

Über *o*-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphtholIV. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen<sup>1</sup>

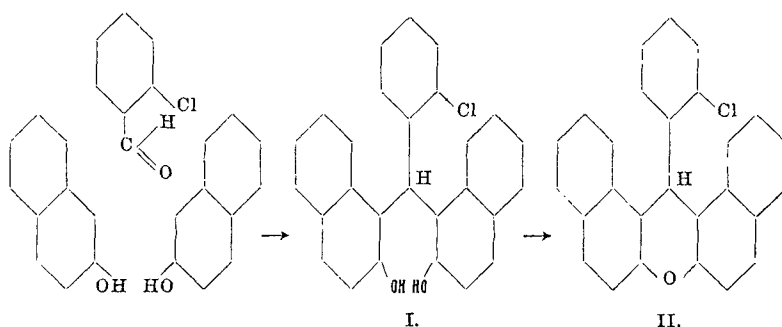
Von

Otto Dischendorfer

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Die Kondensation von *o*-Chlor-benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol verläuft in der für Benzaldehydderivate typischen Weise<sup>2</sup>. Es entsteht bei Gegenwart von Salzsäure durch Austritt von einem Molekül Wasser aus einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen  $\beta$ -Naphthol 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol (I):



Die Verbindung enthält je nach dem zur letzten Kristallisation verwendeten Lösungsmittel ein Molekül Azeton oder Essigsäure, das, da stärkere Erhitzung der Substanz unter allen Umständen vermieden werden muß, nur durch stundenlanges Trocknen im Vakuum bei höchstens 80° entfernt werden kann. Sie schmilzt so getrocknet bei 184—185°.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt sie ein Diazetat (Fp. 198—199°), beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ein Dibenzolat (Fp. 241—242°). Mit wässriger Natronlauge liefert sie wie Benzal-di- $\beta$ -naphthol<sup>3</sup> und wie *o*- und *m*-Nitro-benzal-di- $\beta$ -naphthol<sup>4</sup> ein schwer lösliches,

<sup>1</sup> III. Mitteilung, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 492. <sup>2</sup> A. Werner, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 3304; O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 543, 49, 1928, S. 133, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 543, 137, 1928, S. 133. <sup>3</sup> Manasse, Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 2412. <sup>4</sup> O. Dischendorfer, l. c.

in seidig glänzenden Kristallen ausfallendes Mono-natriumsalz, das Wasser zurückhält. Beim Methylieren des 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthols mit Dimethylsulfat entsteht ein Monomethyläther vom Fp. 192—193°. Ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer, prachtvoll kristallisierender gelber Dehydrokörper vom Fp. 258° wird erhalten, wenn man 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol in alkoholischer Lösung mit Natriumhypobromit behandelt.

Das 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol geht bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das bei 221° schmelzende schön kristallisierende *ms*-2-Chlor-phenyl-dinaphthopyran (II) über. Diese Reaktion erfolgt schon bei Zimmertemperatur so leicht, daß auch bei der Darstellung des 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthols aus 2-Chlor-benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol stets beträchtliche Mengen Pyran mitgebildet werden.

Bei der Oxydation mit Braunstein und Salzsäure in Eisessig verhält sich das *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran ganz wie das *ms*-Phenyl-dinaphthopyran und die Nitroderivate des letzteren. Setzt man zum eben genannten Oxydationsgemische festes Ferrichlorid zu, so fällt das *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid  $C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot FeCl_3$  in prachtvollen roten Blättern aus. Letzteres gibt, mit wässrigem Azeton behandelt, das in farblosen Tafeln kristallisierende *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol  $C_{27}H_{17}ClO_2$  vom Fp. 221°, welches zur Vermeidung von teilweiser Zersetzung bei höchstens 80° im Vakuum getrocknet werden darf. Die Anlagerungsprodukte von Halogen (z. B. Brom), Halogenwasserstoffen und von einer Reihe von Metallsalzen (z. B.  $HgCl_2$ ) an die nicht isolierten Halogenwasserstoffsäure-ester des Pyranols  $C_{27}H_{16}ClO \cdot X$  sind ebenso wie das Perchlorat  $C_{27}H_{16}Cl \cdot ClO_4$  und der saure Schwefelsäure-ester des Pyranols intensiv rot mit grünem Metallglanze. Beim Kochen des Eisenchlorid-Doppelsalzes mit absolutem Methyl- bzw. Äthylalkohol entstehen die entsprechenden Äther (Fp. 242 und 236°); sie werden durch Säuren leicht zerlegt, sind dagegen gegen Alkalien sehr widerstandsfähig.

Durch Nitrieren des *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrans mit konzentrierter Salpetersäure erhält man unter Eintritt von zwei Nitrogruppen und gleichzeitiger Oxydation zum Pyranol ein hellgelbes *xx*-Dinitro-*ms*-(2-chlor-phenyl)-dinaphthopyranol, bei dem die Stellung der Nitrogruppen unbekannt ist. Der Eintritt von gerade zwei Nitrogruppen in das Molekül findet sich auch beim *ms*-Phenyl-dinaphthopyrane und bei seinen in 2- und 4-Stellung der Phenylgruppe durch Nitrogruppen substituierten Derivaten wieder<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> O. Dischendorfer u. E. Nesitka, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 137, 1923, S. 492.

**Experimenteller Teil.****2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol** ( $C_{27}H_{19}ClO_2$ ).

5.14 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 11.5 g  $\beta$ -Naphthol wurden in 100  $cm^3$  Eisessig gelöst; nach dem völligen Erkalten wurden 9  $cm^3$  konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Nach viertägigem Stehen ist ein Teil der Substanz in Form glänzender großer weißer Nadeln ausgefallen, der Rest wird aus der filtrierten Lösung durch kaltes Wasser ausgefällt. Um stets vorhandene Mengen von 2-Chlorphenyl-dinaphthopyran zu entfernen, kocht man die abfiltrierten Niederschläge am besten mit 2%iger wässriger Natronlauge, wobei nur das 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol in Lösung geht. Aus dem Filtrate fällt beim Abkühlen das Natriumsalz der Verbindung (siehe unten) in Form farbloser seidig glänzender Blättchen aus. Die Natriumverbindung läßt sich leicht durch Ansäuern ihrer Suspension in verdünnter Natronlauge mit Essigsäure zerlegen. Man löst hierauf in Azeton und setzt in der Siedehitze vorsichtig Wasser bis zur Trübung zu. Beim Abkühlen fallen längliche Blätter mit abgeschrägten Enden aus. Dieselben enthalten ein Molekül Azeton, das bei zehnbiszwölfstündigem Trocknen bei ungefähr 80° bis zur Gewichtskonstanz entfernt werden kann. Die Kristalle sind dann milchigweiß und undurchsichtig und schmelzen bei 184—185° unter plötzlicher starker Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Trocknet man um wenig höher, als oben angegeben, so färbt sich die Substanz rosa und verändert sich (wahrscheinlich unter teilweisem Ringschlusse zum Pyrane).

Der Körper löst sich leicht in Äther, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Pyridin und Benzol, nicht aber in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt wenig mit rötlicher Färbung, beim Erwärmen leicht mit kirschroter Farbe. Konzentrierte Salpetersäure löst erst beim Erwärmen unter Gelbfärbung.

Zur Analyse wurde bei 70—80° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.330 mg Substanz gaben 12.550 mg  $CO_2$  und 1.700 mg  $H_2O$   
 8.265 mg " " " 2.910 mg AgCl.

Ber. für  $C_{27}H_{19}ClO_2$ : C 78.91, H 4.66, Cl 8.64%.

Gef.: C 79.05, H 4.39, Cl 8.71%.

**Mono-Natriumsalz des 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthols** ( $C_{27}H_{18}ClNaO_2$ ).

0.5 g 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol werden in 100  $cm^3$  2%iger Natronlauge heiß gelöst. Beim Erkalten fallen dünne farblose Blätter mit dem Umrisse eines spitzwinkeligen Parallelogramms aus. Sie werden auf einem Hartfilter abgesaugt, auf Ton abgepreßt und bei 110° im Vakuum mehrere Stunden getrocknet. Letzteres ist notwendig, um das hartnäckig fest-

gehaltene Wasser vollständig zu entfernen. An der Luft ziehen sie wieder Feuchtigkeit an.

0.1556 g Substanz gaben 0.0263 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClNaO}_2$ : Na 5.32%.

Gef.: Na 5.47%.

Auch eine Kaliumverbindung läßt sich in gleicher Weise herstellen.

Diazetat des 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthols  
( $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClO}_4$ ).

0.5 g 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol und 1 g wasserfreies Natriumazetat werden in 15  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid eine Stunde am eingeschlifenen Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und dem Zusetze von Alkohol zur Lösung wird über Nacht stehen gelassen, dann wird der gebildete Essigester abdestilliert und der Rückstand nach dem Versetzen mit Wasser abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Azeton erhält man flache, gegen das Ende zu sich verjüngende, spitz zulaufende Stäbchen. Aus wenig Azeton mit sehr geringem Wasserzusatze erhält man stark glänzende, körnerartige, abgeschrägt würfelige bis prismatisch gestaltete, bis 1 mm große Kristalle. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 198—199° zu einer glasklaren Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz löst sich leicht in Azeton, Benzol, Chloroform und Pyridin, etwas schwerer in Eisessig, nur sehr wenig in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Äther. Schwefelsäure löst in der Kälte langsam mit kirschroter Färbung.

Zur Analyse wurde im Vakuum durch zwei Stunden bei 105° getrocknet.

4.017 mg Substanz gaben 11.120 mg  $\text{CO}_2$  und 1.700 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClO}_4$ : C 75.21, H 4.69%.

Gef.: C 75.50, H 4.73%.

Dibenzoat des 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthols  
( $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{ClO}_4$ ).

0.5 g 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol wurden in einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 150  $\text{cm}^3$  Wasser lauwarm gelöst und mit 9 g Benzoylchlorid geschüttelt. Das rosafarbene Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei es, ohne selbst in Lösung zu gehen, weiß wird. Nach mehrmaligem Auflösen in siedendem Azeton und Versetzen mit Wasser bis zur Trübung erhält man glasklare, an den Ecken abgeschrägte längliche Platten bis Stäbchen, die bei 241—242° ohne Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz löst sich leicht in siedendem Chloroform,

Azeton, Eisessig, Benzol und Pyridin, wenig in Schwefelkohlenstoff und Äther, nur spurenweise in Alkohol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst bei mäßigem Erwärmen nur wenig mit schwachroter Färbung.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° im Vakuum getrocknet.

4·165 mg Substanz gaben 12·170 mg CO<sub>2</sub> und 1·660 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>41</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>4</sub>: C 79·53, H 4·40%.

Gef.: C 79·69, H 4·46%.

Mono-methyläther des 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthols (C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>).

0·7 g 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol wurden in 140 cm<sup>3</sup> 3%iger Natronlauge gelöst, lauwarm mit 5 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat versetzt und am Wasserbade eine Stunde erwärmt. Man filtriert nunmehr den Niederschlag ab und löst ihn in siedendem Eisessig auf. Durch vorsichtigen Wasserzusatz fällt man einen Teil der Substanz aus, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 219–221° schmilzt und als 2-Chlor-phenyldi-naphthopyran erkannt wurde. Aus dem leichtlöslichen Anteile werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig bei 192–193° schmelzende Kristalle gewonnen.

Dieselben lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Azeton, Benzol, Pyridin, leicht auch in siedendem Eisessig und Äther, dagegen fast nicht in siedendem Alkohol und in Ligroin. In wässriger Natronlauge ist der Körper unlöslich, in alkoholischer nur sehr wenig. Konzentrierte Schwefelsäure löst schon in der Kälte leicht mit intensiv roter Farbe.

4·210 mg Substanz gaben 12·220 mg CO<sub>2</sub> und 2·010 mg H<sub>2</sub>O

3·980 mg " " " 2·240 mg AgJ.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>: C 79·13, H 4·99, OCH<sub>3</sub> 7·31%.

Gef.: C 79·16, H 5·34, OCH<sub>3</sub> 7·43%.

Dehydro-2-chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol  
(C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub>).

1 g 2-Chlor-benzal-di- $\beta$ -naphthol wird in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 15 cm<sup>3</sup> 10%iger wässriger Natronlauge und so lange mit Bromwasser versetzt, als sich noch ein gelber Niederschlag ausscheidet. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus ungefähr der vierzigfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die prachtvoll glänzenden hellgelben Blättchen haben einen rhombischen Umriß und schmelzen nach kurzem Sintern bei 258°.

Der Körper löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Azeton, Chloroform und Pyridin, in der Siedehitze auch in Eisessig und Benzol, wenig nur in siedendem Alkohol. In Äther und Ligroin ist er fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure

löst kalt mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht. In Lauge ist der Körper unlöslich.

Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

3·916 mg Substanz gaben 11·480 mg CO<sub>2</sub> und 1·540 mg H<sub>2</sub>O  
11·575 mg " " " 4·040 mg AgCl.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub>: C 79·30, H 4·19, Cl 8·68%.

Gef.: C 79·53, H 4·40, Cl 8·63%.

*ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran  
(9-[2-Chlor-phenyl]-1,2-7,8-dibenzxanthen)  
(C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClO).

Die Verbindung kann in verschiedener Weise erhalten werden:

I. 0·2 g 2-Chlor-benzal-di-β-naphthol werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure durch drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fallen weiße Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Azeton nach kurzem Sintern bei 221° schmelzen.

II. Weitau vorteilhafter ist die direkte Darstellung: 10·28 g 2-Chlor-benzaldehyd und 23·04 g β-Naphthol werden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst. Zu der auf ungefähr 50° abgekühlten Lösung werden langsam 28 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln hinzugegeben. Man läßt ohne Kühlung ausreagieren. Nach dreitägigem Stehen wird das ausgeschiedene Pyran abfiltriert; weitere Mengen werden aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnen. Gesamtausbeute 13·3 g = 87% der Theorie. Der Körper kommt aus verdünntem Azeton in Nadeln heraus, die sich beim Stehen mit einer geringen Menge unverdünnten Azetons über Nacht in sechsseitige, prachtvoll ausgebildete und mehrere Millimeter große, an den Endflächen abgeschrägte Prismen umwandeln. Aus sehr wenig Benzol erhält man rechteckige Tafeln mit sargdeckelförmigen Seitenflächen. Die Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton bei 221° nach kurzer vorheriger Sinterung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit zusammen.

Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, Pyridin, Azeton und Benzol, ziemlich leicht auch in Äther, wenig in Eisessig, Alkohol und Ligroin. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper nicht, bei stärkerem Erhitzen geht er mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz in Lösung. In Lauge ist er unlöslich.

Zur Analyse wurde er bei 110° getrocknet.

4·155 mg Substanz gaben 12·550 mg CO<sub>2</sub> und 1·690 mg H<sub>2</sub>O  
8·590 mg " " " 3·040 mg AgCl.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClO: C 82·53, H 4·37, Cl 9·03%.

Gef.: C 82·38, H 4·55, Cl 8·75%.

*ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid ( $C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot FeCl_3$ ).

4 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran werden durch halbstündiges Kochen in 240 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst. Der Kolben wird vom Drahtnetze genommen und mit 2.4 g künstlichem Mangansuperoxyd sowie portionenweise mit im ganzen 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 15 Minuten währendem Erhitzen auf dem Drahtnetze wird die hochrote Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat sofort mit 10 g festem Eisenchlorid versetzt. Es fallen alsbald goldrote Blättchen aus, die abgesaugt und mit Eisessig gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig schmilzt die Substanz bei 215° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz ist in Wasser nur sehr wenig mit rotgelber Farbe löslich, sie zersetzt sich mit Wasser beim längeren Stehen in Zimmertemperatur, rasch beim Kochen unter Entfärbung und Bildung von Pyranol. In Ligroin und Benzol ist sie unlöslich, wenig löslich in siedendem Eisessig mit roter Farbe. Chloroform löst in der Kälte etwas mit eosinroter Farbe, in der Hitze leicht, beim Abdunsten kommen rechtwinklige Blättchen heraus. Essigsäureäthylester und Essigsäureanhydrid lösen schon in der Kälte mit roter Farbe. Azeton löst im ersten Augenblick mit rotgelber Farbe, die sehr rasch zu einem schwachen Gelb verbleicht. Kaltes Pyridin löst mit goldgelber Farbe, siedender Alkohol sehr langsam zu einer rotgelben alsbald verblassenden Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt beim Übergießen Salzsäuregas, die Substanzteilchen färben sich intensiv rot und gehen teilweise mit der gleichen Farbe und mit grüner Fluoreszenz in Lösung. Auch konzentrierte Salpetersäure löst in der Kälte allmählich mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

7.691 mg Substanz gaben 9.42 mg AgCl und 1.009 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 5.001 mg       "       "       6.07 mg AgCl       "       0.672 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. für  $C_{27}H_{16}Cl_2FeO$ : Cl 30.09, Fe 9.48%.

Gef.: Cl 30.23, 30.03; Fe 9.18, 9.40%.

*ms*-(2-Chlorphenyl)-dinaphthopyranol  
(9-[2-Chlorphenyl]-1,2-7,8-dibenzxanthrydrol)  
( $C_{27}H_{17}ClO_2$ ).

1 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid wird in der zwanzigfachen Menge Azeton am Wasserbade erwärmt. Die anfangs orangerote Lösung färbt sich alsbald gelb und scheidet auf Wasserzusatz ein weißes Kristallpulver ab. Nach dreimaligem Lösen in Azeton und Ausspritzen der heißen Lösung mit Wasser erhält man Tafeln von rhombischem Umriss, die nach vorhergehender Dunkelfärbung bei ungefähr 210° unter Gasentwicklung bei 221° schmelzen.

Sie lösen sich leicht und farblos in Äther, Chloroform, Benzol und Pyridin, ebenso in siedendem Schwefelkohlenstoff. In Ligroin und Alkohol sind sie fast unlöslich, während Eisessig in der Siedehitze mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz etwas löst. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe und grüner Fluoreszenz.

Die Substanz muß sehr vorsichtig im Vakuum bei höchstens 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, da sie sich sonst mehr minder rosa färbt, höher und unscharf schmilzt und etwas höhere Kohlenstoffwerte liefert.

4·090 mg Substanz gaben 11·920 mg CO<sub>2</sub> und 1·770 mg H<sub>2</sub>O  
6·825 mg " " 2·350 mg AgCl.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub>: C 79·30, H 4·19, Cl 8·68%.

Gef.: C 79·49, H 4·84, Cl 8·52%.

*ms*-(2-Chlorphenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid (C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O·HgCl<sub>2</sub>).

0·2 g *ms*-(2-Chlorphenyl)-dinaphthopyranol werden in 15 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid gelöst und tropfenweise (Vorsicht!) mit 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Zu der klaren Lösung wird eine ebensolche Lösung von 0·2 g Mercurichlorid in 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid lauwarm unter Umschwenken hinzugefügt. Nach einigen Sekunden fallen rote, stark glänzende Blättchen mit grünem Metallschimmer aus, die nach dem Waschen mit Essigsäureanhydrid und nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° nach vorheriger Dunkelfärbung und schwacher Sinterung (bei 253—254°) bei 261—262° unter schwacher Gasentwicklung zu einer tiefroten Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Kaltes Wasser greift die Verbindung nur sehr langsam an, heißes in mehreren Sekunden, wobei die roten Kristalle verblassen und sich aus der wässrigen Lösung eine weiße Substanz abzuscheiden beginnt. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen schon in der Kälte, konzentrierte Salzsäure erst in der Hitze zu einer gelbroten Lösung mit grüner Fluoreszenz. Ammoniak färbt, ohne zu lösen, in einigen Sekunden dunkelbraun, Natronlauge in ungefähr zehn Minuten. Schwefelammon färbt sofort schwarz. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist der Körper fast unlöslich, in Chloroform löst er sich nur wenig mit rotgelber Farbe. Azeton löst in der Kälte mit gelber Farbe, die in einigen Sekunden verbleicht, Anilin mit rotgelber Farbe. Siedender Alkohol löst farblos, siedender Eisessig mit intensiv roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

8·100 mg Substanz gaben 6·750 mg AgCl.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub>HgO: Cl 20·30%.

Gef.: Cl 20·62%.



*ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrylium-perbromid ( $C_{27}H_{16}ClBrO \cdot Br_2$ ).

0.2 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol werden in 15 cm<sup>3</sup> siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und mit zehn Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei sich die erst schwach gelbliche Lösung intensiv rot färbt. Nach Zusatz einer Lösung von überschüssigem Brom in Essigsäureanhydrid wird über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich dunkelrote, stark glänzende und grün schimmernde Blätter ab, die mit Essigsäureanhydrid gewaschen und zwei Tage im Vakuum bei Zimmertemperatur über Ätzkalk getrocknet werden. Unter diesen Bedingungen ist der unvermeidliche langsame Verlust an Brom sehr gering. Bei höherer Temperatur erfolgt rasch Zerlegung der Verbindung, bei ungefähr 160° wird der Körper dunkler und sintert etwas, bei 189—191° schmilzt er unter plötzlicher starker Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol, sie löst sich wenig in siedendem Chloroform, gut in siedendem Eisessig mit roter Farbe. In kaltem Pyridin löst sie sich mit roter, nach einigen Sekunden nach gelb umschlagender Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

Die, wie oben angegeben, vakuumgetrocknete Substanz gab folgende Werte:

0.1634 g Substanz gaben 0.1846 g AgCl + AgBr.

Ber. für  $C_{27}H_{16}ClBr_2O$ : 0.1830 g AgCl + AgBr.

*ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumperchlorat ( $C_{27}H_{16}Cl_2O_5$ ).

0.1 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol wurde in 80 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid gelöst und mit 9 Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der roten Lösung kommen beim Stehen über Nacht bis zu einem halben Zentimeter große, zu Büscheln vereinigte rote Blätter von rhombischem Umriss heraus, die grünmetallisch glänzen. Sie wurden abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid gewaschen und bei 100—110° im Vakuum getrocknet. Bei raschem Erhitzen des Bades sintert die Substanz schwach von 250° an, bei 270° wird sie etwas dunkler und schmilzt bei 293—294° unter plötzlicher Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Sie ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Benzol löst sie heiß nur sehr wenig, Eisessig in der Siedehitze, Chloroform schon in der Kälte mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz. Die rote Lösung in kaltem Azeton entfärbt sich nach zehn Minuten, ebenso eine Lösung der Substanz in heißem Alkohol. Die rote Lösung in kaltem Pyridin entfärbt

sich in einigen Sekunden. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

9·350 mg Substanz gaben 5·480 mg AgCl.

Ber. für  $C_{27}H_{18}Cl_2O_5$ : Cl 14·44%.

Gef.: Cl 14·50%.

Äthyläther des *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranols ( $C_{29}H_{21}ClO_2$ ).

0·3 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferri-chlorid werden in 50  $cm^3$  absolutem Äthylalkohol zwei Stunden am Wasserbade gekocht. Die Lösung ist in der Kälte hellgelb, in der Siedehitze rotgelb. Durch Einengen auf ungefähr den dritten Teil erhält man den Äther. Die weißen Stäbchen schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Azeton nach kurzem Sintern bei 236° unter Braunfärbung und schwacher Gasentwicklung.

Die Substanz löst sich nicht in Ligroin, sehr schwer in Alkohol, besser in siedendem Eisessig (gelbrote Lösung mit grüner Fluoreszenz), sehr leicht in Äther, Benzol, Azeton und Pyridin. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln kommen auf Wasserzusatz Nadeln heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Salpetersäure erst in der Siedehitze, konzentrierte Salzsäure auch heiß nur sehr wenig.

Die Substanz wurde bei 100—110° im Vakuum getrocknet.

3·970 mg Substanz gaben 11·580 mg  $CO_2$  und 1·780 mg  $H_2O$

4·230 mg " " 2·190 mg AgJ.

Ber. für  $C_{29}H_{21}ClO_2$ : C 79·70, H 4·85,  $OC_2H_5$  10·32%.

Gef.: C 79·55, H 5·02,  $OC_2H_5$  9·93%.

Methyläther des *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranols ( $C_{28}H_{19}ClO_2$ ).

Der Methyläther wurde nach derselben Methode gewonnen wie der Äthyläther. Die Blättchen mit rhombischem Umriss schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Azeton nach vorheriger Dunkelfärbung (225°) und Sinterung (238°) bei 242° unter schwacher Gasentwicklung zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit zusammen.

3·890 mg Substanz gaben 11·320 mg  $CO_2$  und 1·630 mg  $H_2O$

4·700 mg " " 2·390 mg AgJ.

Ber. für  $C_{28}H_{19}ClO_2$ : C 79·51, H 4·53,  $OCH_3$  7·34%.

Gef.: C 79·36, H 4·69,  $OCH_3$  6·72%.

*xx*-Dinitro-*ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol ( $C_{27}H_{15}ClN_2O_5$ ).

0·5 g *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran wurden in 100  $cm^3$  farbloser konzentrierter Salpetersäure (1·41) zwei Stunden am

Wasserbade erhitzt. Die Substanz geht hierbei zum größten Teil mit roter Farbe in Lösung. Man filtriert heiß durch ein Quarzfilter und fällt mit viel Wasser. Die rotgelbe amorphe Substanz liefert nach dem Umkristallisieren aus siedendem Eisessig hellgelbe winzige Kristalle. Aus wässrigem Pyridin erhält man nunmehr hellgelbe Nadelchen, die sich bei raschem Erhitzen des Bades erstmalig bei 272° unter schwacher Sinterung dunkler färben und infolge Zersetzung unter tiefer Dunkelfärbung bei 290° unscharf schmelzen.

Die Substanz löst sich nicht in Äther, Ligroin, sehr schwer in Chloroform, Alkohol und Eisessig, wenig auch in Benzol, gut dagegen in Azeton, Pyridin und Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit goldgelber Farbe.

Die Substanz wurde bei 110° getrocknet.

4·210 *mg* Substanz gaben 10·020 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·210 *mg* H<sub>2</sub>O  
6·365 *mg* " " 0·322 *cm*<sup>3</sup> N (22°, 731 *mm*)  
9·843 *mg* " " 2·910 *mg* AgCl.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C 64·98, H 3·03, N 5·62, Cl 7·11 %.  
Gef.: C 64·91, H 3·22, N 5·63, Cl 7·32 %.

---