

Über *p*-Chlor-benzal-di- β -naphtholVI. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen¹

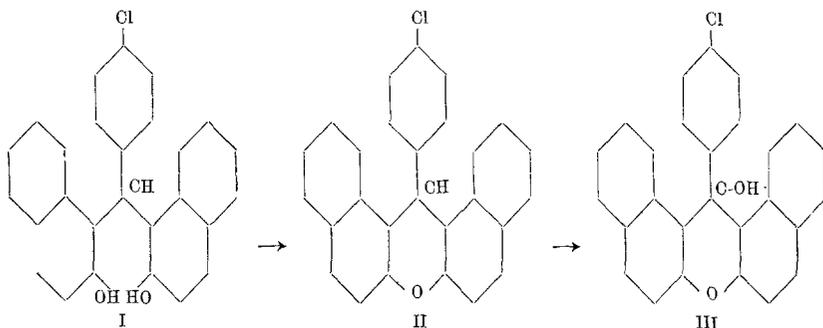
Von

OTTO DISCHENDORFER und ELIO FRANSEVIĆ

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

Das *p*-Chlor-benzal-di- β -naphthol $C_{27}H_{19}ClO_2$ (I) wird neben *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran gebildet, wenn man ein Mol *p*-Chlor-benzaldehyd und 2 Mole β -Naphthol in Eisessig löst und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur stehen läßt. Durch fraktioniertes Kristallisieren aus Alkohol erhält man es leicht aus den Anteilen mittlerer Löslichkeit in weißen langgestreckten Blättern bis flachen Nadeln vom Schmelzpunkte 189—190°. Sie enthalten Kristallalkohol, der sich aber durch Trocknen bei 110° unschwer austreiben läßt.



Aus der siedenden Lösung von 4-Chlor-benzal-di- β -naphthol in 2%iger wässriger Natronlauge kommt beim Erkalten ein in dünnen, flimmernden Blättchen kristallisierendes Mononatriumsalz $C_{27}H_{18}ClNaO_2$ heraus. Letzteres entspricht den Monoalkalisalzen des *o*- und *m*-Chlor- und des *o*- und *m*-Nitro-benzal-di- β -naphthols².

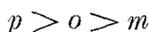
¹ V. Mitteilung, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 20, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 702.

² O. DISCHENDORFER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 261, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 139, 1930, S. 531; O. DISCHENDORFER und H. MANZANO, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 20, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 139, 1930, S. 702; O. DISCHENDORFER, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 543, 49, 1928, S. 132, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 543, 137, 1928, S. 132.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das *p*-Chlorbenzal-di- β -naphthol ein Diazetat $C_{31}H_{23}ClO_4$ (F. P. 227—228°), beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ein Dibenzoat $C_{41}H_{27}ClO_4$ (F. P. 232°). In alkoholisch-wässriger Natronlauge gelöst, läßt sich die Verbindung durch Bromwasser leicht zu einem schön kristallisierenden gelben Dehydrokörper $C_{27}H_{17}ClO_2$ (F. P. 186°) dehydrieren.

Das 4-Chlor-benzal-di- β -naphthol geht bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das bei 293° schmelzende und in schönen Nadeln kristallisierende *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran $C_{27}H_{17}ClO$ (II) über. Die Reaktion erfolgt so leicht, daß schon bei der Darstellung des 4-Chlorbenzal-di- β -naphthols aus Chlorbenzaldehyd und β -Naphthol, also bei Zimmertemperatur und trotz Verwendung geringerer Mengen von Mineralsäuren, stets beträchtliche Mengen Pyran gebildet werden.

Diese außerordentliche Bildungstendenz teilt das *ms*-(Chlor-phenyl)-dinaphthopyran mit dem *ms*-(4-Nitro-phenyl)-dinaphthopyran. Die Neigung zur Schließung des Pyranringes ist in letzterem Falle so groß, daß es bisher nicht gelang, das *p*-Nitrobenzal-di- β -naphthol darzustellen³. Wie in der Reihe der *ms*-(Mono-nitro-phenyl)-Substitutionsprodukte des Dinaphthopyrans nimmt auch bei den *ms*-(Mono-chlor-phenyl)-Derivaten die Tendenz zum Ringschluß (I zu II) in der Reihe



ab, u. zw. so, daß das *m*-Chlor-benzal-di- β -naphthol etwa gleich leicht das entsprechende Pyranderivat liefert wie das nicht durch Halogen substituierte Benzal-di- β -naphthol. Das *o*-Chlor-benzal-di- β -naphthol hält sich dabei in der Mitte.

Gleich sämtlichen anderen bisher dargestellten substituierten Phenyl-dinaphthopyranen gibt auch das *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran nach der Oxydation mit Braunstein in Salzsäure und Eisessig auf Zusatz von Ferrichlorid ein in roten Stäbchen kristallisierendes Eisenchlorid-Doppelsalz $C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot FeCl_3$ (F. P. 247°) des entsprechenden Pyryliumchlorids. Die Azetonlösung dieses Eisensalzes gibt auf Wasserzusatz das in farblosen Prismen kristallisierende *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol

³ ZENONI, Gazz. chim. 23 (2), S. 218; Ber. D. ch. G. 26, R, 1893, S. 937; O. DISCHENDORFER und E. NESITKA, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 492, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 492.

$C_{27}H_{17}ClO_2$ (III) vom F. P. 241—243°, das zur Vermeidung von teilweisen Zersetzungen (unter Rosafärbung) beim Trocknen nur mäßig erwärmt werden darf. Die Anlagerungsprodukte von Brom ($C_{27}H_{16}ClBrO \cdot Br_2$, F. P. 193°) sowie von Mercurichlorid ($C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot HgCl_2$, F. P. 247°) an die nicht isolierten Halogenwasserstoffsäure-Ester $C_{27}H_{16}ClO \cdot X$ des Pyranols sind ebenso wie das Perchlorat $C_{27}H_{16}Cl \cdot ClO_4$ (F. P. 291°) und der nicht in reinem Zustande erhaltene saure Schwefelsäureester des Pyranols intensiv rot gefärbt und zeigen an ihren Kristallen grünen Glanz. Beim Kochen des Eisenchlorid- oder Quecksilberchloriddoppelsalzes mit absolutem Methyl- bzw. Äthylalkohol entstehen rasch die entsprechenden Äther des Pyranols $C_{28}H_{19}ClO_2$ (F. P. 245°) und $C_{29}H_{21}ClO_2$ (F. P. 239°), die durch Säuren leicht, durch Alkalien nur schwer angegriffen werden.

Experimenteller Teil.

4-Chlor-benzal-di- β -naphthol ($C_{27}H_{19}ClO_2$).

2.08 g *p*-Chlor-benzaldehyd und 4.6 g β -Naphthol werden in 40 cm³ siedendem Eisessig aufgelöst und nach dem Erkalten der Lösung mit 1.3 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen werden die inzwischen ausgefallenen weißen Nadeln abgenutscht. Auch aus der Mutterlauge lassen sich noch durch Wasserzusatz nicht unbedeutliche Mengen solcher gewinnen. Das Produkt wird in wenig heißem Alkohol aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen. Die nach ungefähr 15 Minuten sich ausscheidenden schwerst löslichen Anteile werden abfiltriert. Sie bestehen hauptsächlich aus *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran, das sich bei dieser Reaktion als Nebenprodukt bildet. Das Filtrat wird nunmehr mit wenig Wasser versetzt oder durch Abdestillieren von Alkohol eingeeengt, wodurch sich das 4-Chlor-benzal-di- β -naphthol kristallinisch abscheidet. Die Mutterlaugen von letzterem enthalten ein leicht lösliches Gemenge, das wahrscheinlich ein Gemisch von letztgenanntem Körper mit der azetalartigen Verbindung von 4-Chlor-benzaldehyd und β -Naphthol darstellt. Es wurde nicht näher untersucht.

Der Körper wird mehrmals durch Auflösen in heißem Alkohol und Versetzen der Lösung mit Wasser bis zur Trübung gereinigt und stellt dann weiße Blätter von langgestreckt parallelogrammförmigem Umriß dar. Dieselben verlieren beim Trocknen bei 110° im Vakuum Kristallflüssigkeit, werden undurchsichtig und schwach gelblich. Sie schmelzen bei langsamem Erhitzen bei

189—190° ohne Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz löst sich sehr leicht in der Kälte in Azeton, Chloroform und Essigester. Aus einer heißen Lösung in Methyl- oder Äthylalkohol kommen auf Wasserzusatz lange, glänzende weiße Nadeln heraus. In heißem Eisessig löst sie sich mit sehr schwach gelblicher Farbe. Aus siedendem Benzol erhält man die Substanz in eisblumenartigen Kristallen, zum Teil auch in Tafeln mit rhombischem Umriss. In heißem Nitrobenzol und in Pyridin löst sich der Körper sehr leicht. Äther und Schwefelkohlenstoff lösen ihn ziemlich. In Ligroin ist er unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit tiefviolettroter Farbe, konzentrierte Salpetersäure erst in der Hitze mit orangeroter Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz. In konzentrierter wässriger Lauge ist der Körper sehr schwer löslich, in zweiprozentiger löst er sich bei Siedehitze. Beim Erkalten scheidet sich seine Natriumverbindung aus.

Zur Analyse wurde drei Stunden im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3·957 mg Substanz gaben 11·49 mg CO₂ und 1·85 mg H₂O
 3·988 mg „ „ 11·50 mg CO₂ „ 1·69 mg H₂O
 4·331 mg „ „ 1·527 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₉ClO₂: C 78·91, H 4·66, Cl 8·64%.

Gef.: C 79·19, 78·64, H 5·23, 4·74, Cl 8·72%.

M o n o - N a t r i u m s a l z d e s 4 - C h l o r - b e n z a l - d i -
 β - n a p h t h o l s (C₂₇H₁₈ClNaO₂).

0·5 g 4-Chlor-benzal-di-β-naphthol werden in 25 cm³ 2%iger siedender Natronlauge aufgelöst. Die nötigenfalls filtrierte farblose Lösung läßt beim Erkalten weiße, sehr dünne Blättchen ausfallen, die auf einem Hartfilter abgesaugt, auf Ton abgepreßt, in lufttrockenem Zustande fein gepulvert und bei 105° durch drei Stunden im Vakuum getrocknet werden. Das so erhaltene grüngraue Pulver ist leicht löslich in Äther und Eisessig.

0·1512 g Substanz gaben 0·0242 g Na₂SO₄.

Ber. für C₂₇H₁₈ClNaO₂: Na 5·32%.

Gef.: Na 5·18%.

D i a z e t a t d e s 4 - C h l o r - b e n z a l - d i - β - n a p h t h o l s
 (C₃₁H₂₃ClO₄).

0·2 g 4-Chlor-benzal-di-β-naphthol und 0·4 g wasserfreies Natriumazetat werden mit 15 cm³ Essigsäureanhydrid unter

Rückfluß eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten werden 20 cm^3 Alkohol hinzugefügt und zwei Stunden stehen gelassen. Der gebildete Essigsäureäthylester wird sodann abdestilliert, der weiße kristallinische Rückstand wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Aus Azeton erhält man auf Wasserzusatz schöne weiße Nadelchen bis Stäbchen, die bei 227—228° zu einer glasklaren Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Azeton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, beim Erwärmen in Äther, Essigester, Eisessig, Pyridin, Benzol und Nitrobenzol. Sie löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol und ist nahezu unlöslich in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violettroter Farbe. Heiße, konzentrierte Salpetersäure löst mit orangegelber Farbe.

Zur Analyse wird der Körper im Vakuum bei 70—75° durch 12 Stunden getrocknet.

3·862 *mg* Substanz gaben 10·69 *mg* CO₂ und 1·74 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₃ClO₄: C 75·21, H 4·69%.

Gef.: C 75·49, H 5·04%.

Dibenzoat des 4-Chlor-benzal-di- β -naphthols (C₄₁H₂₇ClO₄).

0·5 *g* 4-Chlor-benzal-di- β -naphthol werden in einer Lösung von 6 *g* Kaliumhydroxyd in 200 cm^3 Wasser warm aufgelöst und mit 10 *g* Benzoylchlorid durch 20 Minuten kräftig geschüttelt. Das entstandene zähe Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei es pulvrig wird, ohne in Lösung zu gehen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Azeton erhält man schräg abgeschnittene farblose flache Stäbchen, die nach kurzem Sintern bei 232° ohne Gasentwicklung schmelzen.

Der Körper löst sich leicht schon in kaltem Schwefelkohlenstoff, beim Erwärmen in Azeton, Chloroform, Pyridin, Benzol und Nitrobenzol, wenig in Äther, Methyl- und Äthylalkohol. Er ist fast unlöslich in Ligroin. Aus Eisessig kommen zu Büscheln angeordnete, mehrfach schräg abgeschnittene, sechsseitige Prismen heraus, aus Essigester kristallisiert er in flachen Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen mit rotvioletter Farbe, konzentrierte Salpetersäure beim Erhitzen mit gelber Farbe, die allmählich in Rot übergeht.

Zur Analyse wurde bei 70—75° vier Stunden im Vakuum getrocknet.

3·878 *mg* Substanz gaben 11·34 *mg* CO₂ und 1·58 *mg* H₂O.

Ber. für C₄₁H₂₇ClO₄: C 79·53, H 4·10%.

Gef.: C 79·75, H 4·56%.

D e h y d r o - 4 - c h l o r - b e n z a l - d i - β - n a p h t h o l
(C₂₇H₁₇ClO₂).

1 *g* 4-Chlor-benzal-di-β-naphthol wurde in 40 *cm*³ warmem Alkohol aufgelöst. Nach dem vollständigen Erkalten wurden 15 *cm*³ 10%ige wässrige Natronlauge hinzugefügt. Dann wurde die Lösung so lange mit Bromwasser versetzt, als sich noch ein gelber Niederschlag ausschied. Der Endpunkt für die Zugabe des Bromwassers ist auch daran zu erkennen, daß sich das gelbe Dehydroprodukt dann nicht mehr in feiner Suspension vorfindet, sondern in groben Flocken von der alsbald klar werdenden Flüssigkeit ausscheidet. Es wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben Tafeln von rhombischem Umriss schmelzen nach kurzem Sintern bei 186° klar und ohne Gasentwicklung.

Der Körper löst sich leicht in kaltem Azeton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Benzol und Nitrobenzol, in der Siedehitze auch in Eisessig und Essigester, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, er ist sehr schwer löslich in Äther und fast unlöslich in Ligroin. Der Habitus der erhältlichen Kristalle wechselt sehr nach dem Lösungsmittel. So erhält man beim Abdunsten der Lösungen in Äther, Essigester und Azeton lange, zu Büscheln vereinigte feine Nadelchen bis Stäbchen, aus den Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Eisessig erhält man spitzwinklige Platten, aus Methyl- und Äthylalkohol kommen schief abgeschnittene sechsseitige Prismen heraus, aus Benzol beim Abdunsten eisblumenartige, strahlige Gebilde. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanz zunächst rot und löst sie allmählich mit gelber bis roter Farbe, in der Hitze rasch mit braunroter Farbe und grüner Fluoreszenz. Konzentrierte Salpetersäure löst erst in der Hitze mit orangeroter Farbe, beim Abkühlen fallen aus dieser Lösung orangerote Flocken aus. In Lauge ist der Körper unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz durch drei Stunden bei 100° im Vakuum getrocknet.

3·909 *mg* Substanz gaben 11·41 *mg* CO₂ und 1·59 *mg* H₂O

5·673 *mg* „ „ 2·028 *mg* AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₇ClO₂: C 79·30, H 4·19, Cl 8·68%.

Gef.: C 79·61, H 4·55, Cl 8·84%.

ms-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran
(9-[4'-Chlor-phenyl]-1,2-7,8-dibenz-xanthen)
(C₂₇H₁₇ClO).

11.5 g β -Naphthol und 5.2 g *p*-Chlor-benzaldehyd werden in 100 cm³ Eisessig auf dem Wasserbade aufgelöst und mit 20 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Schon nach kurzer Zeit beginnen sich Kristalle abzuschneiden. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbade und dem Erkalten werden dieselben abgesaugt und mit Eisessig und Wasser nachgewaschen (13 g trockenes Rohprodukt). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig, wobei die Lösung eventuell etwas eingeengt oder mit wenig Wasser versetzt wird, erhält man weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 293°.

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, ziemlich leicht löslich in Pyridin, Äther und Azeton; in der Siedehitze löst er sich leicht in Essigester, schwer in Eisessig (ca. 1 : 250), Methyl- und Äthylalkohol, er ist unlöslich in Ligroin. Aus Alkohol und Essigester erhält man Stäbchen bis Säulen, aus allen übrigen Lösungsmitteln mehr minder feine Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn erst bei längerem mäßigem Erwärmen nur zu einem Teile mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Salpetersäure bei längerem Erhitzen mit roter Farbe. In Lauge ist er unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz drei Stunden bei 110° getrocknet.

4.050 mg Substanz gaben 12.260 mg CO₂ und 1.690 mg H₂O

8.905 mg „ „ 3.180 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₇ClO: C 82.53, H 4.37, Cl 9.03%.

Gef.: C 82.56, H 4.67, Cl 8.83%.

ms-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrylium-
chlorid-Ferrichlorid (C₂₇H₁₆Cl₂O · FeCl₃).

1 g *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran wird in 200 cm³ siedendem Eisessig aufgelöst. Die Lösung wird vom Drahtnetze genommen und mit 0.6 g künstlichem Braunstein und noch warm portionenweise mit insgesamt 5 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Bei dem nun folgenden weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade durch eine Viertelstunde wird die Lösung rot. Die heiße

Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert und sogleich mit 10 g festem Eisenchlorid versetzt. Es fallen sofort rote Nadeln aus. Sie werden nach dem Erkalten und zweistündigen Stehen der Lösung abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Aus sehr viel Eisessig erhält man rote glänzende Stäbchen, die nach vorheriger Sinterung und Dunkelfärbung ohne Gasentwicklung bei 247° schmelzen.

Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Erhitzen werden die Nadeln in einigen Sekunden korrodiert, sie werden schwach rot und verwandeln sich in das Pyranol. In Ligroin, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich. In Chloroform und Essigsäureäthylester löst sie sich in der Kälte schwer, in der Hitze leicht mit roter Farbe. Siedender Eisessig löst schwer mit goldgelber Farbe. Siedender Methyl- und Äthylalkohol löst mit roter, alsbald verblassender Farbe, Pyridin schon in der Kälte mit gelber Farbe, und Azeton sehr leicht unter Rotfärbung, die rasch verschwindet. Nitrobenzol löst in der Kälte leicht mit eosinroter Farbe und grüngelber Fluoreszenz, beim Erhitzen wird die Farbe beträchtlich tiefer. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst in der Wärme mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz. Heiße konzentrierte Salpetersäure löst leicht mit roter Farbe. Ammoniak und Natronlauge färben die Kristalle, ohne sie zu lösen, dunkelbraun.

Zur Analyse wurde die Substanz acht Stunden bei 75° im Vakuum getrocknet.

5·640 mg Substanz gaben 6·88 mg AgCl und 0·771 mg Fe₂O₃.

Ber. für C₂₇H₁₆Cl₅FeO: Cl 30·09, Fe 9·48%.

Gef.: Cl 30·18, Fe 9·56%.

ms-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol
(9-[4'-Chlor-phenyl]-1,2-7,8-dibenzxanthidrol)
(C₂₇H₁₇ClO₂).

1 g *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid wird in 50 cm³ siedendem Azeton gelöst. Die gelbe Lösung wird mit Wasser versetzt, wobei sich das *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol alsbald abscheidet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton und Ausspritzen mit Wasser erhält man kurze, senkrecht abgeschnittene sechsseitige Prismen, die bei 241—243° klar ohne Gasentwicklung schmelzen.

Der Körper löst sich sehr leicht und farblos bei Zimmertemperatur in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht auch in Äther, Essigester, Azeton, Pyridin und Benzol. In siedendem Eis-

essig löst er sich leicht mit schwach rosenroter Färbung, in heißem Alkohol, insbesondere Methylalkohol, sehr schwer. In Ligroin ist er fast unlöslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz. In konzentrierter Salpetersäure löst er sich in der Kälte nur wenig mit gelber, in der Hitze mit tieferer Farbe. In Natronlauge löst er sich nicht.

Zur Analyse wurde die Substanz durch zwölf Stunden bei 75° im Vakuum getrocknet.

4·045 mg Substanz gaben 11·820 mg CO₂ und 1·690 mg H₂O

3·416 mg „ „ „ 1·215 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₇ClO₂: C 79·30, H 4·19, Cl 8·68%.

Gef.: C 79·70, H 4·67, Cl 8·80%.

ms - (4 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium -
chlorid - Mercurichlorid (C₂₇H₁₆Cl₂O · HgCl₂).

0·2 g reinstes *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol werden in 15 cm³ siedendem Essigsäureanhydrid aufgelöst. Hiezu werden nach dem Abkühlen 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure (Vorsicht) hinzugefügt, wobei die Lösung rot wird. Zu der klaren Lösung wird eine blanke Lösung von 0·2 g Mercurichlorid in 10 cm³ Essigsäureanhydrid lauwarm hinzugefügt. Es fallen im Laufe einer halben Stunde rote Prismen mit grün-metallisch glänzenden Flächen aus, die mit Essigsäureanhydrid gewaschen und bei 95° durch zwei Stunden getrocknet werden. Die Substanz färbt sich von 224° an etwas dunkler, sintert bei 238° deutlich und schmilzt bei 247° zu einer dunkelroten Schmelze zusammen.

Kaltes Wasser bringt den Körper innerhalb von 24 Stunden zum Verblässen, heißes ziemlich schnell. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt ziemlich mit orangegelber Farbe, heiß sehr leicht mit braunroter Farbe und grüner Fluoreszenz. Konzentrierte Salpetersäure löst nur in der Wärme beträchtlich mit roter Farbe. In Natronlauge ist die Substanz unlöslich, wird aber dunkelbraun, ebenso in Ammoniak und Schwefelammon. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Benzol ist sie unlöslich. Sie löst sich schwer in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Eisessig mit rotgelber Farbe, die allmählich verbleicht. Bei längerem Kochen löst sie sich unter Entfärbung in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in warmem Azeton unter sofortiger Entfärbung. In heißem Nitrobenzol löst sie sich leicht mit roter Farbe, in kaltem Pyridin sehr leicht unter sofortiger Entfärbung.

6·080 mg Substanz gaben 4·970 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}Cl_4HgO$: Cl 20·30 %.

Gef.: Cl 20·22 %.

ms - (4 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium per-
bromid ($C_{27}H_{16}ClBrO \cdot Br_2$).

0·2 g reines *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol werden in 15 cm³ siedendem Essigsäureanhydrid aufgelöst und nach dem Abkühlen mit 10 Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Bei Zusatz einer Lösung von überschüssigem Brom in Essigsäureanhydrid (ca. 1 : 3) fallen sofort kleine dunkelrote Stäbchen aus. Dieselben werden nach zweistündigem Stehen abgenutscht, mit wenig Essigsäureanhydrid nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Ätzkalk durch 24 Stunden getrocknet. Die Substanz muß alsbald analysiert werden, da sie schon bei Zimmertemperatur allmählich Brom abspaltet. Sie schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 193° unter Dunkel- färbung und Gasentwicklung.

Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff, sie löst sich schwer mit orange-roter Farbe in siedendem Benzol, unter augenblicklichem Ver- blassen in Alkohol. Aus heißem Chloroform kommen lange, blaß- rote Nadeln, aus der roten Lösung in heißem Eisessig beim Er- kalten flache Stäbchen heraus. Kaltes Pyridin, Essigester und Azeton lösen sehr leicht mit schwach gelber Farbe, Nitrobenzol mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz, in konzentrierter Salpetersäure mit blau- stichigroter Färbung.

1·028 mg Substanz gaben 1·154 mg AgCl + AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}ClBr_3O$: 1·151 mg AgCl + AgBr.

ms - (4 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium-
perchlorat ($C_{27}H_{16}Cl_2O_5$).

0·1 g reines *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol wird in 6 cm³ Essigsäureanhydrid in der Wärme aufgelöst. Nach dem voll- ständigen Erkalten werden 9 Tropfen einer 20%igen Überchlor- säurelösung hinzugefügt, worauf sich sofort rote, feine Nadelchen der Substanz abscheiden. Nach einstündigem Stehen wird auf einem Hartfilter abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid nachgewaschen

und im Vakuum durch drei Stunden bei 105° getrocknet. Die Substanz färbt sich von 278° an dunkel und schmilzt bei 291° unter starker Gasentwicklung.

Sie ist unlöslich in Wasser, verblaßt aber darin im Laufe von zwei Stunden, sie ist ferner unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff. Heißes Benzol löst sie schwer, bedeutend besser Eisessig mit orangegelber Farbe. Siedender Alkohol löst sie unter Entfärbung, ebenso Azeton. Sehr leicht und mit roter Farbe löst sie sich in Nitrobenzol und Chloroform, schon in der Kälte in Pyridin und Essigester unter Entfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Salpetersäure ebenso erst beim Erhitzen. In Natronlauge ist der Körper unlöslich.

7·017 mg Substanz gaben 4·051 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}Cl_2O_5$: Cl 14·44%.

Gef.: Cl 14·28%.

Äthyläther des *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrans (C₂₀H₂₁ClO₂).

1 g *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferri-chlorid wird in 50 cm³ absolutem Alkohol zwei Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich der größte Teil des Äthers ab. Aus der Mutterlauge läßt sich eine weitere Menge leicht durch Ausfällen mit Wasser gewinnen. Die Substanz wird mehrmals aus Azeton unter Wasserzusatz umkristallisiert. Sie besteht aus weißen Stäbchen, die nach kurzem Sintern bei 239° klar und ohne Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Äther, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester, Benzol, Nitrobenzol und Pyridin. Erst in der Siedehitze löst sie sich in Ligroin, Alkohol und insbesondere in Eisessig. Auf Wasserzusatz erhält man aus letzterem Lösungsmittel feine Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Salpetersäure erst in der Wärme mit den gleichen Farben.

Die Substanz wurde bei 90° zwölf Stunden im Vakuum getrocknet.

3·980 mg Substanz gaben 11·590 mg CO₂ und 1·780 mg H₂O

3·475 mg „ „ 1·650 mg AgJ.

Ber. für C₂₀H₂₁ClO₂: C 79·70, H 4·85, OC₂H₅ 10·32%.

Gef.: C 79·42, H 5·00, OC₂H₅ 9·11%.

Methyläther des *ms*-(4-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranols ($C_{28}H_{19}ClO_2$).

Der Methyläther wurde in gleicher Weise gewonnen wie der Äthyläther. Die aus Azeton erhaltenen quadratischen bis rechteckigen Platten sind farblos und schmelzen bei 243—245°. Aus Alkohol erhält man kurze, senkrecht abgeschnittene Prismen.

3·955 *mg* Substanz gaben 11·520 *mg* CO_2 und 1·580 *mg* H_2O

3·200 *mg* „ „ 1·505 *mg* AgJ.

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

Gef.: C 79·44, H 4·47, OCH_3 6·21%.
