

Über *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol

(II. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden mit Phenolen)¹

Von

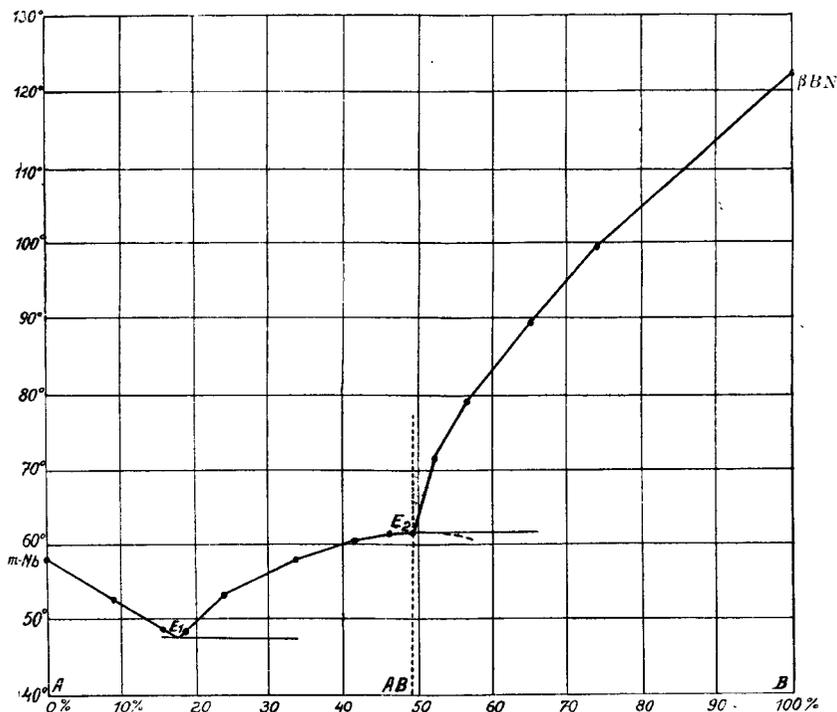
Otto Dischendorfer

(Mit 1 Textfigur)

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1928)

Durch mäßiges Erwärmen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von *m*-Nitrobenzaldehyd und β -Naphthol in trockenem Zustande oder in nieder siedenden Lösungsmitteln,

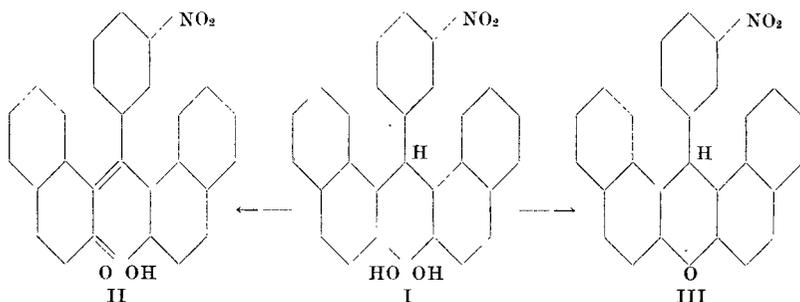


wie Ligroin oder Chloroform, wird ein in gelben Nadeln kristallisierender Körper der Formel $C_{17}H_{13}O_4N$ erhalten, der als Additionsprodukt oder als nach Art der Halbacetale gebaute Verbindung der beiden Komponenten aufzufassen ist.

¹ I. Mitteilung, Mon. 48 (1927), 543.

Das untersuchte Schmelzdiagramm des Systems *m*-Nitrobenzaldehyd- β -Naphthol bestätigte die Existenz dieser Verbindung. Die Schmelzkurve derselben ist sehr flach, was darauf schließen läßt, daß sie schon unter ihrer eigentlichen Schmelztemperatur zu einem ansehnlichen Betrage in ihre Komponenten zerfallen ist. Das eine Eutektikum der Kurve liegt bei $47\frac{1}{2}^{\circ}$ und wird erreicht durch Mischen von $17\frac{1}{2}\%$ β -Naphthol und $82\frac{1}{2}\%$ *m*-Nitrobenzaldehyd, das zweite liegt bei $61\frac{1}{2}^{\circ}$ und setzt sich aus 47% β -Naphthol und 53% *m*-Nitrobenzaldehyd zusammen. Das Maximum der Verbindungskurve wird von der Schmelzkurve des β -Naphthols getroffen, was der verhältnismäßig großen Schmelzpunktdifferenz von 64° der beiden Komponenten zuzuschreiben ist.

In ihren farblosen Lösungen ist die Verbindung zweifellos stark dissoziiert.



Das *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol (I.) wurde nach dem schon von Zenoni² erstmals angewandten Verfahren dargestellt. Ebenso wie bei der Reinigung des *o*-Nitrobenzal-di- β -naphthols³ hat sich auch hier ein kleiner Zusatz von Natriumacetat beim erstmaligen Umkristallisieren aus Eisessig als vorteilhaft erwiesen. Die Verbindung liefert schwer lösliche Monoalkalisalze. Sie wurde durch die Darstellung ihres Dibenzoates wie ihres Dimethyläthers gekennzeichnet.

Durch Oxydation ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumhypobromit erhält man einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren orangefarbenen Dehydrokörper C₂₇H₁₇O₄N (II.) vom Schmelzpunkte 221—222°, dessen Ketogruppe durch die Darstellung eines bei 216—217° schmelzenden Monoxims nachgewiesen wurde.

Das *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran (III.) läßt sich nach Zenoni aus dem *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol durch Wasserabspaltung gewinnen. Einfacher ist aber die Darstellung durch Wasserentziehung aus einem Gemisch von einem Mol *m*-Nitrobenzaldehyd und zwei Molen β -Naphthol, wobei die

² Gazz. chim. 23, II, 217.

³ O. Dischendorfer, Mon. 48 (1927), 543.

Kondensation zum offenen Körper und der Ringschluß zum Pyran in einer einzigen Operation vor sich gehen.

Die Oxydation des Pyrans zum entsprechenden Pyranole, dem *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranole, kann durch konzentrierte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur vorgenommen werden. Besser oxydiert man aber mit Braunstein und Salzsäure in Eisessiglösung, wobei der gewünschte Körper sich leicht in Form des prachtvoll rot gefärbten Eisenchloriddoppelsalzes des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids abscheiden läßt. Letzteres liefert durch Zerlegung mit wäßrigem Aceton das freie Pyranol vom Schmelzpunkt 286—287°⁴.

Durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in eine mit etwas Acetylchlorid versetzte Chloroformlösung des Pyranols erhält man das *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid in prachtvollen roten Blättern. Sehr bemerkenswert ist die außerordentlich hohe Empfindlichkeit dieses Körpers gegen Feuchtigkeit; schon nach einigen Minuten verbleicht er an der Luft beträchtlich. Da er zudem auch beim Trocknen im Vakuumexsikkator langsam Salzsäure abgibt, gelang es nicht, einwandfreie Analysenwerte zu erhalten. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Verbindung scharf von ihrem Isomeren, dem *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid, das auch nach wochenlangem Aufbewahren nur einen geringen Chlorverlust aufwies. Durch rasche Umsetzung der frisch dargestellten noch feuchten Substanz gelang es aber leicht, sowohl das Quecksilberchloriddoppelsalz des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids als auch den Äthyl- und Methyläther des Pyranols zu erhalten; auch ein Perbromid sowie ein Perchlorat des Pyranols wurden dargestellt.

Längeres Kochen des Pyrans mit Zink und Eisessig führt unter Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitigem Eintritt einer Acetylgruppe zum *ms*-(3-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran; dieses läßt sich durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge glatt in das bei 242—243° schmelzende *ms*-(3-Aminophenyl)-dinaphthopyran überführen.

Experimenteller Teil.

Verbindung von 1 Mol β -Naphthol und 1 Mol
m-Nitrobenzaldehyd (C₁₇H₁₃O₄N).

0.302 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 0.288 g β -Naphthol werden in 30 cm³ Ligroin am Wasserbade gelöst. Die farblose Lösung trübt sich beim Abkühlen allmählich und scheidet feine gelbe Nadelchen aus. Diese geben nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 61½° eine trübe Schmelze, die sich erst bei 66° völlig klärt. Auch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin

⁴ Wie die Analyse zeigte, wurde nicht der Äther des Pyranols, sondern das Pyranol selbst erhalten. Vgl. O. Dischendorfer, Mon. 48 (1927), 543; A. Werner, Ber. 34 (1901), 3304.

bringt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es scheiden sich nämlich stets neben den gelben Nadeln mehr minder große Mengen von Naphtholblättchen ab; erst wenn man die letzteren bei grober Kristallisation mittels einer Lupe ausliest und entfernt, erhält man den Schmelzpunkt der Verbindung mit genau $61\frac{1}{2}^{\circ}$. Derselbe Schmelzpunkt wird sofort erreicht, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten bei 70° zusammenschmilzt; beim Abkühlen der Schmelze erscheinen die gelben Nadeln dann rasch.

Sie lösen sich in den meisten Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur leicht, aus wenig Eisessig werden sie mit Wasser bei längerem Stehen wieder abgeschieden. Die leicht flüchtigen Lösungsmittel, wie Aceton, Chloroform und Alkohol, hinterlassen sie erst beim Abdunsten. Die Lösungen sind farblos, die Verbindung ist daher in ihren Lösungen sicherlich zum größten Teile dissoziiert. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß sich aus ein und derselben Ligroinlösung bei Abwesenheit von Kristallkeimen der Verbindung zuweilen nur farblose Naphtholblättchen abscheiden, ein anderes Mal nach gelindem Erwärmen die gelben Nadeln der Verbindung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet⁵.

3.600 mg Substanz gaben 9.175 mg CO₂ und 1.450 mg H₂O.

Ber. für C₁₇H₁₃O₄N: C 69.13, H 4.44%;

gef.: C 69.51, H 4.51%.

Schmelzdiagramm β -Naphthol-*m*-Nitrobenzaldehyd.

Das zur Ermittlung der Schmelzkurve⁶ verwendete Verfahren schließt sich im wesentlichen an die von Rast⁷ zur Mikromolekulargewichtsbestimmung benutzte Methode an. Das jeweilige Gemisch (Gesamtsubstanzmenge 0.02 g) befand sich in einem einseitig zugeschmolzenen verkorkten Röhrchen und wurde durch ungefähr zehn Sekunden in ein auf 120° erhitztes Schwefelsäurebad getaucht. Die klare gelbe Schmelze scheidet beim Herausnehmen alsbald Kristalle aus und erstarrt schließlich gänzlich. Sie wird nach dem Herausstoßen durchgemischt und in niedriger (höchstens 1 mm hoher) Schicht⁸ in die Schmelzröhrchen gebracht. Das Schmelzen erfolgt am besten in einem in Schwefelsäure getauchten Luftbade (Epruvette in einem Rundkölbchen). Die Ablesung nimmt man mit einem Fernrohr vor. Es wurden je drei Schmelzpunkte gemacht. Das Entstehen einer trüben Schmelze zeigt die Erreichung der Tem-

⁵ Diese und die folgenden Analysen verdanken wir dem Mikroanalytiker unseres Institutes Herrn Dr. Hauser.

⁶ Siehe theoretischer Teil.

⁷ Ber. 55 (1922), 1051; vgl. auch O. Dischendorfer, Mon. 46 (1925), 399.

⁸ In höherer Schicht erfolgt leicht Entmischung durch Sinken der in der Schmelze schwebenden Kristalle und durch Aufsteigen von Luftblasen.

peratur des zunächst gelegenen Eutektikums an, während die Klärungspunkte als Schmelzpunkte in die Kurve aufgenommen sind.

β -Naphthol %	<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd %	Unkorr. Klärungs- (Sinterungs-) Temperatur Grad
0	100	58
9·0	91·0	52·5
15·4	84·6	(47·5) 49
18·4	81·6	48
23·9	76·1	(47·5) 53
33·5	66·5	(47·5) 58
41·0	51·0	60·5
46·0	54·0	61·5
48·8 (Verbindung)	51·2	61·5
51·7	48·3	(61·5) 71·5
56·7	43·3	(61·5) 79·5
65·0	35·0	(61·5) 89·5
73·7	26·3	99·5
100	0	122

3- Nitrobenzal-di- β -naphthol ($C_{27}H_{19}O_4N$).

Die Darstellung der Verbindung erfolgte im wesentlichen nach den von Zenoni⁹ gemachten Angaben: 9 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 16·8 g β -Naphthol wurden in 180 cm^3 Eisessig gelöst; nach dem völligen Erkalten wurden 18 cm^3 konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Als bald beginnen sich Kristalle auszuscheiden, die nach eintägigem Stehen abfiltriert und mit Eisessig und viel Wasser gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus der ungefähr fünfunddreißigfachen Menge siedenden Eisessigs (vorteilhaft mit etwas Natriumacetatzusatz) erhält man schwach gelblich gefärbte Nadelchen, die nach kurzem Sintern bei 184° schmelzen. Ausbeute 20 g (rund 80% der Theorie).

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, leicht auch in Pyridin und Alkohol, wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Ligroin ist sie fast unlöslich. Verdünnte Laugen lösen beim Erwärmen gelb, beim Abkühlen kommen Blättchen heraus (siehe unten), in konzentrierten Laugen entstehen rotbraune, unlösliche, weiche Massen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte langsam mit hellroter Farbe, die beim Erwärmen kirsch- bis braunrot wird. Konzentrierte Salpetersäure löst in der Wärme gelb.

⁹ Gazz. chim. 23, II, 217.

Mono-Natriumsalz des 3-Nitrobenzal-di- β -naphthols ($C_{27}H_{18}O_4NNa$).

0.5 g 3-Nitrobenzal-di- β -naphthol werden in 100 cm^3 sechsprozentiger Natronlauge heiß gelöst. Aus der hellgelben Lösung kommen beim Erkalten sehr dünne, seidig glänzende, hellgelbe Blättchen heraus, die sich nur schwierig auf einem Hartfilter absaugen oder auf Ton abpressen lassen und dann eine orangefarbene, zusammengebackene, kristalline Masse bilden. Man kann sie aus Äther umkristallisieren. Die Kristalle enthalten bis zu 10% Wasser, das erst bei längerem Vakuumtrocknen bei 100° abgegeben wird; an der Luft ziehen sie alsbald wieder Feuchtigkeit an.

1.918 mg Substanz gaben 0.310 mg Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{27}H_{18}O_4NNa$: Na 5.19%;

gef.: 5.23%.

Eine analoge Verbindung entsteht bei Verwendung von Kalilauge.

Dibenzoat des 3-Nitrobenzal-di- β -naphthols ($C_{41}H_{27}O_6N$).

1 g 3-Nitrobenzal-di- β -naphthol wurde in einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 500 cm^3 Wasser lauwarm größtenteils gelöst und nach Schotten-Baumann mit 10 cm^3 Benzoylchlorid geschüttelt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton erhält man farblose warzenförmige Kristalldrusen, die bei 193—194° schmelzen. Sie lösen sich leicht in siedendem Benzol, Aceton und Chloroform; aus siedendem Eisessig erhält man auf Wasserzusatz mikroskopische Nadelbüschel. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen mit roter Farbe.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

4.897 mg Substanz gaben 14.06 mg CO_2 und 1.995 mg H_2O .

Ber. für $C_{41}H_{27}O_6N$: C 78.19, H 4.33%;

gef.: C 78.30, H 4.55%.

Dimethyläther des 3-Nitrobenzal-di- β -naphthols ($C_{29}H_{23}NO_4$).

1 g *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol wird in 100 cm^3 sechsprozentiger Natronlauge heiß gelöst und allmählich am Wasserbade mit 5 cm^3 Dimethylsulfat versetzt. Da sich trotz mehrstündigem Erhitzen beim Stehen über Nacht neben hellbraunen Klumpen noch die typischen Kristalle der Natriumverbindung des Ausgangskörpers ausgeschieden hatten, wurde mit 20 cm^3 Natronlauge und 1 cm^3 Dimethylsulfat nachmethyliert. Nach den Abkühlen wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Eisessig unter Wasserzusatz umkristallisiert. Die schwach gelblichen Kristalle schmelzen nach kurzem Sintern bei 216°.

Die Substanz löst sich schwer in Ligroin, Äther und Alkohol, gut in siedendem Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Aus letzterem kommt sie beim Eindunsten in sechseckigen Platten bis flachen Stäbchen heraus. In Pyridin, Aceton, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht, in konzentrierter Schwefelsäure kalt nur wenig mit rosenroter, beim Erhitzen mit dunkelroter Farbe.

4.305 mg Substanz gaben 12.22 mg CO₂ und 1.960 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇NO₄: C 77.17, H 5.16%;

gef.: C 77.42, H 5.09%.

Dehydro-3-nitrobenzal-di- β -naphthol (C₂₇H₁₇NO₄).

5 g *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol wurden in 75 cm³ Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 75 cm³ 10%iger wäßriger Natronlauge und so lange mit Bromwasser versetzt, als noch ein gelber Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus Eisessig und wäßrigem Aceton umkristallisiert. Ausbeute 76% der Theorie. Die so erhaltenen sechsseitig-prismatischen Stäbchen haben abgeschrägte Enden, sind orangefarbig und schmelzen konstant bei 221—222°.

Wäßrige Lauge löst den Körper nicht, wohl aber alkoholische. Er löst sich nicht in Äther und Ligroin, sehr schwer in siedendem Alkohol, etwas in Schwefelkohlenstoff, leicht in siedendem Aceton, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Pyridin und Chloroform. Aus wäßrigem Pyridin erhält man aus Spießen aufgebaute Drusen, aus wäßrigem Aceton und Eisessig kurze Stäbchen.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

4.775 mg Substanz gaben 13.50 mg CO₂ und 1.72 mg H₂O.

4.183 mg „ „ 0.137 cm³ N (731 mm, 23°).

Ber. für C₂₇H₁₇NO₄: C 77.30, H 4.09, N 3.34%;

gef.: C 77.11, H 4.03, N 3.63%.

Oxim des Dehydro-3-nitrobenzal-di- β -naphthols (C₂₇H₁₆N₂O₄).

0.5 g Dehydro-3-nitrobenzal-di- β -naphthol werden in 120 cm³ Methylalkohol am Wasserbade gelöst und mit einer Lösung von 0.09 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.1 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser versetzt. Während des dreistündigen Kochens scheiden sich aus der klaren, hellgelben Lösung allmählich spießförmige bis dicktafelige Kristalle vom Umrisse eines spitzen Rhombus aus. Sie schmelzen nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol bei 216—217° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Der Körper ist fast unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Benzol, etwas besser in siedendem Alkohol; er löst sich leicht in siedendem Eisessig und Aceton,

sehr leicht in Pyridin. Aus den letztgenannten Lösungsmitteln fallen auf Wasserzusatz Kristalle aus. In Lauge ist der Körper unlöslich, in kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 105° getrocknet:

3.304 mg Substanz gaben 0.187 cm³ N (734 mm, 22°).

Ber. für C₂₇H₁₈N₂O₄: N 6.45%;
gef.: N 6.33%.

m s-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran, (9-[3-Nitrophenyl]-1.2-7.8-dibenzoxanthen), (C₂₇H₁₇O₃N).

Diese zuerst nach Zenoni¹⁰ dargestellte und kurz beschriebene Verbindung kann auf folgende Weisen erhalten werden:

I. 10 g *m*-Nitrobenzal-di-β-naphthol werden in 400 cm³ Eisessig gelöst, in der Siedehitze mit einem Gemische von 80 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 80 cm³ Eisessig versetzt und eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Die aus der dunkelroten Lösung beim Erkalten ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus der ungefähr hundertfachen Menge Eisessig oder aus einem Aceton-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Sehr schwach gelbe, große Blätter vom Schmelzpunkte 223–224°.

II. Man kann die Verbindung auch in einer Operation herstellen, wobei beträchtlich an Lösungsmitteln gespart wird: 4.5 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 8.4 g β-Naphthol werden in 50 cm³ Eisessig am Wasserbad gelöst. Zur ungefähr 50° warmen Lösung wird unter Schwenken in einigen Minuten ein Gemisch von 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 10 cm³ Eisessig hinzugegeben. Nach einstündigem Belassen in der Wärme wird über Nacht stehen gelassen, abgesaugt, gewaschen und aus Benzol, besser noch aus wässrigem Aceton oder Pyridin umkristallisiert.

Der Körper ist fast unlöslich in Ligroin und Äther; er löst sich sehr schwer in siedendem Alkohol, etwas besser in Eisessig, leicht in heißem Aceton, Essigester und Benzol, schon in der Kälte beträchtlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst bei Wasserbadtemperatur allmählich mit tieferer Farbe (Oxydation zum Pyranol), Salpetersäure löst ebenfalls beim Sieden langsam.

3.920 mg Substanz gaben 11.540 mg CO₂ und 1.573 mg H₂O.

3.762 mg " " 11.061 mg CO₂ " 1.405 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇O₃N: C 80.37, H 4.25%;
gef.: C 80.29, 80.19, H 4.49, 4.18%.

m s-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol (9-[3-Nitrophenyl]-1.2-7.8-dibenzoxanthydro) (C₂₇H₁₇NO₄).

Wie das *m s*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran läßt¹¹ sich auch das *m s*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran durch Erhitzen

¹⁰ Gazz. chim. 23, II, 217.

¹¹ O. Dischendorfer, Mon. 48 (1927), 543.

mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade zum sauren Sulfate des entsprechenden Pyranols oxydieren.

Viel leichter gewinnt man aber auch hier das Pyranol über das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids.

1 *g ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wird in 120 *cm*³ siedendem Eisessig gelöst, zu der etwas abgekühlten Lösung werden 5 *cm*³ konzentrierte Salzsäure und 0.6 *g* gepulverter Braunstein hinzugefügt. Nach ungefähr zwanzig Minuten währendem Erhitzen am Drahtnetze wird die tiefrote Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter gegossen und mit 10 *g* festem Eisenchlorid versetzt. Es fallen alsbald hellrote Kristalle aus, die abgesaugt und mit Eisessig gewaschen werden. Aus sehr viel siedendem Eisessig erhält man intensiv rote metallisch glänzende Blättchen, die nach kurzem Sintern bei 264° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, wird aber bei Zimmertemperatur durch längeres Stehen, beim Kochen in einigen Sekunden unter Entfärbung in das Pyranol umgesetzt. In Ligroin und Benzol ist sie unlöslich, in siedendem Chloroform und Eisessig wenig löslich zu orangeroten Flüssigkeiten; Aceton und Essigsäureanhydrid lösen schon in der Kälte unter Rotfärbung, die schon nach einigen Sekunden zu einem schwachen Gelb verblaßt. Pyridin und Essigester lösen sofort mit nur lichtgelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

2.752 *mg* Substanz gaben 0.380 *mg* Fe₂O₃.

4.489 *mg* „ „ 0.602 *mg* Fe₂O₃ und 4.24 *mg* AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₆NO₃Cl · FeCl₃: Fe 9.31, Cl 23.65%;

gef.: Fe 9.66, 9.38, Cl 23.37%.

Eine kleine Menge des Eisenchloriddoppelsalzes wird in Aceton gelöst. Auf Wasserzusatz scheiden sich alsbald blaßgelbe Blättchen bis flache Stäbchen ab. Diese schmelzen nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton und Eisessig beim Einfahren in ein vorgeheiztes Bad unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung bei 286—287°.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Chloroform. Aus beiden Lösungsmitteln kristallisiert sie in Nadeln. Eisessig löst erst in der Siedehitze etwas mit rotgelber Farbe, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und insbesondere Pyridin schon in der Kälte leicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man gelbrote Lösungen.

3.695 *mg* Substanz gaben 10.440 *mg* CO₂ und 1.435 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇NO₄: C 77.30, H 4.09%;

gef.: C 77.06, H 4.28%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid ($C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HCl$).

In eine mit 2 cm^3 Acetylchlorid versetzte Lösung von 1.2 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol in 50 cm^3 Chloroform wird bei Zimmertemperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich nach langem Einleiten nur zögernd rote, grünmetallischglänzende Blätter ab. Dieselben sind außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit, sie verbleichen schon beim Absaugen durch den Wasserdampf der Luft in zwei bis drei Minuten merklich. Die gewöhnlichen Lösungsmittel entfärben und zersetzen die Substanz sämtlich sehr rasch mit oder ohne Lösung. Etwas weniger rasch scheint der Zerfall im Vakuumexsikkator vor sich zu gehen. Aber auf jeden Fall sind die nach dem sorgfältigen Trocknen der Substanz erhaltenen Chlorwerte recht schwankend und immer viel zu tief, z. B. 9.03 und 10.62% gegen 14.96% Cl, wie sie die zweifellos vorliegende, aber sehr zersetzliche Substanz der Formel $C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HCl$ theoretisch fordert. Für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurde das rasch abgesaugte Produkt verwendet. Das getrocknete Produkt zersetzt sich beim Erhitzen allmählich, es wird bei ungefähr 255° dunkler und schmilzt sehr unscharf bei 281° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid ($C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HgCl_2$).

In eine Suspension von 1 g fein gepulvertem reinstem Mercurichlorid in 50 cm^3 Aceton pro analysi werden unter Umschwenken 0.2 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid eingetragen. Es fällt sofort ein leuchtendrotes, mikrokristallinisches Pulver aus, das abgesaugt, zur Entfernung des überschüssigen Sublimates mehrmals mit kaltem Äther gewaschen und bei 110° getrocknet wird. Es sintert bei ungefähr 270° allmählich unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 286° unter schwacher Gasentwicklung.

Kaltes Wasser greift die Krystalle nur träge an, in heißem färben sie sich schnell blaßrosa. In konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen rotgelbe bis rote Lösungen; Natronlauge und Ammoniak färben ohne zu lösen innerhalb von fünf Minuten dunkelbraun, Schwefelammon sofort schwarz. In Äther, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist der Körper fast unlöslich; Aceton, Alkohol und Eisessig lösen auch in der Siedehitze wenig, letzterer mit schwach rötlicher Farbe. Pyridin löst kalt leicht und farblos, Anilin mit rotgelber Farbe.

8.664 mg Substanz gaben 5.142 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HgCl_2$: Cl 15.00%;

gef.: Cl 14.68%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperbromid ($C_{27}H_{16}O_3NBr_2$).

0.2 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 30 cm³ siedendem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten wird 1 cm³ konzentrierter Bromwasserstoffsäure und ein Überschuß einer Bromeisessiglösung zugesetzt. Die sofort ausfallenden roten mikroskopischen Nadelchen werden abgesaugt und bei Zimmertemperatur im Vakuum über Ätzkalk getrocknet; sie geben bei 225° unter Gasentwicklung eine dunkelrote Schmelze.

Die Substanz riecht zufolge einer langsamen Zersetzung stets nach Brom. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist sie fast unlöslich. Chloroform löst langsam mit rötlicher, Aceton mit rotgelber, bald verschwindender Farbe. Alkohol und Eisessig geben in der Siedehitze gelbe Lösungen, Pyridin und Anilin lösen kalt sehr leicht mit hellgelber Farbe. Wasser und Alkalien entfärben bei längerem Kochen ohne zu lösen, Ammoniak schon in der Kälte. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht unter Rotfärbung.

3.959 mg Substanz gaben 3.431 mg AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}O_3NBr_2$: Br 37.35%;
gef.: Br 36.88%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperchlorat ($C_{27}H_{16}NO_3ClO_4$).

Eine Lösung von 0.1 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol in 10 cm³ Eisessig wurde bei Zimmertemperatur mit einigen Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der orangefarbenen Lösung fallen sofort braunstichig rote, mikroskopische Nadelchen aus, die abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Die Substanz sintert oberhalb 295° allmählich unter Dunkelfärbung und schmilzt mit starker Gasentwicklung bei 307°. Bei schnellem Erhitzen explodiert sie.

In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist der Körper unlöslich; er löst sich langsam in Alkohol und Aceton unter Entfärbung, besser in heißem Eisessig. Pyridin löst und entfärbt sehr rasch, Wasser entfärbt in der Kälte langsam, in der Siedehitze in einigen Sekunden, Ammoniak schon bei Zimmertemperatur. Verdünntes Alkali zersetzt erst beim Kochen. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde nach der Mikrobombenmethode analysiert.

4.433 mg Substanz gaben 1.295 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3ClO_4$: Cl 7.07%;
gef.: Cl 7.23%.

Äthyläther des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols ($C_{29}H_{21}NO_4$).

Eine kleine Menge *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid wurde mit der ungefähr 200fachen Menge

absoluten Alkohols durch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Nach dem Filtrieren und Einengen erhält man farblose Stäbchen; diese schmelzen nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton bei 266—267° ohne Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit.

Der Körper ist fast unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig; in kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton und Pyridin löst er sich leicht. Die beiden letzten Lösungsmittel lassen auf Wasserzusatz kurze Stäbchen ausfallen. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man beim Abdunsten strahlige Nadelbüschel. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiver roter Farbe. In konzentrierter Salzsäure und kalter Salpetersäure ist sie unlöslich, in heißer wird sie intensiv rot.

4·355 mg Substanz gaben 12·455 mg CO₂ und 1·840 mg H₂O.

5·151 mg „ „ 2·48 mg AgJ.

3·549 mg „ „ 1·71 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₂₁NO₄: C 77·82, H 4·73, OC₂H₅ 10·07%.

gef.: C 78·00, H 4·72, OC₂H₅ 9·24%.

Die Verbindung läßt sich auch aus dem vorhin beschriebenen Eisenchloriddoppelsalze durch zweistündiges Kochen mit Alkohol und mehrmaliges Umkristallisieren gewinnen.

Methyläther des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols (C₂₈H₁₉NO₄).

Der Methyläther wurde nach derselben Methode wie der Äthyläther dargestellt. Er schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton bei 256—257°. Die Lösungseigenschaften sind dieselben wie die des Äthylkörpers.

4·579 mg Substanz gaben 13·050 mg CO₂ und 1·840 mg H₂O.

2·903 mg „ „ 1·42 mg AgJ.

4·403 mg „ „ 2·17 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₁₉NO₄: C 77·57, H 4·42, OCH₃ 7·16%.

gef.: C 77·73, H 4·49, OCH₃ 7·18, 6·98%.

ms-(3-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran (C₂₀H₂₁NO₂).

3 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wurden in 200 cm³ siedendem Eisessig gelöst und 8 Stunden am Drahtnetze gekocht, wobei 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt wurden. Die Lösung wird erst rot, dann hellgelb, wobei ein zuerst gebildeter Niederschlag sich wieder auflöst. Sie wird heiß filtriert. Die mit Wasser gefällte Substanz wird bei 100° getrocknet und aus siedendem Benzol unter Einengen umkristallisiert. Man erhält so mikroskopische weiße Nadelchen. Diese werden einmal aus Chloroform und zweimal aus wäßrigem Aceton umkristallisiert. Die aus letzterem Lösungsmittel erhaltenen farblosen, dünnen, glänzenden Blättchen sintern bei ungefähr 140 bis

150°, werden aber bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmelzen erst bei 246—247°.

Die im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz enthält noch ein halbes Mol Aceton, das sich bei 100° nicht vollständig, leicht aber durch Erhitzen auf 130° im Vakuum entfernen läßt. Die Anwesenheit von Aceton läßt sich leicht durch Einleiten der hierbei entweichenden Gase in alkalische Jodjodkaliumlösung nachweisen.

4.930 *mg* im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz gaben beim Erhitzen auf 130° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0.302 *mg*.

Ber. für $C_{29}H_{21}NO_2 + \frac{1}{2} CH_3COCH_3$: CH_3COCH_3 6.53%;
gef.: 6.12%.

Analyse der im Vakuum bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

5.200 *mg* Substanz gaben 15.970 *mg* CO_2 und 2.372 *mg* H_2O .

Ber. für $C_{29}H_{21}NO_2$: C 83.82, H 5.10%;
gef.: C 83.76, H 5.10%.

Der Körper ist in Äther und Ligroin unlöslich, er läßt sich aus Chloroform und ebenso aus wenig Benzol umkristallisieren. Er löst sich beträchtlich in kaltem, sehr leicht in siedendem Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin und kann daraus durch Wasserzusatz in Nadelchen gefällt werden. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei sorgfältigem Verreiben.

ms - (3 - A m i n o p h e n y l) - d i n a p h t h o p y r a n ($C_{27}H_{19}NO$).

0.8 *g* *ms*-(3-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran werden in 100 cm^3 10%iger alkoholischer Kalilauge sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht, von geringen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und durch Eingießen in Wasser gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton und Pyridin erhält man bergkristallähnliche schwach gelbliche Prismen mit aufgesetzter Pyramide, die bei 239° sintern und bei 242—243° ohne Gasentwicklung konstant schmelzen.

Der Körper ist fast unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in der Kälte schon sehr leicht löslich in Pyridin und Aceton. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist er unlöslich, in heißer mit goldgelber Farbe und grüner Fluoreszenz. In konzentrierter Salzsäure tritt erst nach einigen Stunden Rotfärbung ohne Lösung ein; heiße konzentrierte Salpetersäure gibt rote Lösungen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

5.292 *mg* Substanz gaben 16.827 *mg* CO_2 und 2.450 *mg* H_2O .

Ber. für $C_{27}H_{19}NO$: C 86.83, H 5.13%;
gef.: C 86.72, H 5.18%.