

Über *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol

Von

Otto Dischendorfer

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

Das *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol (I.) wurde von Zenoni¹ durch Kondensation von einem Mol *o*-Nitrobenzaldehyd und zwei Molen β -Naphthol mit Schwefelsäure und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Das Rohprodukt wird, wie nunmehr gefunden wurde, vorteilhaft aus Eisessig mit einem Zusatz von etwas Natriumacetat umkrystallisiert, um einen teilweisen Ringschluß durch die meist vorhandene eingeschlossene Mineralsäure zu verhindern. Zur Charakterisierung des Körpers wurden nach bekannten Methoden das Diacetat, das Dibenzoat und der Dimethyläther dargestellt.

Oxydiert man den Körper bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und Bromwasser, so fällt der tief orangefarbige Dehydrokörper (II.) vom Schmelzpunkte 206° aus; er liefert ein schwach hellgelbes, normales² Oxim. Beim Kochen des Dehydrokörpers mit konzentrierter Salpetersäure erhält man ein Dinitroderivat, bei dem die Stellung der hinzugekommenen Nitrogruppen noch unsicher ist.

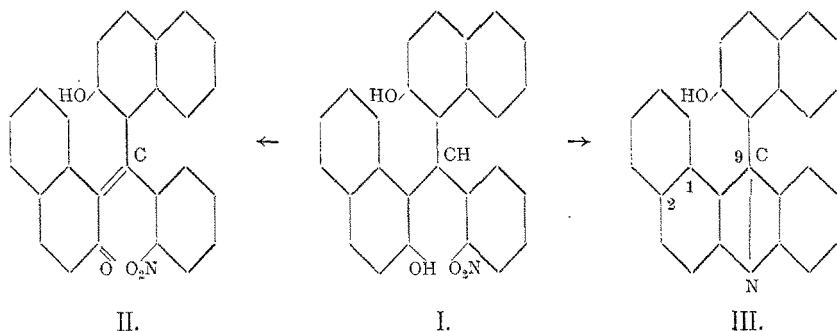
Die Reduktion des *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthols führte nicht zum erwarteten *o*-Aminobenzaldi- β -naphthol, sondern sofort durch Wasserabspaltung zwischen einer Hydroxyl- und der entstandenen Aminogruppe zu einem Hydroacridinderivat, das sich während seiner Reinigung durch Destillation in ein Acridin, das 9-(2-Oxy-naphthyl[1])-1.2-benzacridin (III.) verwandelt. Die Hydroxylgruppe des letzteren ließ sich durch Bildung eines Acetates einwandfrei feststellen.

Das schon von Zenoni dargestellte *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran (IV.) wird aus dem 2-Nitrobenzaldi- β -naphthol in Eisessiglösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme erhalten. Die besten Ausbeuten liefert aber die direkte Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und β -Naphthol mit Schwefelsäure und Eisessig in der Wärme.

¹ Gazz. chim. 23, II, 217.

² Vgl. O. Dischendorfer, Ber. 59 (1926), 774.

Charakteristisch für das *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran, wie für *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol ist die Lichtempfindlichkeit, die beide Körper offenkundig der in *o*-Stellung zur Methingruppe stehenden Nitrogruppe verdanken.¹ Dieselbe äußert sich sowohl bei den festen Substanzen als auch bei ihren Lösungen. Es scheint, als ob hierbei eine teilweise Übertragung des Nitrosauerstoffes auf das *ms*-Kohlenstoffatom stattfände. Eine Untersuchung dieser Lichtreaktionen ist im Gange.



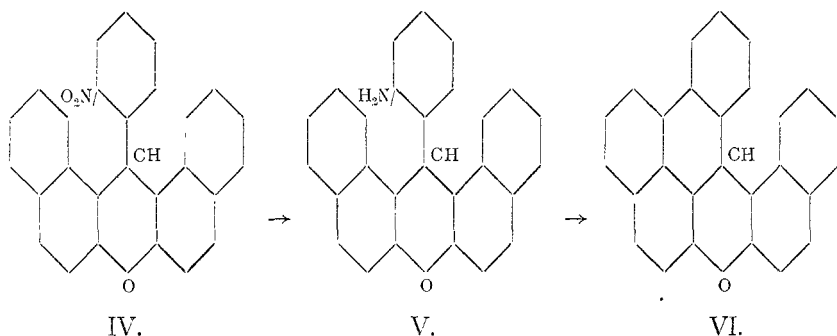
Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Pyran bei Wasserbadtemperatur langsam zum sauren Sulfat des *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyranols oxydiert, einem dunkelroten Pulver, das bei seiner Zerlegung mit Wasser das freie Pyranol liefert. Leichter erhält man das letztere, wenn man das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyryliumchlorids mit Wasser zerlegt. Diese Eisenverbindung läßt sich nach dem Vorgang von A. Werner² darstellen, indem man die Eisessiglösung des Pyrans chloriert und mit festem Eisenchlorid versetzt. Sie fällt dann in schönen, tiefroten Krystallen aus. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die mit Salzsäure angesäuerte Pyranollösung läßt sich leicht das rote *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyryliumchloridhydrochlorid gewinnen. Letzteres liefert mit Mercurichlorid ein Doppelsalz des Pyryliumchlorids. Das Pyranol wird durch Behandlung seiner Eisessiglösung mit Bromwasserstoffsäure und Brom in ein Perbromid übergeführt, durch Versetzen seiner Acetonlösung mit Perchlorsäurelösung in ein schwer lösliches, sehr explosives Perchlorat. Die blaßgelben Äthyl- und Methyläther des Pyranols konnten durch Kochen des Eisenchloriddoppelsalzes, des sauren Sulfats des Pyranols oder des Pyryliumchloridhydrochlorids mit Alkohol erhalten werden. Durch Kochen des Pyrans mit konzentrierter Salpetersäure

¹ Sachs und Hilpert, B. *37* (1904), 3425; H. Meyer, Ann. *351* (1907), 274. Der Dehydrokörper und das Pyranol sind lichtbeständig.

² B. *34* (1901), 3304.

erhält man durch gleichzeitige Oxydation und Nitrierung ein hellgelbes Dinitroderivat des *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyranols, bei dem die Stellung der Nitrogruppen noch fraglich ist.

Durch Reduktion des Nitropyran gelangt man zum *ms*-(2-Aminophenyl)dinaphthopyran (V.). Es war meine Absicht, durch Diazotierung dieser Verbindung und Behandeln des Diazoniumsulfates mit Kupferpulver nach Pschorr zu einem neuen Ringgebilde (VI.) zu kommen. Die geringen Ausbeuten an reinem Amin und die leichte Oxydierbarkeit des am *ms*-Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms haben dieses Vorhaben vereitelt.



Interessant ist ein Vergleich der Farben der hergestellten Körper. Bläßgelb gefärbt sind das *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol sowie seine Ester und Äther, ferner das Pyranol und seine Äther, stärker gelb ist das Pyran, leuchtend orangegelb ist der Dehydrokörper, intensiv rot sind die Halogen-, Säure- und Salzanlagerungsprodukte der Pyryliumhalogenide sowie das saure Sulfat und das Perchlorat des Pyranols. Das *ms*-(2-Aminophenyl)dinaphthopyran ist dagegen rein weiß. Theoretische Schlüsse bezüglich der Konstitution und bezüglich des Einflusses der substituierenden Gruppen auf Farbe und Beständigkeit der entstehenden Körper sollen erst dann gezogen werden, wenn Erfahrungen mit einer Reihe von substituierten Benzaldehyden vorliegen, über die Untersuchungen von meiner Seite in vollem Gange sind.

Experimenteller Teil.

2-Nitrobenzaldi- β -naphthol (C₂₇H₁₉O₄N).

Bezüglich der Darstellung dieser Verbindung habe ich den von Zenoni¹ gemachten Angaben nur wenig hinzuzufügen. Für

¹ Gazz. chim. 23, II, 217.

die Erlangung entsprechender Ausbeuten ist die verwendete Menge an konzentrierter Schwefelsäure wesentlich. So erhielt ich unter anderem aus 4·5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 8·4 g β -Naphthol bei 24 stündigem Stehen in 100 cm³ Eisessig bei Zusatz von 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 46⁰/₁₀₀ der Theorie, bei Zusatz von 11 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 85⁰/₁₀₀ der Theorie an fast reinem, einmal aus Eisessig umkrystallisiertem 2-Nitrobenzaldid- β -naphthol. Bei der Reaktion ist jede Erwärmung zu vermeiden. Man mischt daher zweckmäßig vorher die konzentrierte Schwefelsäure mit einem Teile des Eisessigs und setzt hierauf dieses Gemisch nach dem Abkühlen der übrigen Lösung zu. Das Umkrystallisieren des mit Eisessig gewaschenen ungetrockneten Rohproduktes wird vorteilhaft in siedendem Eisessig unter Zusatz von wenig Natriumacetat vorgenommen; so gelingt es, den teilweisen Ringschluß zum *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran zu vermeiden, der sonst leicht durch die eingeschlossene Mineralsäure zustande kommt. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in gelben, niedrigen, schiefen, sechsseitigen Prismen und schmilzt bei 207° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit. Sie ist lichtempfindlich, die lichtgelben Krystalle werden bei längerem Stehen auch im zerstreuten Tageslichte allmählich an der Oberfläche rotgelb. Läßt man eine benzolische oder eine Pyridinlösung in einer Eprouvette am Sonnenlichte stehen, so zeigt sich die gleiche Verfärbung schon nach ungefähr einer halben Stunde.¹

Diacetat des 2-Nitrobenzaldid- β -naphthols (C₃₁H₂₃O₆N).

1 g *o*-Nitrobenzaldid- β -naphthol und 2 g wasserfreies Natriumacetat werden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Alkohol zur klaren gelben Lösung und Abdestillieren des gebildeten Essigsäureäthylesters wird mit Wasser heiß bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fallen rosettenförmig angeordnete Nadelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 196 bis 197° schmelzen. Auch aus heißem Alkohol oder auf Wasserzusatz aus Aceton und Pyridin lassen sich schöne Krystalle gewinnen. In Ligroin ist die Substanz fast unlöslich. Wässrige Lauge löst nicht, alkoholische beim Erhitzen unter Gelbfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam mit roter Farbe.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet (Dr. Springer):

5·345 mg Substanz gaben 14·35 mg CO₂ und 2·16 mg H₂O;
4·665 mg » » 12·53 mg CO₂ » 2·04 mg H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₃O₆N: C 73·64, H 4·58⁰/₁₀₀;
gef.: C 73·22, 73·25, H 4·53, 4·89⁰/₁₀₀.

¹ Belichtungsversuche dieses Körpers und des *ms*-(*o*-Nitrophenyl)dinaphthopyrans mit ultraviolettem Lichte sind im Gange.

Dibenzoat des 2-Nitrobenzaldi- β -naphthols ($C_{41}H_{27}O_6N$).

1 g *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol wurde in einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 500 cm^3 Wasser lauwarm gelöst und mit 15 g Benzoylchlorid geschüttelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und wässrigem Aceton erhält man farblose flache Stäbchen mit schrägen Enden, die bei 213 bis 214° schmelzen. Aus wässrigem Aceton und Pyridin fällt die Substanz in sechseckigen Blättchen. Sie löst sich sehr leicht in kaltem Benzol sowie in heißem Alkohol und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam gelbrot, Salpetersäure in der Hitze gelb.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet (Dr. Verdino):

4·905 mg Substanz gaben 14·00 mg CO_2 und 1·89 mg H_2O ;
5·030 mg » » 14·34 mg CO_2 » 1·84 mg H_2O .

Ber. für $C_{41}H_{27}O_6N$: C 78·19, H 4·330%;
gef.: C 77·84, 77·75, H 4·31, 4·090%.

Dimethyläther des 2-Nitrobenzaldi- β -naphthols ($C_{29}H_{23}NO_4$).

1 g *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol wird mit 0·25 g Kaliumhydroxyd in 2·5 cm^3 Methylalkohol am Wasserbade gelöst. Nach Zusatz von 0·6 g Dimethylsulfat wird die rote Lösung eine Stunde am Wasserbade gekocht. Dann wird mit Wasser gefällt, abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Lauge verrieben und gewaschen. Da ein Teil des Ausgangsmaterials unter Ringschluß in *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran überzugehen scheint, wird nunmehr aus heißem Eisessig unter Wasserzusatz fraktioniert, wobei der Methyläther in den leichtlöslichen Anteilen zu finden ist. Man erhält nach mehrmaligem Umkrystallisieren rosettenförmig angeordnete, schief abgeschnittene, kurze Stäbchen von schwach gelblicher Färbung, die bei raschem Erhitzen unter Gasentwicklung bei 191° schmelzen. Die Substanz löst sich sehr leicht in Aceton, Pyridin und Chloroform, nur in der Siedehitze in Benzol und Alkohol, sie ist fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst beim Erwärmen mit gelbroter Farbe. Kalilauge löst nicht, Salpetersäure erst beim Kochen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet (Dr. Soltys):

3·822 mg Substanz gaben 10·86 mg CO_2 und 1·69 mg H_2O ;
3·379 mg » » 9·62 mg CO_2 » 1·53 mg H_2O .

Ber. für $C_{29}H_{23}NO_4$: C 77·47, H 5·160%;
gef.: C 77·49, 77·65, H 4·95, 5·070%.

Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthol ($C_{27}H_{17}NO_4$).

3·3 g *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol werden in 50 cm^3 Alkohol gelöst. Die hellgelbe Lösung wird auf Zusatz von 50 cm^3 zehnpromzentiger wässriger Lauge intensiv rot. Fügt man nunmehr Bromwasser hinzu, so fällt eine rötlichgelbe, flockige Substanz aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus der zwanzigfachen Menge siedenden Eisessigs umkristallisiert wird. Die intensiv orangefarbigem Prismen von rhombischem Umriss schmelzen bei 206°.

Die Substanz ist in zehnpromzentiger Lauge auch in der Siedehitze unlöslich, löst sich dagegen in alkoholischer Lauge mit Rötlichfärbung. In Schwefelsäure löst sie sich gelbrot, heiße, konzentrierte Salpetersäure löst goldgelb, beim Abkühlen kommen hellgelbe Nadeln heraus. Salzsäure greift sie nicht an. Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin und Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig, noch besser in Aceton, sehr leicht schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, Chloroform und Pyridin.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz (Dr. Springer):

4·570 mg Substanz gaben 12·97 mg CO_2 und 1·77 mg H_2O ;

5·264 mg » » 0·177 cm^3 N (725 mm Hg, 25°).

Ber. für $C_{27}H_{17}NO_4$: C 77·30, H 4·09, N 3·34%;

gef.: C 77·40, H 4·33, N 3·67%.

Oxim des Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthols ($C_{27}H_{18}N_2O_4$).

0·5 g Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthol werden in 60 cm^3 Alkohol am Wasserbad gelöst und mit einer Lösung von 0·2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·2 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser versetzt. Nach einstündigem Kochen wird zur heißen hellgelben Lösung Wasser bis zur Trübung hinzugefügt. Aus verdünntem Aceton erhält man lichtgelbe Nadelchen, die bei 194° sintern und bei 197° nach Dunkelfärbung unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Das Oxim ist fast unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, es löst sich in der Siedehitze in Eisessig, Benzol und Chloroform, schon in der Kälte ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Pyridin. In Salzsäure wie in zehnpromzentiger Lauge ist der Körper unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit intensiv gelber Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet:

5·072 mg Substanz gaben 13·95 mg CO_2 und 1·90 mg H_2O ;

5·030 mg » » 13·84 mg CO_2 » 1·97 mg H_2O .

Ber. für $C_{27}H_{18}N_2O_4$: C 74·63, H 4·18%;

gef.: C 75·01, 75·04, H 4·18, 4·39%.

Dinitroderivat des Dehydro-2-nitrobenzal-di- β -naphthols
($C_{27}H_{15}N_3O_8$).

0.2 g Dehydro-2-nitrobenzal-di- β -naphthol werden in 10 cm^3 farbloser Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.41 in der Siedehitze gelöst und fünf Minuten gekocht. Schon nach einigen Sekunden fallen hellgelbe, seidenglänzende, flache Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig nach vorheriger Dunkel-färbung bei 295° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist sehr schwer in den niedrig siedenden Lösungsmitteln löslich, schwer auch in siedendem Alkohol, etwas besser in Benzol; aus Eisessig und aus konzentrierten Nitrobenzol-lösungen kommen Nadeln heraus.

4.044 mg Substanz gaben 9.46 mg CO_2 und 1.10 mg H_2O ;
3.860 mg » » 0.268 cm^3 N (719 mm Hg, 21°).

Ber. für $C_{27}H_{15}N_3O_8$: C 63.64, H 2.97, N 8.25%;
gef.: C 63.80, H 3.04, N 7.63%.

Es sind also zwei Nitrogruppen neu eingetreten; ihre Stellung ist unbekannt.

9-(2-Oxynaphthyl[1])-1.2-benzacridin ($C_{27}H_{17}NO$).

2 g 2-Nitrobenzal-di- β -naphthol werden in einem Gemisch von 25 cm^3 Benzol und 60 cm^3 Eisessig mit 6 g Zinkstaub drei Stunden am Wasserbade gekocht. Die Flüssigkeit wird heiß vom Rückstande abgegossen, letzterer noch zweimal heiß mit Eisessig ausgezogen und der Auszug zur ersten Lösung hinzugefügt. Das Benzol und ein großer Teil des Eisessigs werden abdestilliert. Nach dem Versetzen mit Wasser bis zur Trübung, Abkühlen und Filtrieren wird mit 130 cm^3 Alkohol ausgekocht, wobei nur wenig in Lösung geht. Der getrocknete Rückstand wird nunmehr bei einem Drucke von 12 bis 14 mm Quecksilber in einem Kohlen-dioxydstrome sublimiert, wobei man gelbrote, breite Nadeln erhält. Nach mehrmaligem Auflösen in heißem Pyridin und Fällen mit Wasser erhält man blaßgelbe, rhombische bis elliptische Blättchen, die bei 352° unter Dunkelfärbung, aber ohne Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist fast unlöslich in den niedrig siedenden Lösungsmitteln, sie löst sich nur sehr schwer in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Eisessig, gut in siedendem Nitrobenzol und kaltem Pyridin. Sie ist in zehnpromentiger, wässriger Lauge unlöslich, löst sich aber in alkoholischer mit rotgelber Farbe.

Von Schwefelsäure wird sie langsam mit gelber Farbe gelöst.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet:

4·840 mg Substanz gaben 15·52 mg CO₂ und 2·04 mg H₂O;
 4·555 mg » » 14·60 mg CO₂ » 1·89 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇NO: C 87·30, H 4·62⁰/₁₀;
 gef.: C 87·45, 87·41, H 4·71, 4·64⁰/₁₀.

Acetat des 9-(2-Oxynaphthyl[1])-1.2-benzacridins (C₂₉H₁₉NO₂).

1 g 9-(2-Oxynaphthyl[1])-1.2-benzacridin wird in 10 cm³ Essigsäureanhydrid siedend gelöst und unter Zusatz von 1 g Natriumacetat eineinhalb Stunden am Drahtnetze erhitzt. Dann wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt und die Substanz gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton erhält man farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 192° sintern und bei 194° schmelzen.

Das Acetat löst sich sehr leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, in letzterem mit violetter Fluoreszenz. Auf Wasserzusatz kann man es aus Aceton, Alkohol oder Pyridin in Krystallen erhalten. Es löst sich etwas in kalter, konzentrierter Salzsäure, gut in heißer. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe. In wässriger Natronlauge ist der Körper unlöslich, in alkoholischer löst er sich langsam.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

4·845 mg Substanz gaben 14·92 mg CO₂ und 2·09 mg H₂O;
 4·274 mg » » 13·18 mg CO₂ » 1·75 » H₂O.

Ber. für C₂₉H₁₉NO₂: C 84·23, H 4·64⁰/₁₀;
 gef.: C 83·99, 84·10, H 4·82, 4·58⁰/₁₀.

ms-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran (9-[2-Nitrophenyl]-1.2—7.8-dibenzxanthen), (C₂₇H₁₇O₃N).

Diese von Zenoni¹ erstmals dargestellte und kurz beschriebene Verbindung kann in verschiedener Weise erhalten werden:

I. 0·2 g *o*-Nitrobenzaldi-β-naphthol werden in 10 cm³ Eisessig mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure durch drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zur heißen Lösung bis zur Trübung fallen gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 267 bis 269° aus, die fast reines *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran darstellen.

II. 5 g *o*-Nitrobenzaldi-β-naphthol werden in 120 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit einem Gemisch von 5 cm³ konzentrierter

¹ Gazz. chim. 23, II, 217.

Schwefelsäure und 20 cm^3 Eisessig versetzt. Die erst klare rotgelbe Lösung wird tiefrot und trübt sich beim Abkühlen durch Ausscheidung von orangegelben breiten Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus der zwölffachen Menge Benzol bei 267 bis 269° schmelzen.

III. Am einfachsten und vorteilhaftesten ist die direkte Darstellungsmethode: 9 *g* *o*-Nitrobenzaldehyd und 16 *g* β -Naphthol werden in 100 cm^3 Eisessig am Wasserbade gelöst. Zur ungefähr 50° warmen Lösung werden 20 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure unter kräftigem Umschwenken in einigen Minuten hinzugegeben. Es tritt starke Erwärmung auf, gleichzeitig fällt ein gelb- bis grau-grüner Niederschlag aus. Man läßt ohne Kühlung ausreagieren. Nach einigen Stunden werden 100 cm^3 Wasser hinzugesetzt, der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in einer Reibschale mit verdünnter Lauge angerieben und abgesaugt. Nach einmaligem Umkrystallisieren ist der Körper fast rein.

Die Substanz löst sich nur sehr schwer in siedendem Ligroin, Äther, Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Essigsäureanhydrid, Aceton, Essigester und Benzol, sehr leicht schon in kaltem Chloroform und Pyridin. Ihr Krystallisationsvermögen ist groß. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst bei Wasserbadtemperatur sehr langsam mit tieferer Farbe, in Salpetersäure langsam bei Siedehitze, in Lauge ist sie unlöslich. Durch das Sonnenlicht werden die gelben Krystalle rasch, durch das zerstreute Tageslicht in einigen Tagen oberflächlich rotgelb. Die entstehende dunkelrote Verbindung hinterbleibt beim Umkrystallisieren aus Benzol ungelöst am Filter. Auch die lichtgelben Lösungen des Körpers werden bei Belichtung dunkelgelb bis orangerot.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

5·283 *mg* Substanz gaben 2·082 *mg* H₂O und 15·52 *mg* CO₂;

4·357 *mg* » » 1·764 *mg* H₂O » 12·82 *mg* CO₂.

Ber. für C₂₇H₁₇O₃N: C 80·37, H 4·25%;

gef.: C 80·12, 80·24, H 4·41, 4·53%.

ms-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol (9-[2-Nitrophenyl]-1.2—7.8-dibenzxanthrydrol), (C₂₇H₁₇NO₄).

Die Verbindung wird durch Oxydation des vorthin beschriebenen Körpers auf verschiedenen Wegen erhalten:

I. 2 *g* *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eine und eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt. Der Körper geht sehr langsam mit tieferer Farbe in Lösung. Er wird durch Absaugen über Asbest von einigen ungelöst gebliebenen Krystallen des Ausgangsmaterials befreit und in viel kaltes Wasser unter Rühren eingegossen. Die braunrote Fällung wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, bei 100° getrocknet und mit Pyridin ausgekocht, wobei ein Teil mit dunkelgrüner Farbe

in Lösung geht, während ein sehr schwer löslicher dunkler Körper zurückbleibt. Die Lösung wurde heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fielen dunkelgraue Krystalle vom Schmelzpunkte 235° aus. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Pyridin wurden hellgelbe schiefwinkelige Tafeln erhalten, die sich im polarisierten Lichte aus kleinen, verschiedenen orientierten Kryställchen zusammengesetzt erwiesen. Beim Einfahren in ein vorgeheiztes Bad schmelzen sie nach Dunkelfärbung bei ungefähr 235° unter Gasentwicklung bei 243° .

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Benzol und Alkohol, besser in Chloroform. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton und Pyridin und läßt sich durch Wasserzusatz daraus leicht krystallisiert erhalten. Die genannten Lösungen sind sämtlich nahezu farblos. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit hellroter, Eisessig erst in der Siedehitze mit orangegelber Färbung und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Ameisensäure mit roter Farbe und intensiver braungrüner Fluoreszenz, wässrige schwefelige Säure löst nicht. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure färben die feste Substanz orange bis rot und lösen sie beim Erhitzen in geringer Menge auf.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

5·430 mg Substanz gaben 1·82 mg H_2O und 15·42 mg CO_2 ;
 5·265 mg » » 2·04 mg H_2O » 15·01 mg CO_2 ;
 4·605 mg » » 1·60 mg H_2O » 13·09 mg CO_2 .

Ber. für $C_{27}H_{17}NO_4$: H 4·09, C 77·30%;

gef.: H 3·75, 4·33, 3·89, C 77·45, 77·75, 77·52%.

Aus den Analysen ist klar ersichtlich, daß es sich hier nicht um das Anhydrid des Pyranols,¹ sondern um das Pyranol selber handelt.

II. Bedeutend leichter und von vornherein reiner gewinnt man das Pyranol über das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids.

2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in 280 cm^3 Eisessig siedend gelöst; zur etwas abgekühlten Lösung fügt man 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure und 14 g gekörnten Braunstein in kleinen Portionen hinzu. Die anfangs schwach rotgelbe Lösung färbt sich hierbei tiefrot. Nach halbstündigem Kochen wird heiß filtriert und sofort unter Umschwenken mit $3\frac{1}{2}$ g festem Eisenchlorid versetzt. Nach einigen Sekunden fällt ein leuchtendrotes Krystallpulver aus, das nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wird. Aus sehr viel siedendem Eisessig erhält man schiefe Prismen bis Blätter, die bei 259° zu einer dunklen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird aber bei vierundzwanzigstündigem Stehen bei Zimmertemperatur, rascher beim

¹ Vgl. A. Werner, B 34 (1901) 3304.

Kochen unter Bildung farbloser breiter Nadeln bis Plättchen zer-
setzt. Rascher erfolgt diese Zersetzung in den leicht herstellbaren
gelbroten Aceton- und Pyridinlösungen auf Wasserzusatz. Bei längerem
Sieden des an sich unlöslichen Körpers in Alkohol entfärben sich
die Krystalle unter Umwandlung in farblose Nadeln. In Ligroin und
Benzol ist die Substanz unlöslich. In siedendem Eisessig löst sie
sich nur sehr wenig. In Essigester ist sie in der Kälte wenig, heiß
gut löslich mit gelber Farbe, in Essigsäureanhydrid schon in der
Kälte sehr leicht mit orangeroter Farbe.

3·121 mg Substanz gaben 2·98 mg AgCl;
5·125 mg » » 4·96 mg AgCl;
4·380 mg » » 0·571 mg Fe₂O₃;
5·155 mg » » 0·697 mg Fe₂O₃.

Ber. für C₂₇H₁₆NO₃Cl·FeCl₃: Cl 23·65, Fe 9·31%;
gef.: Cl 23·62, 23·94, Fe 9·12, 9·45%.

Das Eisenchloriddoppelsalz wird in der ungefähr zwanzig-
fachen Menge Aceton aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser wird die
rotgelbe Lösung in einigen Minuten gelb, gleichzeitig fallen blaß-
gelbe Blätter von rhombischem Umriss aus, die nach mehrmaligem
Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton und Pyridin bei 243° unter
Gasentwicklung schmelzen.

3·939 mg Substanz gaben 1·51 mg H₂O und 11·16 mg CO₂;
4·977 mg » » 1·93 mg H₂O » 14·17 » CO₂.

Ber. wie oben, gef.: H 4·29, 4·34, C 77·27, 77·65%.

Auch in seinen Eigenschaften erweist sich das Produkt als
völlig identisch mit dem unter I. erhaltenen Körper.

ms-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid (C₂₇H₁₆NO₃Cl·HCl).

In eine Lösung von 3·2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol
in 150 cm³ Chloroform und 3 g Acetylchlorid wird trockenes Salz-
säuregas eingeleitet. Nach einigen Minuten scheiden sich aus der
inzwischen intensiv gelb und dann rot werdenden Lösung grün-
metallisch glänzende dunkelrote, in fein gepulvertem Zustande hell-
rote Krystalle aus, die abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrock-
net wurden. Bei 190° beginnen sie sich allmählich zu schwärzen,
schmelzen aber erst bei 301° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit
zusammen.

Die Substanz löst sich bei feinem Zerreiben in kaltem Wasser
leicht zu einer klaren, rotgelben Flüssigkeit, die sich aber schon
nach einigen Minuten infolge Zersetzung des Körpers milchig trübt.
Sie löst sich leicht in kaltem Eisessig mit gelbroter, sehr leicht in
heißem mit roter Farbe, aus konzentrierten Eisessiglösungen erhält
man grünschimmernde, dunkelrote Krystalle. In Äther, Ligroin und
Benzol ist die Substanz unlöslich. In Aceton, Alkohol und Pyridin

löst sie sich mit rotgelber Farbe. Auf Wasserzusatz erhält man daraus fast weiße Blättchen. In siedendem Benzol wird beim Durchleiten von Luft kein Salzsäuregas abgespalten.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage über Kalk getrocknet:

4·082 mg Substanz gaben 2·531 mg AgCl,

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl.HCl$: Cl 14·960/0;

gef.: Cl 15·340/0.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid**
($C_{27}H_{16}NO_3Cl.HgCl_2$).

0·5 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid werden in 80 cm^3 Aceton pro analysi gelöst und mit 2 g fein gepulvertem Mercurichlorid versetzt. Die ausfallenden roten Krystalle werden zur Entfernung von Sublimat mit kaltem Äther ausgezogen. Die dicken roten Tafeln bis Prismen von rhombischem Umrisse haben intensiv grünen Metallglanz; sie werden von 252° an allmählich schwarz und schmelzen bei 268° unter mäßiger Gasentwicklung.

Kaltes Wasser zersetzt die Verbindung langsam, heißes schnell unter Abscheidung weißer Krystalle. Konzentrierte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen kalt wenig, heiß leicht mit gelbroter bis roter Farbe. Natronlauge und Ammoniak färben die Substanz dunkelbraun, Schwefelammon schwarz. In Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol ist der Körper fast unlöslich; Alkohol, Aceton und Eisessig lösen kalt etwas, in der Hitze ziemlich mit rotgelber Farbe. Anilin löst schon kalt sehr leicht mit tieferer, Pyridin mit erst roter, alsbald grünlichgelber Farbe.

Das bei 110° getrocknete Produkt gab folgende Werte:

0·1473 g Substanz gaben 0·0908 g AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl.HgCl_2$: Cl 15·000/0;

gef.: Cl 15·250/0.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperbromid**
($C_{27}H_{16}O_3NBr.Br_2$).

Eine kleine Menge des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol wird in siedendem Eisessig gelöst; nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstofflösung wird in der Kälte eine Bromeisessiglösung hinzugefügt. Es fallen rotgoldig glänzende Blättchen aus, die beim Zerreiben ein rotes Pulver geben. Dieselben verlieren an der Luft bei Zimmertemperatur langsam Brom; bei 90° geht der Bromgehalt in einigen Stunden auf ungefähr die Hälfte herunter. Im Vakuumexsikkator über Ätzkalk sind sie dagegen wochenlang mit nur geringen Bromverlusten haltbar.

Der Körper ist fast unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, löst sich mit rotgelber Farbe aber schon in der Kälte

in Alkohol und Eisessig und besonders leicht in Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich unter Rotfärbung sehr leicht.

Zur Analyse wurde die vakuumtrockene Substanz verwendet:

3·286 mg Substanz gaben 2·91 mg AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}O_3NBr_3$: Br. 37·35%;

gef.: Br 37·68%.

ms-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperchlorat ($C_{27}H_{16}NClO_7$).

0·2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 30 cm³ Aceton mit einigen Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der orangeroten, gelb fluoreszierenden Lösung fallen tiefrote dicke Tafeln bis Prismen mit grünem Metallglanze aus, die beim Einfahren in ein bis nahe an den Schmelzpunkt vorgeheiztes Bad bei 308° unter starker Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Alkohol. Er löst sich kalt ziemlich, heiß leicht in Aceton, Eisessig und Pyridin mit gelbroter Farbe. Beim Versetzen der heißen Lösungen mit Wasser wird der Körper zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich kalt mit roter Farbe.

Die infolge des Vorhandenseins einer Perchlorat- und einer Nitrogruppe stark explosive Substanz verlangt bei der Verbrennung einige Vorsicht.

3·790 mg Substanz gaben 1·06 mg AgCl;

4·043 mg » » 1·13 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NClO_7$: Cl 7·07%;

gef.: Cl 6·92, 6·90%.

Äthyläther des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols ($C_{29}H_{21}NO_4$).

I. Eine kleine Menge des früher beschriebenen Eisenchlorid-doppelsalzes wurde zwei Stunden mit Alkohol gekocht. Es ist dann zum allergrößten Teile in lichte Krystalle umgesetzt, die nach dem Erkalten abgesaugt und zur Entfernung geringer Mengen unzersetzten Eisensalzes mit Aceton angerieben und rasch abgesaugt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol und wässrigem Aceton erhält man blaßgelbe Blätter von rhombischem Umriß, die bei 255 bis 256° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen.

Aus Alkohol und verdünntem Pyridin erhält man kurze Prismen. Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, etwas besser in Schwefelkohlenstoff, sie löst sich leicht in Benzol, Aceton und Pyridin. In Schwefelsäure löst sie sich mit hellroter Farbe; in Salzsäure wird sie rot, in Salpetersäure gelb, wobei nur geringe Mengen in Lösung gehen.

5·247 mg	Substanz	gaben	2·26 mg	H ₂ O	und	14·92 mg	CO ₂ ;
4·568 mg	»	»	1·94 mg	H ₂ O	* 13·02 mg	CO ₂ ;	
4·516 mg	»	»	0·141 cm ³	N (732 mm, 20·5°);			
6·588 mg	»	»	0·196 cm ³	N (732 mm, 20°);			
4·449 mg	»	»	2·150 mg	AgJ.			

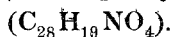
Ber. für C₂₉H₂₁NO₄: H 4·73, C 77·82, N 3·13, OC₂H₅ 10·07₀;
 gef.: H 4·82, 4·75, C 77·55, 77·73, N 3·50, 3·34, OC₂H₅, 9·27₀.

Für den Äthoxylwert erhält man unter Berücksichtigung der von A. Friedrich¹ angegebenen Korrekturen 9·79₀.

II. Der Äthyläther bildet sich auch, wenn man das durch längere Behandlung des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade entstandene dunkelrote Pulver, offenbar das saure Sulfat des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols mit Alkohol durch ungefähr eine Stunde kocht und heiß filtriert. Die Aufarbeitung erfolgt am besten mit verdünntem Pyridin.

III. Fast rein erhält man den Äthyläther aus dem *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid durch einstündiges Kochen mit der ungefähr sechzigfachen Menge absoluten Alkohols.

Methyläther des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols



Der Methyläther wurde wie der Äthyläther nach Methode III. dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmelzen die lichtgelben Blättchen bei 260°.

Die Lösungseigenschaften stimmen mit denen des Äthyläthers überein. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·476 mg	Substanz	gaben	1·91 mg	H ₂ O	und	12·68 mg	CO ₂ ;
5·827 mg	»	»	2·67 mg	AgJ.			

Ber. für C₂₈H₁₉NO₄: H 4·42, C 77·57, OCH₃ 7·16₀;
 gef.: H 4·78, C 77·24, OCH₃ 6·33₀.

Dinitroderivat des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols



0·5 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wird in die fünfzigfache Menge farbloser konzentrierter Salpetersäure (1·41) eingetragen und am Wasserbade eine Stunde erhitzt, wobei sich fast alles auflöst. Durch Ausfällen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man gelbe flache Nadelchen, die bei 254° unter Dunklerwerden sintern und bei 261° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform, sehr wenig auch nur in Alkohol, etwas besser in Schwefelkohlen-

¹ Zeitschrift für physiol. Chemie 163 (1927), 141.

stoff und Äther, leicht in heißem Eisessig und Nitrobenzol, sehr leicht schon in kaltem Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe.

3·326 *mg* Substanz gaben 0·983 *mg* H₂O und 7·766 *mg* CO₂;

3·601 *mg* » » 1·005 *mg* H₂O » 8·427 *mg* CO₂;

3·957 *mg* » » 0·273 *cm*³ N (738 *mm*, 21°);

6·350 *mg* » » 0·442 *cm*³ N (738 *mm*, 21°).

Ber. für C₂₇H₁₅N₃O₈: H 2·97, C 63·64, N 8·25⁰/₁₀;

gef.: H 3·30, 3·12, C 63·68, 63·82, N 7·76, 7·85⁰/₁₀.

Das Pyran wurde offenbar zum Pyranol oxydiert; gleichzeitig sind zwei Nitrogruppen ins Molekül eingetreten, deren Stellung unbekannt ist.

ms-(2-Aminophenyl)-dinaphthopyran (C₂₇H₁₉NO).

2 *g ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in einem Gemisch von 20 *cm*³ Benzol und 100 *cm*³ Eisessig mit 6 *g* Zinkstaub drei Stunden am Drahtnetze in gelindem Sieden erhalten. Dann wird heiß abfiltriert und das zurückbleibende Zink mit Benzol ausgekocht. Beide Lösungen werden vereinigt und stark eingengt. Nach mehrmaligem ziemlich verlustreichen Umkrystallisieren aus Benzol erhält man schneeweiße mikroskopische Nadelchen, die sich oberhalb 257° etwas dunkler färben und bei 265 bis 266° schmelzen.

Das vollkommen reine Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, das unreine Rohprodukt zeigt stets mehr minder intensive Rotfärbung. Salpetersäure löst in der Hitze mit tieferer Farbe, konzentrierte Salzsäure löst nicht. Der Körper löst sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, ziemlich in heißem Aceton, leicht in siedendem Chloroform, Benzol und Pyridin.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

4·517 *mg* Substanz gaben 2·12 *mg* H₂O und 14·44 *mg* CO₂;

4·955 *mg* » » 2·08 *mg* H₂O » 15·82 *mg* CO₂;

4·520 *mg* » » 0·146 *cm*³ N (724 *mm*, 21°).

Ber. für C₂₇H₁₉NO: H 5·13, C 86·83, N 3·75⁰/₁₀;

gef.: H 5·25, 4·70, C 87·19, 87·08, N 3·57⁰/₁₀.