulfoacetat¹⁾ wurde mit β -Oxy-naphtaldehyd in Eisessig kondensiert, und das Farbsalz als Perchlorat ausgeschieden. Dieses Perchlorat wurde durch Erwärmen mit Anilin in Eisessiglösung in das entsprechende N-Phenyl-pyridiniumsalz übergeführt. Dabei fand Farbaufhellung von Violett nach Gelb²⁾ statt:



Aus dem Pyridiniumsalz erhält man mit Natriumhydroxyd das Spirain. Aus Pyridin umkrystallisiert, bildet es grünschillernde Krystalle vom Smp. 267°. In wasserfreien Lösungsmitteln löst es sich sehr schön blau.

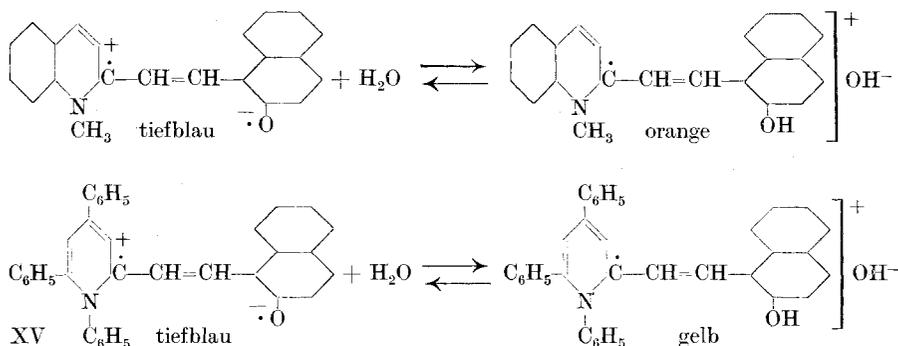
Mit Wasser reagieren diese vier Spiraine noch auffälliger als die eben besprochenen Verbindungen der Indolinreihe. Die violetten Lösungen des Benzthiazol-spirains und Benzselenazol-spirains in Alkohol oder Aceton und anderen mit Wasser mischbaren Medien werden auf Wasserzusatz zunächst rot und bei grossem Wasserüberschuss schliesslich orange wie die entsprechenden Perchlorate. Zum Eintritt des Farbumschlags nach Orange, d. h. zur weitgehenden Hydrolyse des Naphtolats ist ein so grosser Wasserüberschuss nötig, dass diese Stufe nur in Lösungen erreicht wird, die sehr wenig Spirain enthalten. Konzentriertere Lösungen werden ausgeflockt, solange sie noch rot sind. Bei dem Chinolin- und Pyridinspirain dagegen ist kein so grosser Wasserüberschuss nötig. Hier findet der Farbumschlag nach Orange bzw. Gelb auch in konzentrierteren Lösungen rasch

¹⁾ W. Schneider, B. 54, 2289 (1921).

²⁾ s. hierzu Diss. A. Bellefontaine, Bonn 1935; daselbst Angabe weiteren Schrifttums.

statt. Die reinblaue Farbe der Spiraine lässt sich mit Sicherheit nur in wasserfreien oder nahezu wasserfreien Lösungsmitteln beobachten. Auf Zusatz von Alkali werden durch Rückdrängung der Hydrolyse die orangefarbenen bzw. gelben Lösungen wieder intensiv blau.

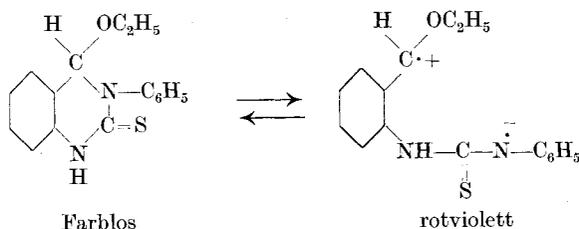
Dass es sich hier um Gleichgewichtsreaktionen im Sinne folgender Formelbilder



handelt, lässt sich in einfacher Weise veranschaulichen: Man löst eine geringe Menge des Triphenyl-pyridino-spirains in Methanol und gibt zunächst tropfenweise Wasser zu, bis die Lösung gelb geworden ist. Sodann verdünnt man mit sehr viel Wasser. Nun schüttelt man mit Benzol aus. Das Benzol vermag das ionisierte gelbe Hydroxyd nicht zu lösen, wohl aber die dem Gleichgewicht entsprechende, in winziger Menge vorhandene blaue Spirainform. Diese bildet sich immer nach, bis schliesslich fast die ganze Menge als Spirain in das Benzol gegangen ist. Nach wenigen Augenblicken ist die gelbe wässrige Lösung fast farblos geworden, die Benzolschicht aber intensiv blau.

Nachdem nun nachgewiesen ist, dass alle Übergänge von den überhaupt nicht aufionisierenden Pyranen bis zu den nur in der intramolekular ionoiden Form existierenden Spirainen möglich sind, erscheint es statthaft, die Problemstellung noch weiter zu verallgemeinern: Die intramolekulare Ionisation wird voraussichtlich bei allen cyclischen Verbindungen auftreten können, die ein hinreichend positiviertes C-Atom einfach gebunden enthalten an ein Atom, das in den negativ ionoiden Zustand übergehen kann. Die intramolekulare Ionisation ist also zu erwarten nicht nur in der hier untersuchten Klasse der cyclischen Phenoläther, sondern auch bei Lactonen, Lactamen, cyclischen Thioäthern, geeignet substituierten cyclischen Aminen u. a. m. Tatsächlich lassen sich aus der Literatur jetzt schon hierfür einige Beispiele erbringen. So spielt bei den Farbreaktionen der Phtaleine das Aufionisieren des Lactonringes die entscheidende

Rolle¹⁾. Eingehend untersucht wurde von *C. V. Gheorghiu* die intramolekulare Ionisation bestimmter cyclischer Amine, die sich vom Tetrahydrochinazolin ableiten²⁾, z. B.



Diese Befunde sprechen für die Berechtigung der soeben ausgesprochenen allgemein gefassten Arbeitshypothese. Ihre weitere experimentelle Überprüfung ist beabsichtigt.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-naphto-pyran (I).

Man löst 1,8 g Diphenyläthylen und 1,7 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd in Eisessig und leitet Chlorwasserstoff ein. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein Öl aus, das langsam erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden rein weisse Krystalle erhalten. Smp. 197°.

Bleibt in allen Lösungsmitteln auch in der Siedehitze farblos. Die Eisessiglösung zeigt auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine schöne Blaufärbung, die allmählich wieder verschwindet. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

33,09 mg Subst. gaben 109,9 mg CO₂ und 17,12 mg H₂O

C₂₅H₁₈O Ber. C 89,80 H 5,43%

Gef. „ 90,08 „ 5,79%

o-Oxystyryl-dianisyl-carbenium-perchlorat (II) und Dianisyl-benzo-pyran.

5 cm³ Essigsäure-anhydrid werden unter guter Kühlung vorsichtig mit einem Gemisch von 5 cm³ Eisessig und 1 cm³ 70-proz. Überchlorsäure versetzt. Hierzu gibt man 4,8 g Dianisyläthylen und 4,5 g Salicylaldehyd. Die Lösung wird bald intensiv rot. Man lässt zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Oxystyryl-dianisyl-carbenium-perchlorat hat sich dann krystallin abgeschieden. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit Eisessig und Äther ausgewaschen.

¹⁾ S. hierzu: *R. Wizinger*, Organische Farbstoffe, Bonn 1933, S. 60. Nachdrücklich hingewiesen sei auch auf die schönen Untersuchungen von *G. Schwarzenbach*, z. B. *Helv.* **20**, 1591 (1937).

²⁾ *C. V. Gheorghiu*, *Bl.* [5] **2**, 233 (1935); *A. Cisman* und *C. V. Gheorghiu*, *Ann. sci. Univ. Jassy* **25**, 424 (1939); *L. Manolescu-Pavelescu*, *Diss. Jassy* 1938. Hrn. Prof. *Gheorghiu* sei für die liebenswürdige Übersendung dieser Arbeiten auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Ausbeute an krystallinem Rohprodukt 75 %. Es wird viermal aus Chloroform und einmal aus Nitromethan umkrystallisiert.

Feine Nadelchen mit dunkel goldgrünem Oberflächenglanz. Zersp. 144°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol; löslich in Eisessig und Essigsäure-anhydrid mit schön karminroter Farbe. Die Lösung in Chlorbenzol ist rotviolett, diejenige in konz. Schwefelsäure gelbrot mit blaustichig rotem Ablauf.

Säureabspaltung: In Äthylalkohol löst sich das Perchlorat leicht unter weitgehender Aufspaltung in Dianisyl-benzo-pyran und Überchlorsäure. Die Lösung ist daher verhältnismässig hellfarbig. Lässt man zu dieser Lösung unter Umschütteln Wasser zutropfen, so entfärbt sie sich rasch, und schliesslich fällt das Dianisyl-benzo-pyran in blassrosa Flocken aus. Durch Umfällen aus Eisessig und Wasser kann es weiter gereinigt werden. Es wurde aber noch nicht krystallin erhalten. In allen indifferenten Lösungsmitteln zeigt es auch in der Siedehitze keine Farbreaktion.

5,560; 6,300 mg Subst. gaben 12,548; 14,205 mg CO₂ und 2,340; 2,520 mg H₂O
 $C_{23}H_{20}O_3 \cdot HClO_4$ Ber. C 61,80 H 4,74%
 Gef. „ 61,48; 61,54 „ 4,47; 4,70%

N-Methyl-acridino- β -naphtho-pyrylo-spiran (III).

3 g 9,10-Dimethyl-acridinium-methylsulfat und 1,7 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd werden in 30 cm³ Eisessig gelöst und das Ganze zum Sieden erhitzt. Nach etwa 6 Stunden versetzt man mit 1,3 cm³ 70-proz. Überchlorsäure. Beim Abkühlen scheidet sich das N-Methyl-9-[2'-oxybenzo-styryl]-acridinium-perchlorat in dunkelroten Kryställchen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den Zersp. 280°.

Spurenweise löslich in Wasser. Unlöslich in Äther und Benzol. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Eisessig mit etwas blaustichig roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich gelb. Sämtliche Lösungen fluoreszieren grün.

Säurespaltung: Man löst das Perchlorat in siedendem Äthylalkohol und leitet so lange Ammoniak ein, bis ein weisser Niederschlag entsteht. Dann lässt man abkühlen und filtriert. Das amorphe Rohprodukt wird getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert.

Farblose Nadeln: Bei 231° färben sie sich blau und gehen bei scharf 233° in eine blaue Schmelze über. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Hitze. In der Kälte ist die Löslichkeit meist nur gering. Die farblosen oder nur einen ganz schwachen blauen Schimmer aufweisenden Lösungen in Benzol, Xylol, Chloroform, Alkohol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Diphenyläther u. a. werden in der Hitze schön blau. Die Intensität nimmt mit der Temperatur zu. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Dieser Vorgang wurde in Xylol dreissignal wiederholt,

ohne das geringste Anzeichen von Zersetzung. Die an sich nur schwach violette Acetonlösung wird auf Wasserzusatz blau. Zusatz von Wasser zur heissen blauen Pyridinlösung bewirkt Farbvertiefung nach Blaugrün. Eisessig löst rot unter Farbsalzbildung. Auf Zusatz von Überchlorsäure zu dieser Lösung fällt das Perchlorat in roten Nadelchen.

5,186 mg Subst. gaben 16,410 mg CO₂ und 2,490 mg H₂O
 C₂₆H₁₉ON Ber. C 86,37 H 5,32%
 Gef. „ 86,32 „ 5,37%

N-Methyl-acridino-benzo-pyrylo-spiran (IV).

3 g 9,10-Dimethyl-acridinium-methylsulfat und 1,5 g Salicylaldehyd werden in 30 cm³ Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach 10 Stunden versetzt man mit 1,3 cm³ 70-proz. Überchlorsäure. Das N-Methyl-9-[2'-oxystyryl]-acridinium-perchlorat scheidet sich beim Abkühlen in roten Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den Zersp. 252°.

Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. In heissem Alkohol und Eisessig mit rotorange Farbe löslich, in der Kälte aber wenig löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und zeigt grüne Fluoreszenz.

Säureabspaltung: In die heisse alkoholische Lösung des Perchlorats wird ein schneller Strom von Ammoniak eingeleitet. Zuerst verfärbt sich die Lösung grün, dann scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen saugt man scharf ab, wäscht mit Alkohol nach und löst in Pyridin. Durch vorsichtigen Zusatz von Äthylalkohol erhält man schöne farblose Krystalle.

Smp. 220—221°. Unlöslich in kaltem Alkohol, gut löslich in Benzol, Xylol, Pyridin. Die Lösungen in allen üblichen indifferenten Lösungsmitteln bleiben auch bei längerem Sieden farblos. Die Lösung in Eisessig ist rotorange; mit Überchlorsäure Rückbildung des gleichfarbigen N-Methyl-oxystyryl-acridinium-perchlorats.

29,92 mg Subst. gaben 93,13 mg CO₂ und 15,63 mg H₂O
 C₂₂H₁₇ON Ber. C 84,85 H 5,51%
 Gef. „ 84,89 „ 5,84%

1,3,3-Trimethyl-indolino-β-naphto-pyrylo-spiran.

1,7 g Fischer'sche Base (technisches Produkt, frisch destilliert!) und 1,7 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd werden in 40 cm³ Methanol gelöst und 15 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung wird rasch tiefblau. Beim Abkühlen scheidet sich daraus das Pyrylo-spiran in farblosen Krystallen ab. Auf Zusatz von Wasser fällt noch ein weiterer Teil. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man weisse, glänzende Krystalle vom Smp. 183°; die Schmelze ist rotviolett.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange-gelb. Die Lösung in Eisessig ist tiefrot (Salzbildung). Aus dieser Lösung erhält man das Perchlorat beim Zusatz von 70-proz. Überchlorsäure in leuchtend roten Nadeln vom Smp. 198—199°.

In den üblichen Lösungsmitteln, wie Benzol, Xylol, Chlorbenzol, Chloroform, Diphenyläther, Alkohol, Aceton, Pyridin löst es sich in der Kälte mit ganz schwach rotvioletter Farbe. Beim Erhitzen tritt Intensivierung ein, die beim Abkühlen wieder zurückgeht. Die Lösung in Alkohol oder Pyridin wird auch in der Kälte bei Wasserzusatz violettrot.

4,579 mg Subst. gaben 14,170 mg CO₂ und 2,670 mg H₂O

C₂₃H₂₁ON Ber. C 84,36 H 6,47%

Gef. „ 84,41 „ 6,52%

1, 3, 3-Trimethyl-indolino-benzo-pyrylo-spiran (VI).

1,7 g *Fischer'sche* Base und 1,2 g Salicylaldehyd löst man in 40 cm³ Äthanol und erhitzt 2 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung wird allmählich intensiv rot. Beim Abkühlen scheidet sich das farblose Kondensationsprodukt krystallin ab. Ausbeute sehr gut. Umkrystallisieren aus Ligroin.

Smp. 208°; die Schmelze ist farblos. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick blaugrün, dann hell-grünstichig gelb. Eisessig löst unter Salzbildung gelb. Auf Zusatz von 70-proz. Überchlorsäure fällt das Perchlorat in orangefarbenen Prismen aus; Smp. 248° bis 249°.

Die Lösungen des Spirans in Benzol, Chlorbenzol, Chloroform, Alkohol und Pyridin sind auch in der Siedehitze farblos, dagegen erscheint in siedendem Diphenyläther rasch violette Farbe, die beim Abkühlen wieder verschwindet. In Methanol erhält man Zusatz von Wasser schwach rote Farbe; die Lösung in wässrigem Pyridin wird in der Siedehitze hellviolett.

4,42 mg Subst. gaben 13,38 mg CO₂ und 3,000 mg H₂O

C₁₉H₁₉ON Ber. C 82,27 H 6,91%

Gef. „ 82,55 „ 7,60%

1, 3, 3-Trimethyl-5-methoxy-indolino-β-naphto-pyrylo-spiran (VII).

Die Lösung von 2,1 g 5-Methoxy-trimethyl-methylen-indolin (techn. Produkt, frisch destilliert!) und 1,7 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd in 40 cm³ Alkohol wird 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird hierbei tief rotviolett. Beim Erkalten scheidet sich das Kon-

densationsprodukt farblos in fast quantitativer Menge ab. Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser.

Farblose Nadeln. Bei 145° plötzlich Rotfärbung der Krystallnadeln und bei 151° (scharf) Bildung einer violettroten Schmelze. In konz. Schwefelsäure löst es sich orange. Die Lösung in Eisessig ist rot; mit Überchlorsäure fällt aus dieser Lösung das Perchlorat in roten Nadeln aus. Das Spiran ist unlöslich in Wasser, einigermaßen löslich aber in den üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln; besonders leicht löslich in Aceton und Pyridin. Die schwach rotvioletten Lösungen in Benzol, Xylol, Chlorbenzol usw. werden beim Erhitzen bedeutend intensiver und hellen sich beim Abkühlen wieder auf. Besonders schön zu beobachten ist die Intensitätssteigerung und -schwächung in Diphenyläther.

4,272 mg Subst. gaben 12,57 mg CO₂ und 2,35 mg H₂O
 $C_{24}H_{23}O_2N$ Ber. C 80,6 H 6,48%
 Gef. „ 80,25 „ 6,15%

1, 3, 3-Trimethyl-5-methoxy-indolino-benzo-pyrylospiran (VIII).

2,1 g 5-Methoxy-trimethyl-methylen-indolin (frisch destilliert!) und 1,2 g Salicylaldehyd werden in 40 cm³ Alkohol 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei erstarrt die blaurote Lösung schon in der Hitze zu einem festen Krystallbrei. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Umkrystallisiert wird aus Aceton + Wasser.

Schöne weisse Nadeln, die bei 122° eine violette Schmelze liefern. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. In Eisessig ist das Spiran unter Salzbildung mit orange Farbe löslich; aus dieser Lösung fällt mit Überchlorsäure das Perchlorat in orangeroten Nadeln aus. Das Spiran ist unlöslich in Wasser, einigermaßen aber löslich in den üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln. In Benzol, Xylol, Chlorbenzol, Chloroform tritt auch in der Siedehitze keine Farbe auf. Die farblose Lösung in Diphenyläther dagegen wird in der Hitze blauviolett und beim Abkühlen wieder farblos. Der Vorgang lässt sich beliebig oft wiederholen. Die auch in der Siedehitze farblose Lösung in Pyridin wird auf Wasserzusatz violett. Die blassviolette Lösung in Äthanol wird beim Erhitzen blauviolett; mit Wasser schlägt die Farbe nach Rot um. Alkali verschiebt den Farbton wieder nach Violett. Die farblose Lösung in Aceton wird auf Wasserzusatz allmählich rot, mit viel Wasser schliesslich gelb. Wird nun Alkali zugegeben, so wird die Lösung violett. Dieser Versuch gelingt nur bei Anwendung sehr geringer Mengen Spiran; konzentriertere Acetonlösungen werden mit Wasser nur rot, aber nicht gelb.

31,91 mg Subst. gaben 91,32 mg CO₂ und 20,12 mg H₂O
 $C_{20}H_{21}O_2N$ Ber. C 78,13 H 6,89%
 Gef. „ 78,05 „ 7,05%

N-Methyl-acridino-8'-methoxy-benzo-pyrylo-spiran (IX).

3 g Dimethyl-acridinium-methylsulfat und 1,5 g o-Vanillin werden in 30 cm³ Eisessig 28 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 1,3 cm³ 70-proz. Überchlorsäure zu und lässt das Perchlorat sich über Nacht ausscheiden. Ausbeute 45—50%. Aus Ameisensäure erhält man rote Krystalle vom Smp. 210°.

Säureabspaltung: Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Perchlorats tritt rasch Entfärbung ein. Dann bildet sich ein farbloser körniger Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Pyridin wird das Spiran rein erhalten.

Farblose Krystalle vom Smp. 159°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. Aus der roten Eisessiglösung fällt auf Zusatz von 70-proz. Überchlorsäure das Perchlorat in roten Prismen. Das Spiran ist unlöslich in Wasser, einigermaßen löslich aber in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln.

Die Lösungen in Benzol, Xylol, Chlorbenzol, Pyridin usw. sind auch in der Siedehitze farblos. Nur in siedendem Diphenyläther tritt Violettfärbung auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

26,78 mg Subst. gaben 79,62 mg CO₂ und 14,99 mg H₂O

C₂₃H₁₉O₂N Ber. C 80,90 H 5,62%

Gef. „ 81,09 „ 6,02%

1, 3, 3-Trimethyl-indolino-8'-methoxy-benzo-pyrylo-spiran (X).

Eine Lösung von 1,5 g o-Vanillin und 1,7 g *Fischer'scher* Base (frisch destilliert!) in 40 cm³ Äthylalkohol wird 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Spiran in farblosen Krystallen ab. Ausbeute rund 80%. Umkrystallisiert wird aus einem Pyridin-Acetongemisch + Wasser.

Smp. 122°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün, diejenige in Eisessig orange gelb. Auf Zusatz von Überchlorsäure scheidet sich aus dieser Lösung das Perchlorat in orange gelben Krystallen aus. Das Spiran ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, mässig löslich in kaltem Aceton, einigermaßen löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Pyridin. Die Lösungen in Benzol und Chlorbenzol bleiben auch in der Hitze farblos. In Diphenyläther tritt in der Hitze Violettfärbung auf, die beim Erkalten wieder zurückgeht. Die auch in der Siedehitze farblose Lösung in trockenem Pyridin wird auf Wasserzusatz erst blau, dann blaurot. Ähnlich sind die Farberscheinungen in Aceton und Alkohol bei Wasserzusatz.

26,13 mg Subst. gaben 74,67 mg CO₂ und 16,44 mg H₂O

C₂₀H₂₁O₂N Ber. C 78,13 H 6,89%

Gef. „ 77,94 „ 7,04%

1, 3, 3-Trimethyl-5-methoxy-indolino-8'-methoxy-benzopyrulo-spiran (XI).

2,1 g 5-Methoxy-trimethyl-methylen-indolin (frisch destilliert) und 1,5 g o-Vanillin werden in 40 cm³ Alkohol eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird intensiv blauviolett, und beim Abkühlen scheidet sich das Spiran in weissen kleinen Krystallen ab. Umkrystallisiert wird aus Aceton + Wasser.

Smp. 151^o, Schmelze tiefblau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, ebenfalls diejenige in Eisessig. Aus der Eisessiglösung fällt mit Überchlorsäure das Perchlorat in orangegelben Krystallen aus. Das Spiran ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Benzol, Xylol, Chlorbenzol und Pyridin sind auch in der Siedehitze farblos. In siedendem Diphenyläther aber tritt Violettfärbung ein, die beim Erkalten zurückgeht. Die blass blaue Lösung in kaltem Äthylalkohol wird beim Erhitzen intensiver blau; Wasserzusatz bewirkt Farbumschlag nach Rot. Die farblose Lösung in trockenem Pyridin wird mit wenig Wasser blau, bei weiterem Wasserzusatz rot. Ebenso wird die farblose Acetonlösung mit viel Wasser rot, Alkali verschiebt den Farbton nach Violettblau bis rein Blau.

23,39 mg Subst. gaben 64,16 mg CO₂ und 14,23 mg H₂O

C ₂₁ H ₂₃ O ₃ N	Ber. C 74,74	H 6,88%
	Gef. „ 74,79	„ 6,81%

N-Äthyl-benzthiazolino-β-naphto-pyrulo-spirain (XII).

1,5 g N-Äthyl-benzthiazoliumjodid und 0,85 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd werden in hinreichend Äthanol gelöst und nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Jodid des Kondensationsproduktes in dunklen, blauglänzenden Krystallen aus.

Das entsprechende Perchlorat wird erhalten durch Zusatz von Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung des Jodids. Nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure bildet es rote Nadeln vom Smp. 249^o.

Säureabspaltung: Man löst das Jodid in Alkohol und fügt tropfenweise 25-proz. Ammoniak zu, bis die Lösung reinviolett (sehr intensiv) geworden ist. Auf Wasserzusatz zur heissen Lösung scheiden sich metallisch grünglänzende Blättchen ab, die sich aus Pyridin + Wasser umkrystallisieren lassen.

Smp. 186^o. Eisessig wird unter Bildung des gelborange Acetats addiert. Gelborange ist auch die Lösung in konz. Schwefelsäure. Das Spirain ist in Wasser und Äther unlöslich, etwas löslich in Benzol mit violetter Farbe, gut löslich in Chloroform und in Pyridin. Die Lösung in 96-proz. Alkohol ist blaurot; auf Zusatz von Wasser wird sie rot und schliesslich (bei Anwendung von nur wenig Spirain) sogar gelb. Mit Alkali wird die gelbe oder rote wässrig-alkoholische

Lösung violett. In Aceton wird im wesentlichen das gleiche Farbenspiel beobachtet wie in Alkohol.

45,69 mg Subst. gaben 1,73 cm³ N₂ (25°, 763 mm)
 C₂₁H₁₇ONS Ber. N 4,23 Gef. N 4,35%

N-Äthyl-benzselenazolino- β -naphtho-pyrylo-spirain (XIII).

1,8 g N-Äthyl-benzselenazoliumjodid und 0,85 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd werden, wie beim vorigen Präparat beschrieben, kondensiert. Aus dem Jodid des Kondensationsproduktes lässt sich in Alkohol durch Umsatz mit Überchlorsäure das Perchlorat gewinnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure rote Krystalle vom Smp. 203°.

Säureabspaltung: Das N-Äthyl-2-[2'-oxybenzostyryl]-benzselenazoliumjodid wird in der Wärme in Pyridin gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich beim Erkalten metallisch grünlänzende Kryställchen aus. Umkrystallisieren aus Pyridin + Wasser. Smp. 183°. Die Lösung in Eisessig und in konz. Schwefelsäure ist orange. Das Spirain ist unlöslich in Wasser. Völlig trockenes Benzol löst mit violetter Farbe. Die blaurote Farbe in Pyridin geht auf Wasserzusatz in Violett über. Die Lösungen in Alkohol oder Aceton werden mit Wasser rotviolett, dann rot und — falls nur ganz wenig Spirain angewandt wurde — sogar gelb; auf Zusatz von Alkali erscheint das Violett wieder.

55,17 mg Subst. gaben 1,55 cm³ N₂ (24°, 759 mm)
 C₂₁H₁₇ONSe·HClO₄ Ber. N 2,93 Gef. N 3,22%

N-Methyl-chinolino- β -naphtho-pyrylo-spirain (XIV).

2,7 g N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat und 1,7 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd werden in Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin zum Sieden erhitzt. Nach 15 Minuten beginnt die Lösung heftig zu stossen infolge Ausscheidung eines haarfeinen Niederschlags. Man gibt nun soviel Überchlorsäure (70-proz.) zu, bis die Lösung rein orange geworden ist. Das N-Methyl-2-[2'-oxybenzostyryl]-chinolinium-perchlorat beginnt sich krystallin auszuscheiden. Durch Zusatz von Wasser wird ein weiterer Teil des Perchlorats ausgefällt. Orange gelbe Nadeln. Smp. 266°.

Bei der Säureabspaltung in alkoholischer Lösung mit Ammoniak bildet sich das blaue Spirain. Da es jedoch aus dieser Lösung nur schwierig rein zu erhalten ist, empfiehlt sich folgendes Verfahren.

Die benzolische Lösung von N-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrochinolin (erhalten nach B. 54, 946 (1921) aus N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat und Natronlauge) wird mit der berechneten Menge 2-Oxy-1-naphthaldehyd versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach wenigen Augenblicken wird die Lösung blau, und bald beginnt sich ein Öl auszuscheiden, das sich allmählich in metallisch grünlänzende Krystalle verwandelt. Ausbeute nahezu quantitativ. Umkrystallisiert wird aus siedendem Pyridin. Smp. 233°. In konz. Schwefelsäure sowie in Eisessig löslich unter Bildung

orangefarbiger Säureadditionsprodukte. Aus der Eisessiglösung fällt mit Überchlorsäure das Perchlorat krystallinisch aus. Das Spirain ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin; es ist einigermassen löslich in Benzol, Xylol, Chlorbenzol, gut löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin mit schön kornblumenblauer Farbe, falls die Lösungsmittel wasserfrei sind. Wird zu der Lösung in Alkohol oder Aceton Wasser zugegeben, so schlägt die Farbe nach Orange um, da sich das den Salzen entsprechende Hydroxyd bildet. Der Versuch gelingt auch mit etwas konzentrierteren Lösungen. Ammoniak oder Alkali rufen wieder die blaue Farbe hervor.

5,136 mg Subst. gaben 15,983 mg CO₂ und 2,510 mg H₂O
 $C_{22}H_{17}ON$ Ber. C 84,85 H 5,51%
 Gef. „ 84,92 „ 5,57%

1, 4, 6-Triphenyl-pyridino- β -naphtho-pyrylo-spirain(XV).

4 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-sulfoacetat und 1,7 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd erhitzt man in Eisessig 1 Stunde zum Sieden. Die Lösung wird rasch violett. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 1 cm³ Überchlorsäure (70-proz.). Über Nacht scheidet sich das 4,6-Diphenyl-2-[2'-oxybenzostyryl]-pyrylium-perchlorat in bronze-glänzenden Krystallen aus. Es lässt sich aus Ameisensäure umkrystallisieren. Smp. 236°.

2 g des Perchlorats löst man in 30 cm³ Eisessig und gibt 5 bis 10 cm³ Anilin zu. Dann wird vorsichtig erwärmt. Hierbei findet allmählicher Farbumschlag nach Gelb statt. Wenn die Farbe sich nicht mehr weiter aufhellt, giesst man in Wasser. Der gelbe amorphe Niederschlag wird einmal aus Alkohol + Wasser umgefällt.

Das gelbe Perchlorat wird nun in Methanol gelöst und Alkali zugegeben. Die Lösung wird dabei intensiv blau. Mit Wasser lässt sich eine dunkle harzige Masse abscheiden, die aber beim Erwärmen mit wenig Aceton in den krystallinen Zustand übergeht. Aus siedendem Pyridin erhält man schöne grünschillernde Krystalle. Smp. 267°. Eisessig und Schwefelsäure lösen mit der gelben Farbe der Salze. Aus der Eisessiglösung erhält man mit Überchlorsäure das Perchlorat in krystallisiertem Zustand: Gelbe Prismen vom Zersp. 166°. Das Spirain ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Benzol, Xylol, Chlorbenzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin. In wasserfreien Medien ist die Lösungsfarbe ein schönes intensives Blau. Wird zu den Lösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton Wasser gegeben, so geht die Farbe rasch nach Gelb über. Der Versuch gelingt auch mit konzentrierteren Lösungen. Alkali ruft die blaue Farbe zurück.

31,39 mg Subst. gaben 97,72 mg CO₂ und 15,54 mg H₂O
 $C_{35}H_{25}ON + H_2O$ Ber. C 85,16 H 5,52%
 Gef. „ 84,90 „ 5,54%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.