

Über nitrierte *ms*-Phenyl-dinaphthopyrane

(III. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen¹⁾)

Von

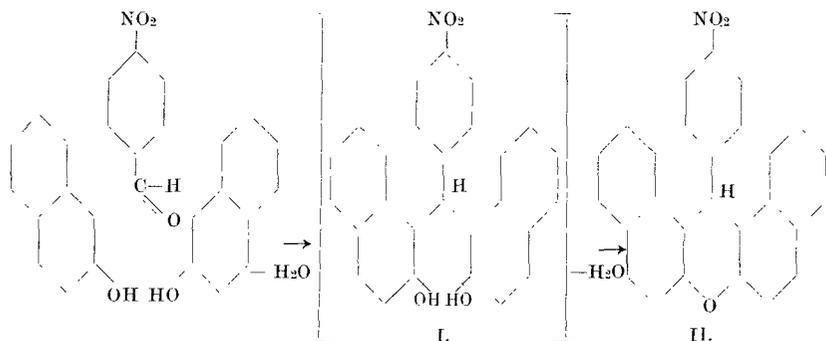
Otto Dischendorfer und Egon Nesitka

(Mit zwei Textfiguren)

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1933)

Die Kondensation der drei isomeren Nitrobenzaldehyde mit β -Naphthol hat erstmals Zenoni² im Jahre 1893 studiert. Er erhielt dabei im allgemeinen durch Austritt von einem Mol Wasser aus einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen β -Naphthol nitrierte Benzal-di- β -naphthole (I.), die bei etwas energischerer Einwirkung des Kondensationsmittels ein Molekül Wasser abgaben und nitrierte *ms*-Phenyl-dinaphthopyrane (II.) lieferten.



Eine Ausnahme hiervon machte der *p*-Nitro-benzaldehyd insoferne, als hier das Zwischenprodukt I, das *p*-Nitrobenzal-di- β -naphthol, sich nicht hatte isolieren lassen; es war stets unter gleichzeitiger Abgabe von zwei Molekülen Wasser in einem Zuge das „Oxyd“, das *ms*-(*p*-Nitrophenyl)-dinaphthopyran entstanden.

Auch uns mißlang die Darstellung des *p*-Nitro-benzal-di- β -naphthols trotz zahlreicher Versuche, bei denen Zeit und Temperatur sowie die Konzentration der kondensierenden Säuren variiert wurden. Auch Versuche mit azetyliertem β -Naphthol scheiterten. Entweder trat überhaupt keinerlei Kondensation ein oder wir erhielten sofort das Pyran. Wir stießen dabei aber auf eine interessante in gelben Nadeln

¹ 2. Mitteilung, Monatsh. f. Ch. 49 (1923).

² Gazz. chim. 23 (2) 218; Ber. 26, R. (1893) 937.

kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt $76\frac{1}{2}^{\circ}$ aus je einem Mol β -Naphthol und *p*-Nitrobenzaldehyd, die sich unter den verschiedensten Bedingungen sowohl aus Lösungen wie aus Schmelzen abscheidet. Sie ist in Lauge leicht löslich. Beim Versuche, die Anzahl der Hydroxylgruppen durch Veresterung festzustellen, erhielten wir β -Naphtholbenzoat, bzw. ein Gemisch von β -Naphtholacetat und *p*-Nitrobenzaldehyd-diacetat. Durch diese leichte Spaltbarkeit war jedenfalls Kohlenstoffbindung der beiden Komponenten ausgeschlossen. Auch die leichte Zerlegbarkeit des Körpers durch manche Lösungsmittel, z. B. Alkohol, sprach gegen eine solche. Es konnte sich nur um eine lose Additionsverbindung, allenfalls um eine leicht spaltbare, nach Art der Halbacetale gebaute Verbindung handeln.

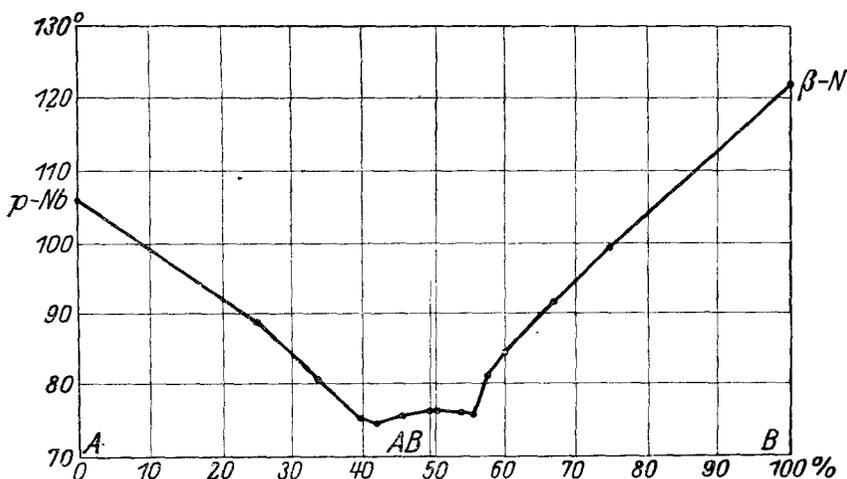


Fig. 1.

Die von uns aufgenommene Schmelzkurve (Fig. 1) des Systems *p*-Nitrobenzaldehyd- β -Naphthol zeigt deutlich die Existenz der Verbindung durch ein flaches Maximum von $76\frac{1}{2}^{\circ}$ bei äquimolekularer Zusammensetzung. Das eine Eutektikum der Verbindung mit *p*-Nitrobenzaldehyd befindet sich bei $74\frac{1}{2}^{\circ}$ und besteht aus ungefähr 41% β -Naphthol und 59% *p*-Nitrobenzaldehyd, das zweite mit β -Naphthol bei $75\frac{1}{2}^{\circ}$ setzt sich aus ungefähr 55% β -Naphthol und 45% *p*-Nitrobenzaldehyd zusammen. Ein vergleichsweise aufgenommenes Schmelzdiagramm des Systems *o*-Nitrobenzaldehyd- β -Naphthol (Fig. 2) gab nur ein Eutektikum³, während O. Dischendorfer⁴ beim System *m*-Nitrobenzaldehyd- β -Naphthol eine Verbindung nachweisen

³ Das Fehlen einer Verbindung *o*-Nitrobenzaldehyd- β -Naphthol hängt vielleicht mit der von Tanasescu (C. 1927 I. 75) festgestellten Strukturformel des *o*-Nitrobenzaldehyds zusammen.

⁴ Monatsh. f. Ch. 49 (1923).

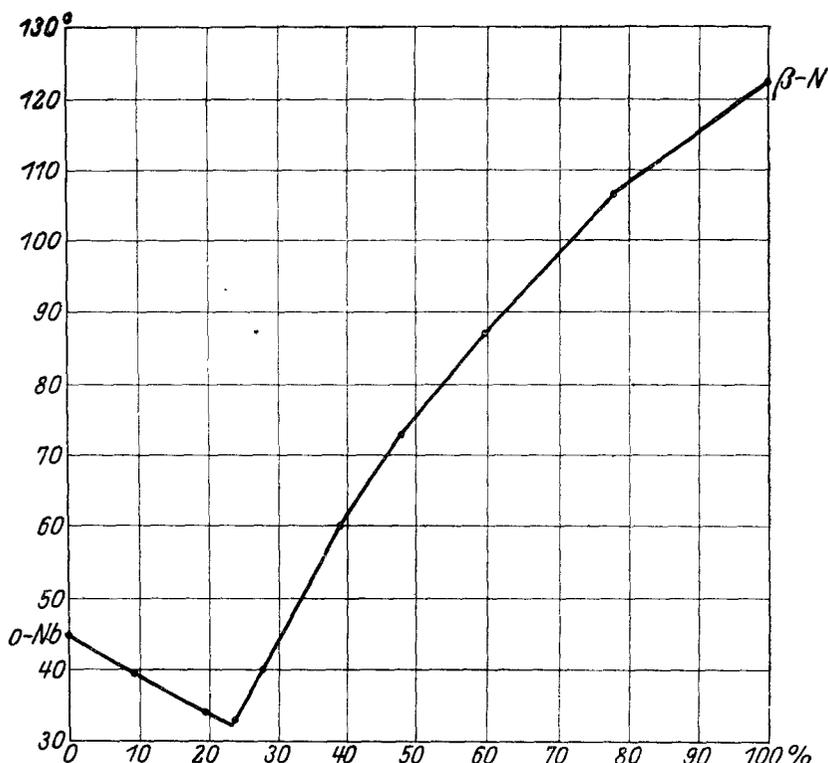


Fig. 2.

konnte. R. Kremanns „Restfeldtheorie der Valenz“⁵ erklärt das Auftreten, bzw. Ausbleiben von Verbindungen heteropolarer Benzolderivate mittels eines Gegenspieles zweier Faktoren, nämlich des Unterschiedes der Einzelaffinitäten und andererseits der sterischen Valenzbehinderung und unterscheidet drei Typen. Das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde gegen β -Naphthol würde dem Typus B der Theorie entsprechen, bei dem je nach der Stellung der Substituenten Addition eintreten kann oder nicht.

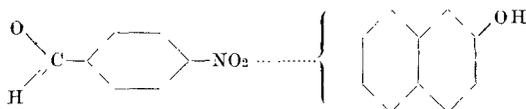
Die Verbindung β -Naphthol-p-Nitrobenzaldehyd zeigt bei längerer Aufbewahrung in Zimmertemperatur eine auffällige Farbenveränderung. Die gelben Nadeln verwandeln sich im Laufe von Tagen bis Wochen in schneeweiße kompakte Prismen. Rascher als in fester Substanz, oft in einigen Stunden, vollzieht sich diese Umwandlung in Berührung mit Lösungsmitteln, insbesondere mit verdünnten Säuren. Oberhalb einer Temperatur von ungefähr 50° tritt der umgekehrte Vorgang ein, der wesentlich rascher verläuft. Es handelt sich also um ein Paar von Körpern, die einen Umwandlungspunkt zeigen. Wir suchten den letzteren durch

⁵ Stuttgart 1923 S. 61; P. Pfeiffer, Org. Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 272.

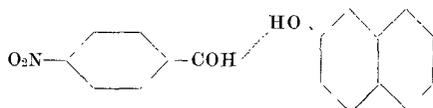
eine Erhitzungskurve genauer festzulegen, was aber an der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Formen scheiterte.

Das Auftreten von isomeren Additionsverbindungen setzt das Vorhandensein von Additionszentren an den beteiligten Molekülen voraus. Um hier einen Einblick zu gewinnen, versuchten wir zuerst die reaktionsfähige 1-Stellung im β -Naphthol durch Brom zu substituieren. Wir erhielten aus 1-Brom-2-oxynaphthalin und *p*-Nitrobenzaldehyd eine in gelben Nadeln kristallisierende Additionsverbindung vom Schmelzpunkte 61° . Die Additionsfähigkeit des β -Naphthols war also nicht verlorengegangen.

Eine große Anzahl von Nitrokörpern gibt stark gefärbte Additionsverbindungen mit Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin, Anthracen usw., die nur durch die an den aromatischen Kohlenstoffringen vorhandenen Restaffinitäten an die Nitrogruppe gebunden sein können. P. Pfeiffer⁶ nimmt diese Art der Molekülbindung auch bei Oxy- und Aminoderivaten der Kohlenwasserstoffe an. Die Oxy- und Aminogruppen sollen hierbei frei sein und nur die Rolle von auxochromen Gruppen spielen. Ein schöner Beweis für die Annahme lokalisierter Restaffinitäten sind die von E. Hertel⁷ aufgefundenen Doppelreihen von stark und schwach gefärbten Pikraten halogenierter Amine, ebenso gehört die von H. Ley und R. Grau⁸ aufgedeckte Komplexautomerie in Lösungen der Diäthylanilinverbindung der 3, 5-Dinitro-benzoesäure hieher. Die dort entwickelten Formelbilder lassen sich auf unseren bisher vereinzelt dastehenden Fall der Komplexisomerie eines nitrierten Benzaldehydes ohneweiters übertragen. Der gelben Form der Verbindung kommt danach die Formel



zu. Es bindet sich also die Nitrogruppe des Aldehyds an den aromatischen Rest des β -Naphthols. Die weiße Form läßt sich folgendermaßen schreiben:

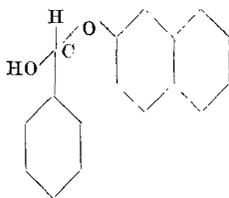


Hier tritt die Aldehydgruppe mit der Oxygruppe des β -Naphthols in Beziehung, vielleicht nach Art der leicht spaltbaren Halbacetale:

⁶ Organ. Molekülverbind., S. 15 usw.

⁷ A. 451 (1926) 179; Ber. 57 (1924) 1559.

⁸ Ph. Ch. 100 (1922) 271.



Für die angegebenen Strukturbilder der beiden Formen spricht außer den zahlreichen von P. Pfeiffer⁹ beigebrachten Analogien der Farbe auch ihr Geruch. Während nämlich die gelbe Form stets den außerordentlich charakteristischen Benzaldehydgeruch aufweist, ist die weiße Verbindung fast geruchlos; die Aldehydgruppe scheint im letzten Falle also nicht mehr unverändert zu sein.

Das schon von Zenoni¹⁰ dargestellte und von uns genauer beschriebene *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wird aus β -Naphthol und *p*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig mittels Schwefelsäure oder wegen der dabei leicht eintretenden Oxydation zum Pyranol besser mit Salzsäure erhalten; die Reaktion gelingt schon in der Kälte, wenn auch langsam.

Die Oxydation des Pyrans zum *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol kann mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade durchgeführt werden. Aus dem entstehenden tiefroten sauren Sulfate des Pyranols wird durch wässriges Pyridin das Pyranol in Freiheit gesetzt. Ein weitaus reineres Produkt erhält man durch Behandlung des Pyrans mit naszierendem Chlor in Eisessiglösung und Zerlegen des auf Zusatz von Eisenchlorid ausfallenden Eisenchloriddoppelsalzes mit wässrigem Aceton. Wegen der geringen Löslichkeit des Ausgangsmaterials sind hierbei große Mengen von Eisessig nötig. Ökonomischer ist die Oxydation des Pyrans mit Bleisuperoxyd, wobei das Pyran nicht gelöst, sondern in verhältnismäßig wenig Eisessig suspendiert wird; man kann ohneweiters so arbeiten, weil auch bei längerer Einwirkung dieses Oxydationsmittels keinerlei Schädigung des einmal entstandenen Pyranols eintritt.

Das nach einer dieser Methoden erhaltene Oxydationsprodukt gab bei der Analyse Werte, die dem *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol der Formel $C_{27}H_{17}NO_4$ entsprechen¹¹. Dies schien uns mit einem Befunde Werners¹² in Widerspruch zu stehen, der bei der analogen Oxydation des *ms*-Phenyl-dinaphthopyrans $C_{27}H_{18}O$ nicht das Pyranol, sondern dessen Anhydrid von ätherartigem Bau und der Formel $C_{54}H_{34}O_3$ erhalten haben wollte. Dies hat einer Nachprüfung

⁹ Org. Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 347.

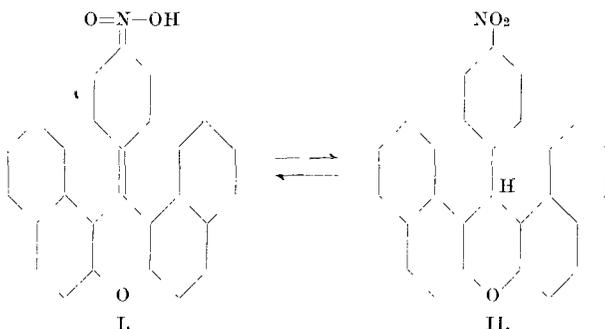
¹⁰ l. c.

¹¹ Vgl. auch O. Dischendorfer, Monatsh. f. Ch. 48 (1927) 543.

¹² Ber. 34 (1901) 3305.

unsererseits nicht standgehalten; der von Werner erhaltene Körper wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als *ms*-Phenyl-dinaphthopyranol erkannt. Er hat ebenso wenig wie etwa Triphenylcarbinol Neigung zur Bildung eines Anhydrids im Gegensatze zum nicht phenylierten Dinaphthopyranol, das leicht in sein Anhydrid übergeführt werden kann.

Auffällig ist die fast reinweiße Farbe des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols im Gegensatze zur gelben des Pyrans. Dies läßt sich in folgender Weise erklären. Beim Pyran liegt die Möglichkeit der Bildung einer stark gefärbten chinoiden Aciform I. vor, die mit der gewöhnlichen sehr schwach gefärbten II. im Gleichgewichte stehen mag. Beim Pyranol scheint eine derartige chinoiden Formulierung unmöglich, daher die weiße Farbe.



Die durch uns dargestellten Anlagerungsprodukte von Halogen, Halogenwasserstoffen und von einer Reihe von Metallsalzen an die von uns nicht isolierten Halogenwasserstoffester besitzen ebenso wie das Perchlorat und der saure Schwefelsäureester intensiv rote Farbe mit grünem Metallglanze. Die einwandfreie Analyse des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorids scheiterte an der rasch und sehr leicht sich schon im Vakuum vollziehenden Salzsäureabsplattung und durch die abnorm große Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz. Die Darstellung des Quecksilberchloriddoppelsalzes gelingt daraus aber trotzdem, wenn man in eine ätherische Sublimatlösung das frisch dargestellte Chlorid-Hydrochlorid sofort nach dem Absaugen einträgt.

Bei der Reduktion des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyrans mit Zink in Eisessig wurde nicht das entsprechende Amin, sondern durch Eintritt einer Acetylgruppe das *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran erhalten; dasselbe hat große Kristallisationstendenz, hält aber Lösungsmittel außerordentlich fest gebunden, was seine Analyse anfänglich erschwerte.

Das *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran entsteht auch durch Reduktion des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols, wobei die Eisessiglösung eine Reihe intensiver Färbungen

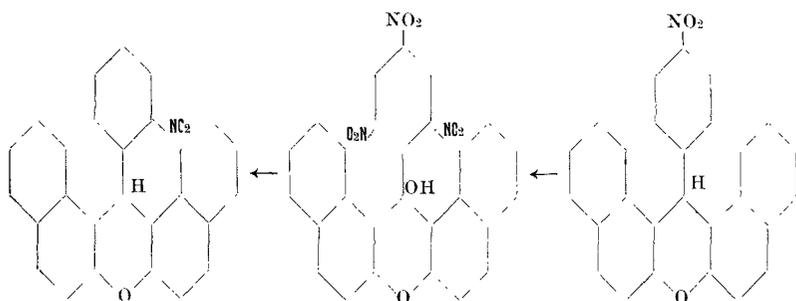
durchläuft, die offenbar Phasen der Reduktion der Nitrogruppen anzeigen.

Die Verseifung des *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyrans zum *ms*-(4-Aminophenyl)-dinaphthopyran erfordert zehnstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge, geht also ziemlich schwierig vor sich.

Die Oxydation des *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyrans zum weißen Pyranol muß mit großer Vorsicht ausgeführt werden, in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Acetylaminogruppe gegen Oxydantien. Auch von diesem Körper konnten leuchtendrot gefärbte Derivate gewonnen werden, so unter anderem ein Perchlorat und ein Perbromid sowie ein Eisenchlorid- und ein Mercurichlorid-Doppelsalz des *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids.

Durch einstündige Behandlung des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyrans mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade gelangt man zu einer stark rot gefärbten Lösung, aus der mit Wasser ein orangeroter Körper ausfällt, offenbar ein Nitrat eines entstandenen Carbinols. Er entwickelt beim Erwärmen mit Eisessig nitrose Gase, worauf sich aus der dunkelroten Lösung ein gelber schwer löslicher Körper abscheidet. Derselbe besitzt die Zusammensetzung eines dinitrierten *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols. Das Vorhandensein der tertiären Hydroxylgruppe läßt sich durch die Bildung eines Perchlorates und eines Perbromides leicht nachweisen. Auch die glatte Bildung durch Salpetersäureoxydation von *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol beweist das Vorhandensein der Hydroxylgruppe.

Daß der Eintritt der Nitrogruppen nicht im Phenylreste stattfindet, läßt sich leicht beweisen. Es müßte nämlich anderenfalls nach den bekannten Substitutionsregeln sowohl aus 2- wie aus 4-Nitrophenyl-dinaphthopyran derselbe Körper entstehen.



Das ist aber nicht der Fall. Der von uns erhaltene Körper unterschied sich durch seinen Schmelzpunkt sehr von dem

durch O. Dirschendorfer¹³ aus *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran dargestellten. Die Nitrierung geht also nicht im Phenylreste, sondern in den Naphthalinkernen vor sich, vermutlich in einer der α -Stellungen derselben. Darüber kann nur die Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit nitrierten Naphtholen Aufschluß geben; solche Synthesen sollen demnächst versucht werden.

Das Trinitropyranol besitzt eine intensiv gelbe Farbe, für die wohl die Anreicherung an Nitrogruppen verantwortlich zu machen sein wird. Auch die Derivate desselben, z. B. das Perchlorat und das Eisenchloridanlagerungsprodukt seines Chlorwasserstoffesters sind braunrot, bzw. braungelb. Die Farbveränderungen dieser Derivate sind von einer starken Einbuße an Metallglanz begleitet; letzterer ist fast ganz verschwunden. Aber nicht nur der Gesamteindruck von Farbe und Glanz ändert sich, die Gruppen beeinflussen sich auch gegenseitig. So gelang uns die Darstellung eines Chlorid-Hydrochlorides nicht, auch mußte bei der Darstellung des Eisenchloridsalzes statt Essigsäure bereits Essigsäureanhydrid verwendet werden. Die sauren Nitrogruppen nehmen offenbar dem Zentralkohlenstoffatom einen Teil seiner metallischen Eigenschaften und verringern so die Basizität des Körpers.

Wir versuchten durch Kondensation von 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd mit β -Naphthol ein anderes Trinitrophenyl-dinaphthopyran herzustellen, dessen Nitrogruppen im Phenylkerne natürlich dann gegeben gewesen wären. Wir gelangten aber nicht zum Ziele, sondern erhielten nur ein bei 153° schmelzendes, in orangegelben Nadeln kristallisierendes Additionsprodukt.

Die Nitrierung des *ms*-Phenyldinaphthopyrans führte zu einem Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyranole, einem grünlichgelben Körper. Die Basizität der Hydroxylgruppe ist auch hier geschwächt. Bezüglich Farbe und Metallglanz liegen die halochromen Abkömmlinge zwischen denen des Mono- und Trinitropyranols.

Wie der *p*-Nitrobenzaldehyd mit β -Naphthol schon in der Kälte durch Säure langsam zum Pyran kondensiert wird, so auch der Anisaldehyd. Auch diese Reaktion konnte von uns nicht bei der Bildung des *p*-Methoxybenzal-di- β -naphthols aufgehalten werden. Dagegen kennt man wohl ein *p*-Dimethylaminobenzal-di- β -naphthol¹⁴, das wir durch Dehydrierung mit Natriumhypobromit in ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres prachtvoll kristallisierendes Dehydroprodukt vom Schmelzpunkte 245° überführen konnten.

¹³ Monatsh. f. Ch., 48 (1927) 543.

¹⁴ Hewitt, Turner und Bradley, J. Chem. Soc. London, 81, 1207.

Experimenteller Teil.

Verbindung von 1 Mol β -Naphthol und 1 Mol p -Nitrobenzaldehyd ($C_{17}H_{13}O_4N$).

Löst man äquimolekulare Mengen von β -Naphthol und p -Nitrobenzaldehyd in Lösungsmitteln, wie Ligroin, Chloroform, Benzol oder Äther, so scheidet sich die Verbindung beim Abkühlen, bzw. Verdunsten in charakteristischen orangefelben langen Nadeln ab. Aus Eisessig, Alkohol und Aceton läßt sie sich leicht durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhalten. Auch durch Zusammenschmelzen der innig gemengten Komponenten kann der Körper leicht dargestellt werden. Er schmilzt bei $76\frac{1}{2}^{\circ}$ zu einer klaren gelben Schmelze zusammen.

In den meisten organischen Lösungsmitteln löst er sich schon in der Kälte leicht, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelvioletter Farbe. Die mehr oder weniger gelbe Farbe des Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln beweist, daß er in diesen mit seinen Komponenten im Gleichgewichte sich befindet. Die leichte Spaltbarkeit der Verbindung wird auch durch den Umstand gekennzeichnet, daß Lauge aus der festen Verbindung das β -Naphthol unter Zurücklassung des p -Nitrobenzaldehyds herauslöst, ebenso, daß bei Behandlung der Verbindung mit Essigsäureanhydrid, bzw. Natronlauge und Benzoylchlorid β -Naphtholacetat und p -Nitrobenzaldehyddiacetat, bzw. β -Naphtholbenzoat erhalten wurden.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator getrocknet.

5·033 mg Substanz gaben 12·78 mg CO_2 und 2·04 mg H_2O

5·159 mg „ „ 13·10 mg CO_2 „ 2·07 mg H_2O .

Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N$: C 69·13, H 4·44%.

Gef.: C 69·25, 69·25, H 4·54, 4·49%.

Die Existenz der Verbindung läßt sich auch aus dem Schmelzdiagramm von β -Naphthol- und p -Nitrobenzaldehyd-Gemischen (Fig. 1) ohneweiters ersehen¹⁵.

Mischschmelzpunkte.

β -Naphthol %	p -Nitrobenzaldehyd %	Unkorr. Klärungs- (Sinterungs-) Temperatur Grad
0	100	106
24·8	75·2	(74·5) 88·5
33·5	66·5	80·5
39·8	60·2	(74·5) 75·5
42·0	58·0	75
45·5	54·5	76
48·8 (Verbindung)	51·2	76·5

¹⁵ Betreffs der experimentellen Ausführung vergl. O. Dischendorfer, Über m -Nitrobenzaldi- β -naphthol, Monatsh. f. Ch. 49 (1928).

β -Naphthol	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	Unkorr. Klärungs- (Sinterungs-) Temperatur
%	%	Grad
50·2	49·8	76·5
53·9	46·1	76
55·0	45·0	75·5
56·6	43·4	81
59·8	40·2	(75·5) 84·5
67·1	32·9	91·5
74·4	25·6	(75·5) 99·5
100	0	122

Die feste gelbe Verbindung von β -Naphthol und *p*-Nitrobenzaldehyd ist bei 0° tagelang beständig, zeigt dagegen, bei Zimmertemperatur aufbewahrt, häufig schon nach einigen Stunden stellenweise eine auffällige Änderung in ihrer Farbe und Kristallgestalt. Die langen intensiv gelben Nadeln wandeln sich in schneeweiße kompakte prismatische Kristalle um. Der Prozeß schreitet langsam durch die Substanz fort und geht erst bei wochenlangem Liegen zu Ende. Viel rascher tritt die Bildung des weißen Körpers ein, wenn man die gelbe Verbindung in Berührung mit ihrem Lösungsmittel beläßt; insbesondere beschleunigen verdünnte Salzsäure oder verdünnte Essigsäure die Umwandlung wesentlich. Die weißen Kristalle sind nur unter einer Temperatur von ungefähr 55° beständig; durch Erwärmen über diesen Punkt werden sie in die gelbe Form rückverwandelt. Bei 65° dauert dieser Vorgang ungefähr 10 Minuten und wird mit steigender Temperatur immer rascher. Die weiße Verbindung hat daher keinen eigenen Schmelzpunkt, sondern zeigt den der gelben Form. Wir suchten den Umwandlungspunkt in der Richtung weiß-gelb durch die Aufnahme einer Erhitzungskurve genauer festzulegen, was aber infolge der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit nicht einwandfrei gelang. Der umgekehrte Vorgang gelb-weiß verläuft für die genauere Feststellung eines Umwandlungspunktes von vornherein viel zu langsam. Löst man die weiße Verbindung in Lösungsmitteln auf, so scheidet sich aus den gelben Lösungen durch Abkühlen, bzw. Verdunsten oder Fällen mit Wasser stets zuerst die gelbe Form ab.

Mischschmelzpunkte (Fig. 2).

β -Naphthol	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	Unkorr. Klärungs- (Sinterungs-) Temperatur
%	%	Grad
—	100	44·5
9·2	90·8	39·5
19·5	80·5	(31·5) 34·5
23·7	76·3	(31·5) 33·0
27·6	72·4	40·0
39·0	61·0	(31·5) 60·0
47·8	52·2	73·0
59·7	40·3	87·5
77·7	22·3	106·5
100·0	—	122·0

Wie ersichtlich, liegt hier bloß eine Eutektikum bei einer Temperatur von 31.5° und einer Zusammensetzung aus 23% β -Naphthol und 77% *o*-Nitrobenzaldehyd, aber keine Verbindung vor. Auch alle Versuche, aus Lösungsmitteln eine solche zu erhalten, verliefen resultatlos.

Verbindung von 1 Mol 1-Br-2-oxy-naphthalin und 1 Mol *p*-Nitrobenzaldehyd ($C_{17}H_{12}O_4NBr$).

1 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 1.5 g 1-Br-2-oxy-naphthalin werden in 10 cm^3 warmem Eisessig gelöst. Die intensiv gelbe Lösung gibt nach dem Erkalten beim Fällen mit Wasser grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 61° , die sich aus viel Wasser umkristallisieren lassen.

Die Verbindung löst sich in den meisten Lösungsmitteln schon kalt leicht, schwer nur in Ligroin, aus dem sie sich umkristallisieren läßt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blauvioletter Farbe.

Im Hinblick auf ihre Beständigkeit verhält sie sich ganz analog dem früher beschriebenen Additionskörper aus β -Naphthol und *p*-Nitrobenzaldehyd. Die Existenz einer zweiten lichter gefärbten Form wie bei der vorher geschilderten Additionsverbindung konnte hier nicht beobachtet werden; die gelben Nadeln waren nach einjähriger Aufbewahrung völlig unverändert.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

3.331 mg Substanz gaben 1.690 mg AgBr.

Ber. für $C_{17}H_{12}O_4NBr$: Br 21.37%.

Gef.: Br 21.59%.

ms-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran, (9-[4-Nitrophenyl]-1,2-7,8-dibenzoxanthén) ($C_{27}H_{17}O_3N$).

Diese schon von Zenoni dargestellte Verbindung erhält man schon beim Versuche, ein Mol *p*-Nitrobenzaldehyd und zwei Mole β -Naphthol in kalter eisessigsaurer Lösung mittels konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure zu *p*-Nitrobenzaldehydnaphthol zu kondensieren. Das letztere scheint sich hiebei als nicht faßbares Zwischenprodukt unter Abspaltung von einem Mol Wasser rasch in das Pyran umzusetzen. Dieser Prozeß liefert in mehreren Tagen ziemliche Ausbeuten. Rascher und vollständiger erfolgt jedoch die Bildung des Pyrans beim Erhitzen.

8.4 g β -Naphthol und 4.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd werden in 80 cm^3 Eisessig gelöst. Nach Zusatz von 20 cm^3 konzentrierter Salzsäure wird eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Die sich ausscheidenden grünlichgelben Nadeln schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Aceton oder Pyridin bei 318° . Bei mehrwöchigem Stehen am Lichte färbt sich die feste Substanz, rascher noch die eisessigsaurer Lösung, schwach rötlich; die

Lichtempfindlichkeit dieses Körpers ist jedoch bei weitem geringer als die des 2-Nitrophenyldinaphthopyrans.

Die Substanz ist in Äther, Ligroin und Alkohol fast unlöslich, sie löst sich nur schwer in heißem Eisessig, leichter in heißem Aceton, Chloroform, Benzol und insbesondere in heißem Pyridin und Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper erst nach längerem Erwärmen mit intensiver Rotfärbung, in konzentrierter Salpetersäure beim Erhitzen am Wasserbade zu einer roten Lösung, die beim Erkalten Nadeln ausfallen läßt.

5·205 *mg* Substanz gaben 2·150 *mg* H₂O und 15·295 *mg* CO₂
 4·405 *mg* " " " 1·725 *mg* H₂O " 12·915 *mg* CO₂.
 Ber. für C₂₇H₁₇O₃N: C 80·37, H 4·25%.
 Gef.: C 80·14, 79·98, H 4·62, 4·38%.

ms-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol,
 (9-[4-Nitrophenyl]-1,2-7,8-dibenzanthrydrol),
 (C₂₇H₁₇NO₄).

Der Körper läßt sich auf verschiedenen Wegen durch Oxydationsreaktionen aus dem *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran gewinnen.

I. 0·5 *g* *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in 200 *cm*³ siedendem Eisessig gelöst und unter Zusatz von 5 *cm*³ konzentrierter Salzsäure und portionenweiser Zugabe von 5 *g* körnigem¹⁶ Braunstein eine Viertelstunde am Drahtnetze gekocht. Aus der heiß filtrierten roten Lösung fällt sofort zugesetztes festes Eisenchlorid leuchtend rote Nadeln, die abgesaugt, gewaschen und aus viel Eisessig umkristallisiert werden. Sie stellen das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids dar, sintern bei ungefähr 265° unter Dunkelfärbung und schmelzen bei 290° unter Gasentwicklung.

Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, wird aber bei Wasserbadtemperatur rasch unter Entfärbung zerlegt. Auch aus den heißen tiefroten Aceton- und Pyridinlösungen fällt Wasser blasse Kristalle aus. In Äther, Ligroin und Benzol ist die Substanz unlöslich, fast unlöslich in heißem Chloroform und Toluol. Sie löst sich sehr leicht in Aceton, Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid und insbesondere in Pyridin.

2·952 *mg* Substanz gaben 2·79 *mg* AgCl.
 Ber. für C₂₇H₁₆NO₃Cl·FeCl₃: Cl 23·65%.
 Gef.: Cl 23·38%.

Die warme rote Lösung des Eisenchloriddoppelsalzes in Aceton wurde auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung rasch gelb und schied beim Erkalten nahezu farblose breite Nadeln bis Blätter mit rhombischem Umrisse ab. Die aus wässrigem Aceton umkristallisierte Substanz schmilzt bei 297° unter Bräunung und Gasentwicklung.

¹⁶ Von gepulvertem Braunstein ist entsprechend weniger zu nehmen.

Sie ist unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in letzteren Lösungsmitteln in der Hitze, ebenso in kaltem Pyridin, Nitrobenzol und Aceton. Alle diese Lösungen sind farblos, nur die Lösung in Eisessig ist rotgelb und fluoresziert grün. In heißer konzentrierter Salzsäure löst sich das Pyranol sehr wenig mit rötlicher Farbe, wenig auch in konzentrierter Salpetersäure in der Kälte, gut dagegen mit rotgelber Farbe in der Hitze. Mit der gleichen Farbe löst auch kalte konzentrierte Schwefelsäure.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

5·304 mg Substanz gaben 1·95 mg H₂O und 14·98 mg CO₂

4·201 mg „ „ 1·58 mg H₂O „ 11·89 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₁₇NO₄: C 77·30, H 4·09%.

Gef.: C 77·03, 77·19%; H 4·11, 4·21%.

II. Das Pyranol kann aus dem Pyran auch durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Erhitzen durch ungefähr zwei Stunden erhalten werden. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich beim Eingießen in Wasser dunkelrote Flocken ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Pyridin ausgekocht wurden. Hierbei bleibt ein sehr schwer löslicher dunkler Körper zurück, der nicht weiter untersucht wurde. Aus der heißen Pyridinlösung fällt Wasser Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Aceton den Schmelzpunkt des Pyranols zeigen.

III. Besser als die letzte Methode ist die Behandlung des Pyrans mit Bleisuperoxyd.

2 g *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in 100 cm³ Eisessig suspendiert und mit 2 g Bleisuperoxyd zwei Stunden am Drahtnetz gekocht. Aus der roten Lösung fallen auf Wasserzusatz schwach rötliche Blättchen heraus, die sich unschwer reinigen lassen.

ms-Phenyl-dinaphthopyranol, (9-Phenyl-1,2-7,8-dibenzxanthrol), (C₂₇H₁₈O₂).

Die aus den angeführten Analysen hervorgehende Bildung des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols nach Methode I. kam uns einigermaßen unerwartet, da nach ganz derselben Methode A. Werner¹⁷ den von Nitrogruppen freien Grundkörper unserer Substanz, das *ms*-Phenyl-dinaphthopyranol C₂₇H₁₈O₂, herzustellen versucht hatte, dabei aber nach seinen Angaben nicht das Pyranol, sondern dessen Anhydrid oder Äther (C₂₇H₁₇O)₂O erhalten hatte. Er stützt sich hierbei auf eine Elementaranalyse (C 88·10, H 4·74%). Wir haben diese Versuche wiederholt, denselben Körper erhalten und der Analyse unterworfen (Dr. Unterzacher).

¹⁷ Ber. 34 (1901) 3304.

4·040 *mg* Substanz gaben 1·870 *mg* H₂O und 12·850 *mg* CO₂
 2·770 *mg* „ „ 1·330 *mg* H₂O „ 8·800 *mg* CO₂.
 Ber. für C₂₇H₁₅O₃: C 86·66, H 4·86%,
 ber. „ C₂₇H₁₃O₃: C 88·30, H 4·80%.
 Gef.: C 86·75, 86·64, H 5·18, 5·37%.

Es war also auch hier das Pyranol, nicht aber dessen Äther entstanden. Vollends bestätigt wurde aber die Auffassung des Körpers als das *ms*-Phenyl-dinaphthopyranol durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Nitrobenzol.

0·1582 *g* Substanz gaben in 15·773 *g* Nitrobenzol eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um $\Delta = 0\cdot208^{\circ}$.

Ber. für C₂₇H₁₅O₃: 374.
 Gef.: 342.

Der Äther des *ms*-Phenyl-dinaphthopyranols ist sonach aus der Literatur zu streichen.

ms - (4 - Nitrophenyl) - dinaphthopyryliumchloridhydrochlorid (C₂₇H₁₅NO₃Cl·HCl).

In eine Lösung von 1 *g* *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol in 50 *cm*³ Chloroform und 1 *cm*³ Acetylchlorid wird ein gut getrockneter Strom von Salzsäuregas eingeleitet, wobei alsbald hellrote grünmetallisch glänzende breite Nadeln ausfallen. Dieselben sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich; sie verlieren an der Luft schon in einigen Minuten ihren Glanz, die anfangs ziegelrote Farbe geht in Rotviolett über, das dann allmählich verblaßt. Auch im Exsikkator ist der Körper unbeständig, er bleibt zwar äußerlich unverändert, gibt aber durch Verlust von Chlorwasserstoff stets zu tiefe Chlorwerte, z. B. 9·63% gegen den berechneten Wert von 14·96%.

Durch Lösungsmittel, die die geringsten Mengen Feuchtigkeit enthalten, entfärbt sich die Substanz sofort. Verhältnismäßig beständig ist die Lösung in Chloroform, unlöslich ist der Körper in Ligroin und Äther. Es gelingt aber sehr wohl, das noch feuchte Produkt sofort nach dem Absaugen zu Reaktionen zu verwenden (siehe unten).

ms - (4 - Nitrophenyl) - dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid (C₂₇H₁₅NO₃Cl·HgCl₂).

Frisch dargestelltes und durch kurzes Absaugen von der Hauptmenge des Chloroforms befreites *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid wird in eine ätherische Lösung von Mercurichlorid eingetragen. Nach halbtägigem Stehen in verschlossenem Gefäße, wobei des öfteren durch Zerdrücken der gebildeten Substanzklümpchen für vollständigen Umsatz gesorgt wurde, wird abgesaugt, mit Äther gut gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die roten

goldglänzenden Nadeln sintern bei 250° unter Dunkelfärbung und schmelzen bei 253° unter Gasentwicklung.

Kaltes Wasser zersetzt die Verbindung langsam, heißes rasch. Konzentrierte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure lösen kalt wenig, heiß besser mit gelbroter Farbe. Schwefelammon färbt sofort schwarz, Natronlauge nach längerem Kochen dunkelbraun. In Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol ist der Körper unlöslich, er löst sich schwer in Eisessig und Toluol, in heißem Alkohol und kaltem Aceton löst er sich teilweise unter Entfärbung, besser in heißem Essigsäureanhydrid und Pyridin; Nitrobenzol löst bereits in der Kälte.

4·985 mg Substanz gaben 2·965 mg AgCl.
Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HgCl_2$: Cl. 15·00%.
Gef.: Cl 14·71%.

ms - (4-Nitrophenyl) - dinaphthopyryliumperbromid ($C_{27}H_{16}O_3NBr_2$).

0·4 g *ms* - (4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 20 cm³ siedendem Eisessig gelöst; nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure wird die erst rotgelbe Lösung tiefrot. Nach dem vollständigen Erkalten wird eine Lösung von Brom in Eisessig im Überschusse zugesetzt. Nach einigen Minuten fallen rote goldglänzende Nadeln aus, die beim Zerreiben ein rotes Pulver geben.

Der Körper ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich und zersetzt sich beim Erwärmen mit ihnen. In kaltem Aceton, Pyridin und Alkohol löst er sich unter raschem Verblässen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

Die Substanz wird im Vakuum über Ätzkalk getrocknet; sie spaltet in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen Brom ab. Durch Analysen erhält man daher nur Näherungswerte.

2·797 mg Substanz gaben 2·48 mg AgBr
3·938 mg „ „ 3·41 mg AgBr.
Ber. für $C_{27}H_{16}O_3NBr_2$: Br 37·35%.
Gef.: Br 37·73, 36·85%.

ms - (4-Nitrophenyl) - dinaphthopyryliumperchlorat ($C_{27}H_{16}NClO_7$).

0·1 g *ms* - (4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 20 cm³ heißem Eisessig gelöst; zur erkalteten Lösung werden einige Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung hinzugefügt. Aus der roten Lösung fallen nach einigen Minuten rote mikroskopische Kriställchen mit grünem Metallglanze aus, die sich beim Erhitzen allmählich dunkel färben, bei 260° langsam zu sintern beginnen und bei 299—301° sich unter starker Gasentwicklung zersetzen.

Der Körper ist unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Er löst sich wenig in heißem Eisessig und Chloroform, gut unter Zersetzung in Aceton, Pyridin und Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Am Platinbleche verpufft die Substanz lebhaft. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

5·790 *mg* Substanz gaben 1·632 *mg* AgCl

7·367 *mg* " " 2·143 *mg* AgCl.

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

Gef.: Cl 6·97, 7·19%.

Äthyläther des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols ($C_{29}H_{21}NO_4$).

I. 1 *g* des früher beschriebenen Eisenchloriddoppelsalzes wurde in 50 *cm*³ absolutem Alkohol zwei Stunden gekocht. Aus der roten, sich alsbald entfärbenden Lösung fallen beinahe farblose Blätter von rhombischem Umrisse aus. Sie wurden aus Alkohol und Aceton unter Wasserzusatz umkristallisiert und schmelzen nach dem Trocknen bei 110° unter Dunkelfärbung und Zersetzung sehr unscharf bei 243—244°.

Der Körper löst sich kalt in Benzol, Pyridin, Aceton und Eisessig, in der Hitze leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbrote Färbung; in Salpetersäure löst er sich nur wenig mit gelber Farbe.

II. Von vornherein reiner erhält man die Substanz, wenn man das frisch dargestellte und rasch abgesaugte *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid ohne Trocknung in heißen Alkohol einträgt und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es fallen alsbald die farblosen Blätter der Substanz in fast reinem Zustande aus.

5·240 *mg* Substanz gaben 2·310 *mg* H₂O und 14·925 *mg* CO₂.

Ber. für $C_{29}H_{21}NO_4$: C 77·82, H 4·73%.

Gef.: C 77·68, H 4·93%.

Methyläther des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols ($C_{28}H_{19}NO_4$).

0·6 *g* Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids wurden zwei Stunden mit der ungefähr siebzugfachen Menge absoluten Methylalkohols gekocht. Aus der roten Lösung fallen schwach gelbliche flache Stäbchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Methylalkohol und ebensolchem Aceton bei 263° unter Dunkelfärbung schmelzen. Ihre Lösungseigenschaften gleichen denen des Äthyläthers.

6·077 *mg* Substanz gaben 2·445 *mg* H₂O und 17·210 *mg* CO₂.

Ber. für $C_{28}H_{19}NO_4$: C 77·57, H 4·42%.

Gef.: C 77·24, H 4·50%.

ms - (4 - Acetaminophenyl) - dinaphthopyran
($C_{29}H_{21}NO_2$).

1 g *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wurde in 150 cm³ Eisessig mit 4 g Zinkstaub 4 Stunden lang gekocht. Die erst schwach gelbe Suspension des Ausgangskörpers wird hierbei intensiv gelb, um sich nach ungefähr einer Stunde farblos zu lösen. Die Lösung ist, wahrscheinlich durch Bildung eines Nebenproduktes, sauerstoffempfindlich; sobald beim Auskühlen die Wasserstoffentwicklung aufhört, färbt sie sich braun. Die abfiltrierte Lösung wird heiß mit Wasser gefällt, wobei man lichtbraune Nadelchen erhält. Durch mehrmaliges fraktioniertes Fällern der Acetonlösung mit Wasser werden mit den ersten Anteilen geringe Mengen einer braunen Verunreinigung entfernt. Durch weiteres mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und schließlich aus Benzol erhält man große farblose Nadeln, die bei ungefähr 170° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen, um gleich darauf wieder zu erstarren und bei 246° unter Bräunung endgültig zu schmelzen.

Die Substanz löst sich in der Kälte in Aceton, Pyridin, Benzol und Chloroform, heiß leicht in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Ligroin. Der unreine Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unvollständig mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, der reine Körper ist unlöslich.

Um die Substanz von Lösungsmitteln zu befreien, mußte sie im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden; die Kristalle verwittern hierbei, sie werden trübe und sintern zusammen.

4·060 mg Substanz gaben 1·860 mg H₂O und 12·445 mg CO₂.

Ber. für $C_{29}H_{21}NO_2$: C 83·82, H 5·10%.

Gef. C 83·60, H 5·13%.

Der Acetaminokörper kann auch aus dem *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol durch sechsstündiges Kochen mit Zink in Eisessig erhalten werden. Die anfangs rotgelbe Lösung färbt sich auf Zusatz des Zinkstaubes sofort rot und wird dann beim Kochen violett, weinrot und schließlich schwach grünlich gelb. Bei Luftzutritt färbt sich die Lösung braun. Die Reinigung des Körpers erfolgte wie oben.

ms - (4 - Aminophenyl) - dinaphthopyran ($C_{27}H_{19}NO$).

1 g *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran wurde in 200 cm³ 12%iger alkoholischer Kalilauge 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte rotbraune Lösung wurde mit Wasser gefällt. Durch fraktionierte Fällung aus Aceton mit Wasser erhält man aus den leichter löslichen Anteilen lichte Kristalle, die bei 253—254° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz löst sich nicht in Äther und Ligroin, etwas in Alkohol; sie löst sich leicht in siedendem Aceton, Eisessig,

Chloroform und Benzol, in der Kälte schon in Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst die reine Substanz farblos, beim Erhitzen hellrot, konzentrierte Salzsäure löst nicht, Salpetersäure erst beim Erhitzen unter Auftreten einer Rotfärbung.

4·111 mg Substanz gaben 1·955 mg H₂O und 13·045 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₁₉NO: C 86·83, H 5·13%.

Gef.: C 86·54, H 5·32%.

ms-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyranol
(C₂₉H₂₁NO₃).

Die Darstellung des Körpers gelingt am besten durch Hydrolyse der Eisenchloridverbindung des *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids. Letztere erhält man, wenn man 0·5 g *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran in 20 cm³ Eisessig löst, die fast siedende Lösung mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und dann allmählich 0·5 g gepulverten Braunstein zufügt. Die sich rasch rot färbende Lösung wird ungefähr 15 Minuten nahe bei Siedetemperatur erhalten. Nach dem Filtrieren wird sie rasch mit festem Eisenchlorid versetzt, worauf sich nach längerem Stehen dunkelrote metallisch glänzende breite Nadeln bis Blättchen ausscheiden, die sich aus Eisessig umkristallisieren lassen. Sie sintern bei ungefähr 230° unter Dunkelfärbung und schmelzen bei 243—245°.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber bei längerem Kochen unter Abscheidung des Pyranols zerlegt. Auch aus der kalten roten Acetonlösung erhält man auf Wasserzusatz das Pyranol, ebenso aus den gelben Pyridinlösungen. Aus heißem Methyl- oder Äthylalkohol erhält man auf Wasserzusatz weiße Kristalle (Methyl-, bzw. Äthyläther der Substanz). Eisessig löst nur schwer mit roter Farbe; in Chloroform, Benzol, Toluol, ebenso in Äther und Ligroin ist der Körper so gut wie unlöslich.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

4·915 mg Substanz gaben 4·640 mg AgCl, 0·654 mg Fe₂O₃.

Ber. für C₂₉H₂₀NO₂Cl·FeCl₃: Cl 23·28, Fe 9·13%.

Gef.: Cl 23·35, Fe 9·31%.

Das Eisenchloriddoppelsalz wurde in heißem Aceton gelöst. Aus der erst roten, rasch hellgelb werdenden Lösung fällt Wasser beinahe farblose Blättchen von länglichem bis rhombischem Umriss. Sie schmelzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Aceton bei 270° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Chloroform. Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol lösen in der Hitze leicht, Pyridin schon in der Kälte. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv roter Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·774 mg Substanz gaben 2·175 mg H₂O und 14·060 mg CO₂
 3·336 mg „ „ 0·098 ccn N (22°, 720 mm).

Ber. für C₂₉H₂₁NO₃: C 80·71, H 4·91, N 3·25 %.

Gef.: C 80·49, H 5·11, N 3·19 %.

ms - (4 - Acetaminophenyl) - dinaphthopyrylium-
 perchlorat (C₂₉H₂₀NClO₆).

0·3 g *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyranol werden in 25 cm³ Eisessig in der Hitze gelöst. Die gelbrote Lösung wird nach dem Erkalten mit einigen Tropfen einer 20%igen wässrigen Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der sich stark rot färbenden Flüssigkeit fallen nach ungefähr 20 Minuten rote goldglänzende Blättchen aus. Nach dem Waschen und Trocknen sintern sie bei 180° unter Dunkelfärbung und schmelzen bei 260° unter Gasentwicklung.

Heißes Wasser zerlegt die Verbindung unter Entfärbung. Konzentrierte Salzsäure löst schon in der Kälte goldgelb, Salpeter- und Schwefelsäure lösen rot. In Alkohol, Ligroin, Äther und Benzol ist sie so gut wie unlöslich. In Eisessig löst sie sich beim Kochen mit rötlicher, allmählich verblassender Farbe. Aceton und Pyridin lösen kalt gelbrot unter baldigem Verblassen. In Chloroform und Toluol löst sie sich in der Hitze schwer.

6·872 mg Substanz gaben 1·915 mg AgCl.

Ber. für C₂₉H₂₀NClO₆: Cl 6·91 %.

Gef.: Cl 6·89 %.

ms - (4 - Acetaminophenyl) - dinaphthopyrylium-
 chlorid-Mercurichlorid (C₂₉H₂₀O₂NCl₃Hg).

0·8 g *ms*-(4-Acetaminophenyl)-dinaphthopyranol werden in 5 cm³ Essigsäureanhydrid heiß gelöst, nach dem Erkalten werden einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt. Auf Zusatz von einigen Tropfen einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung in Essigsäureanhydrid fällt sofort ein leuchtend roter Niederschlag aus. Die mikroskopischen roten Nadeln werden bei 100—110° getrocknet; sie sintern bei 180° unter Dunkelfärbung und schmelzen sehr unscharf bei 200—205°.

Siedendes Wasser zerlegt den Körper sehr rasch zum Pyranol; konzentrierte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure lösen kalt schwer, besser in der Hitze mit gelbroter bis roter Farbe. In Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol ist die Substanz unlöslich, sehr schwer löst sie sich in Eisessig und Alkohol unter Verblassen. Aceton und Essigsäureanhydrid lösen teilweise in der Kälte, ersteres unter rascher Entfärbung. Pyridin und Nitrobenzol lösen leicht.

3·842 mg Substanz gaben 2·285 mg AgCl.

Ber. für C₂₉H₂₀O₂NCl₃·HgCl₂: Cl 14·74 %.

Gef.: Cl 14·71 %.

xx-Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyranol ($C_{27}H_{15}N_3O_8$).

1 g *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wird in 100 cm^3 konzentrierter farbloser Salpetersäure (1·41) im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stunden am Wasserbade gelöst. Die durch Glaswolle filtrierte intensiv rote, etwas grün fluoreszierende Lösung wird heiß in viel Wasser gegossen, wobei ein orangefarbiger Niederschlag ausfällt. Er wurde nach dem Trocknen bei 100° mit ungefähr 50 cm^3 Eisessig durch eine halbe Stunde gekocht. Er löst sich hierbei anfangs mit dunkelroter Farbe, entwickelt alsbald nitrose Dämpfe, worauf sich gelbe Kristalle ausscheiden. Aus Aceton und Pyridin erhält man mit geringem Wasserzusatz gelbe, wetzsteinförmige, flache Kristalle, die von 250° an allmählich dunkler werden und selbst bei 380° noch nicht schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, besser in Aceton, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol und Pyridin. Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, Salpetersäure löst heiß rot, Salzsäure löst nicht.

4·130 mg Substanz gaben 1·218 mg H_2O und 9·660 mg CO_2

3·770 mg „ „ 0·278 cm^3 N (23°, 727 mm).

Ber. für $C_{27}H_{15}N_3O_8$: C 63·64, H 2·97, N 8·25%.

Gef.: C 63·79, H 3·30, N 8·13%.

Das Pyran ist offenkundig zum Pyranol oxydiert worden, wobei gleichzeitig zwei Nitrogruppen ins Molekül eingetreten sind. Die Oxydation zum Carbinol läßt sich durch die Bildung von Derivaten sowie insbesondere durch die Darstellung des letzteren aus *ms*-(4-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol beweisen; diese Nitrierung verläuft infolge der leichteren Löslichkeit des Pyranols in Salpetersäure rascher und mit besserer Ausbeute. Die Stellung der Nitrogruppen ist einstweilen noch unsicher.

Eisenchloridverbindung des *xx*-Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids ($C_{27}H_{14}O_7N_3Cl \cdot FeCl_3$).

0·3 g *xx*-Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 30 cm^3 Essigsäureanhydrid heiß gelöst. Nach dem Erkalten werden einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugefügt, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt. Auf Zusatz von 1 g Eisenchlorid fallen nach längerem Stehen hellbraune schlanke Prismen aus. Sie färben sich bei 265° dunkel und schmelzen bei 325° unter Gasentwicklung.

Die Substanz ist sehr wasserempfindlich; sie wird daher von den meisten Lösungsmitteln rasch entfärbt. Äther, Ligroin, Alkohol, Benzol und Chloroform lösen nicht, Eisessig löst schwer, besser Aceton und Essigsäureanhydrid, gut Pyridin und Nitrobenzol. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

3 696 mg Substanz gaben 0·442 mg Fe₂O₃.

Ber. für C₂₇H₁₄O₇N₃Cl·FeCl₃: Fe 8·10%.

Gef.: Fe 8·36%.

xx-Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperbromid (C₂₇H₁₄O₇N₃Br·Br₂).

0·4 g *xx*-Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 35 cm³ Essigsäureanhydrid heiß gelöst und nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei intensive Rotfärbung auftritt. Ein eventuell schon jetzt auftretender Niederschlag wird durch Zusatz von mehr Essigsäureanhydrid und gelindes Erwärmen in Lösung gebracht. Die kalte Lösung wird mit in Essigsäureanhydrid gelöstem Brom versetzt. Nach einigen Minuten scheiden sich mennigrote Nadeln aus, die im Vakuumexsikkator über Ätzkalk getrocknet wurden. Beim Erhitzen sintert die Substanz unter allmählicher Bromabgabe bei ungefähr 260 bis 270° zu einer dunklen Masse zusammen.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, Pyridin, Nitrobenzol und heißem Essigsäureanhydrid. Die Substanz wird schon durch kaltes Wasser sowie durch wasserhaltige Lösungsmittel rasch unter Entfärbung zersetzt. Konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure lösen schon in der Kälte etwas unter Gelbfärbung.

Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

5·180 mg Substanz gaben 4·015 mg AgBr.

Ber. für C₂₇H₁₄O₇N₃Br·Br₂: Br 32·76%.

Gef.: Br 32·99%.

xx-Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperchlorat (C₂₇H₁₄N₃ClO₁₁).

0·3 g Dinitro-*ms*-(4-nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 30 cm³ Essigsäureanhydrid heiß gelöst und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen 20%iger wässriger Überchlorsäurelösung versetzt. Es fallen sofort mikroskopische gelbe Nadelchen aus, die sich nach kurzem Digerieren am Wasserbade zu orangegelben Nadeln vergrößern. Sie färben sich beim Erhitzen allmählich dunkel und schmelzen bei 301° unter starker Gasentwicklung. Am Platinbleche verpuffen sie infolge der Anwesenheit von drei Nitrogruppen und einer Perchloratgruppe beim Erhitzen ähnlich wie Kaliumchlorat.

Der Körper ist unlöslich in Chloroform, Ligroin, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, Pyridin, Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe, Salpetersäure heiß mit roter.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

5·710 *mg* Substanz gaben 1·390 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{14}N_3ClO_{11}$: Cl 5·99%.

Gef.: Cl 6·02%.

xx-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyranol
($C_{27}H_{16}O_6N_2$).

Diese Verbindung läßt sich durch Behandlung des *ms*-Phenyl-dinaphthopyrans mit Salpetersäure am Wasserbade erhalten. Besser ist aber die folgende Methode, die vom Pyranole ausgeht.

5 *g* *ms*-Phenyl-dinaphthopyranol werden in 70 *cm*³ konzentrierter Salpetersäure (1·41) am Wasserbade gelöst und $\frac{3}{4}$ Stunden belassen. Die intensiv rote Lösung wird durch Glaswolle in kaltes Wasser filtriert. Der ausfallende braunrote Körper, offenbar eine lose Verbindung des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure, wird abgesaugt und mit ungefähr 50 *cm*³ Eisessig bis zum Aufhören der Entwicklung nitroser Gase gekocht. Er löst sich dabei anfangs vollständig, um alsbald wieder in Form von grünlichgelben Blättchen auszufallen. Sie haben quadratischen Umriß und schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Aceton und Eisessig nach vorheriger Dunkelfärbung bei 297—298° unter kräftiger Gasentwicklung.

Die Substanz ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, gut in heißem Essigsäureanhydrid und Aceton sowie in kaltem Pyridin und Nitrobenzol. Salpeter- und Schwefelsäure lösen schon in der Kälte mit rotgelber, bzw. gelber Farbe; Salzsäure löst nicht.

3·195 *mg* Substanz gaben 1·045 *mg* H₂O und 8·180 *mg* CO₂.

3·739 *mg* „ „ 0·202 *ccm* N (20°, 734 *mm*).

Ber. für $C_{27}H_{16}O_6N_2$: C 69·80, H 3·48, N 6·04%.

Gef.: C 69·82, H 3·66, N 6·07%.

Eisenchloridverbindung des *xx*-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyryliumchlorids
($C_{27}H_{15}O_5N_2Cl \cdot FeCl_3$).

0·3 *g* *xx*-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyranol werden in ungefähr 15 *cm*³ Essigsäureanhydrid heiß gelöst. Zur erkalteten Lösung werden einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugefügt. Die gelbe Lösung wird mit festem Eisenchlorid versetzt, wobei nach ungefähr einer Viertelstunde orangebraune schwach grünlich glänzende Prismen bis Täfelchen mit rhombischem Umriss ausfallen. Die bei 120° getrocknete Substanz beginnt bei 252° unter Dunkelfärbung zu sintern und schmilzt bei 260° unter Gasentwicklung.

Die in Äther, Ligroin und Benzol unlösliche Substanz löst sich in heißem Eisessig, Chloroform und Alkohol schwer, leicht

in heißem Essigsäureanhydrid, kaltem Aceton, Pyridin und Nitrobenzol. In den hygrophilen Lösungsmitteln tritt hierbei Entfärbung auf. Schwefelsäure löst kalt, Salpetersäure erst in der Hitze mit gelber, bzw. rotgelber Farbe; Salzsäure löst in der Hitze nur teilweise.

4·685 mg Substanz gaben 0·600 mg Fe_2O_3 .

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{FeCl}_3$: Fe 8·66 %.

Gef.: Fe 8·63 %.

xx-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyrylium-
perchlorat ($\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_2\text{Cl}$).

0·4 g *xx*-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyranol werden in ungefähr 25 cm^3 Essigsäureanhydrid heiß gelöst und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen wässriger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der roten Lösung scheiden sich rasch gelbe Nadeln aus. Sie lassen sich in dieser Lösung durch Erwärmen am Wasserbade lösen und fallen beim Erkalten in größeren, etwas röteren Nadeln wieder aus. Beim Zerreiben geben sie ein rotes Pulver. Sie sintern bei 286° und schmelzen bei 288° unter kräftiger Gasentwicklung.

Die Substanz ist nicht löslich in Ligroin, sehr schwer nur in Äther, Chloroform und Benzol; heißer Alkohol sowie kaltes Aceton und Pyridin lösen unter rascher Entfärbung, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol schon in der Kälte recht gut zu roten Lösungen, Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe, Salpetersäure erst in der Hitze rotgelb.

1·964 mg Substanz gaben 0·505 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_2\text{Cl}$: Cl 6·47 %.

Gef.: Cl 6·36 %.

xx-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyryliumper-
bromid ($\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_3$).

0·4 g *xx*-Dinitro-*ms*-phenyl-dinaphthopyranol werden in 30 cm^3 Essigsäureanhydrid in der früher geschilderten Weise mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und mit Brom behandelt. Die erhaltenen orangefarbig-goldglänzenden Blättchen zersetzen sich beim Erhitzen allmählich unter Bromverlust.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Äther, Chloroform und Benzol; sie löst sich wenig in heißem Eisessig, gut in heißem Essigsäureanhydrid und Alkohol, in letzterem unter Entfärbung schon in der Kälte, in Nitrobenzol und Pyridin.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsikkator 12 Stunden über Ätzkalk getrocknet.

6·330 mg Substanz gaben 5·180 mg AgBr.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_3$: Br 34·90 %.

Gef.: Br. 34·82 %.

Additionsverbindung aus 1 Mol 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd und 1 Mol β -Naphthol ($C_{17}H_{11}O_8N_3$).

1.2 g 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd und 0.72 g β -Naphthol werden in wenig Eisessig heiß gelöst. Die erkaltete Lösung wird mit viel Wasser gefällt. Die orangegelben Nadeln werden bei 90–100° getrocknet und schmelzen nach kurzem Sintern bei 153°.

Die Substanz löst sich in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, Äther und Benzol schon in der Kälte zu meist orangefarbigen Lösungen auf. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst rotgelb, Salpetersäure braunrot, Lauge intensiv rot.

4.455 mg Substanz gaben 1.170 mg H_2O und 8.725 mg CO_2

3.410 mg „ „ 0.343 cm^3 N (22°, 729 mm).

Ber. für $C_{17}H_{11}O_8N_3$: C 52.97, H 2.88, N 10.95%.

Gef.: C 53.41, H 2.94, N 11.19%.

Dehydro - 4 - dimethylaminobenzal-di- β -naphthol ($C_{29}H_{23}O_2N$).

1 g 4-Dimethylamino-benzal-di- β -naphthol wird in Alkohol unter Zusatz von überschüssiger wässriger Natronlauge gelöst. Dabei färbt sich die Lösung vorübergehend blau. Man fügt eine kalt bereitete Lösung von Brom in Alkali tropfenweise unter kräftigem Schütteln hinzu, wobei ein gelber flockiger Niederschlag ausfällt. Aus wässrigem Aceton erhält man prachtvolle grünlichgelbe Blättchen, die bei 245° schmelzen.

Der Körper löst sich nur wenig in heißem Alkohol und Aceton, gut in heißem Pyridin, Eisessig und Benzol. Chloroform, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol lösen schon in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb.

3.542 mg Substanz gaben 1.805 mg H_2O und 10.825 mg CO_2

4.775 mg „ „ 0.153 cm^3 N (23°, 725 mm).

Ber. für $C_{29}H_{23}O_2N$: C 83.41, H 5.56, N 3.36%.

Gef.: C 83.35, H 5.70, N 3.52%.