Die rechnerische Auswertung der *Job*-Kurve nach der besprochenen Methode lieferte als Assoziationskonstante die folgende Zahl:

$$\text{bei pH} = 5{,}4 \text{ und } [X]_t = 3{,}6 \cdot 10^{-3}\text{: } \frac{[FeXBz]}{[H_2Bz] \cdot [FeXOH]} = 1{,}22 \cdot 10^4.$$

Diese scheinbare Konstante muss auch wieder pH-abhängig sein. Nach Formulierung (IV) müsste sie umgekehrt proportional der Wasserstoffionenkonzentration ansteigen. Diese chemische Gleichung ergibt sich aus der Tatsache, dass der Nitrilo-triacetatkomplex des Eisens bei pH = 5 bereits ein Hydroxylion aufgenommen hat und als Hydroxokomplex $FeX(OH)^-$ vorliegt.

Zusammenfassung.

Brenzcatechindisulfosäure liefert mit Ferrisalzen zwei blaue komplexe Partikeln von der Zusammensetzung $Fe[C_6H_2O_2SO_3(SO_3H)]$, $Fe[C_6H_2O_2(SO_3)_2]^-$, ein violettes komplexes Anion $Fe[C_6H_2O_2(SO_3)_2]^{-5}$ und ein rotes komplexes Anion $Fe[C_6H_2O_2(SO_3)_2]_3^{-9}$. Bei Gegenwart von Nitrilo-triacetat bildet sich ein blauviolettes „Mischkomplex"

$$\left[Fe \begin{matrix}[N(CH_2COO)_3] \\ [C_2H_2O_2(SO_3)_2]\end{matrix}\right]^{-4}$$

Die Bildungskonstanten dieser Assoziate wird mit Hilfe potentiometrischer und photometrischer Methoden bestimmt.

Der *Eidg. Volkswirtschafts-Stiftung* danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

62. Über eine einfache Merocyanine aus enolisierbaren 1,3-Diketonen

von **W. Jenny.**

(27. I. 51.)

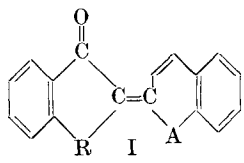
Bekanntlich hat sich, entgegen der alten *Eibner*'schen Ansicht[1]), für Chinophtalon die Konstitution I_A einwandfrei beweisen lassen[2]). Während die Vinylenhomologen solcher Merocyanine besonders durch *R. Wizinger* und seine Schule[3]) schon eine eingehende Bearbeitung erfahren haben, ist die Gruppe der einfachsten Äthylenfarbstoffe, welche direkt mit Chinophtalon vergleichbar sind, bis heute sozusagen

[1]) *A. Eibner & H. Merkel*, B. **37**, 3009 (1904).

[2]) *R. Kuhn & F. Bär*, A. **516**, 155 1935; *Baboo Mehta*, Diss. Bonn 1937); *W. Jenny*, Diss. Zürich 1946; *E. H. Bottke*, Diss. Bonn 1931.

[3]) Vgl. z. B. *E. D. Gern*, Diss. Univ. Zürich 1942; *L. Mamlok*, Diss. Univ. Zürich 1943; *K. Tauss*, Diss. Univ. Zürich 1944; *R. Kern*, Diss. Univ. Zürich 1948.

unbekannt geblieben. Es schien uns von Interesse, den Zusammenhang zwischen optischem Verhalten und den Strukturverhältnissen bei solchen Farbstoffen (allgemeine Konstitution I) etwas näher



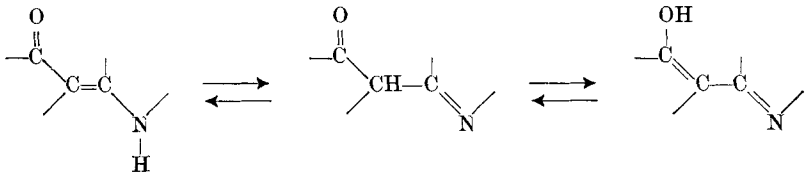
I

I_A : R = >CO, A = >NH

I_B : R = >CO, A = >O

I_C : R = >CO, A = >NCH_3

kennenzulernen. Bei den Stickstoffisologen (A = >NH) müssen die gleichen Konstitutionsfragen wie bei Chinophtalon auftreten. Vor allem wird die Lage des Tautomeriegleichgewichtes



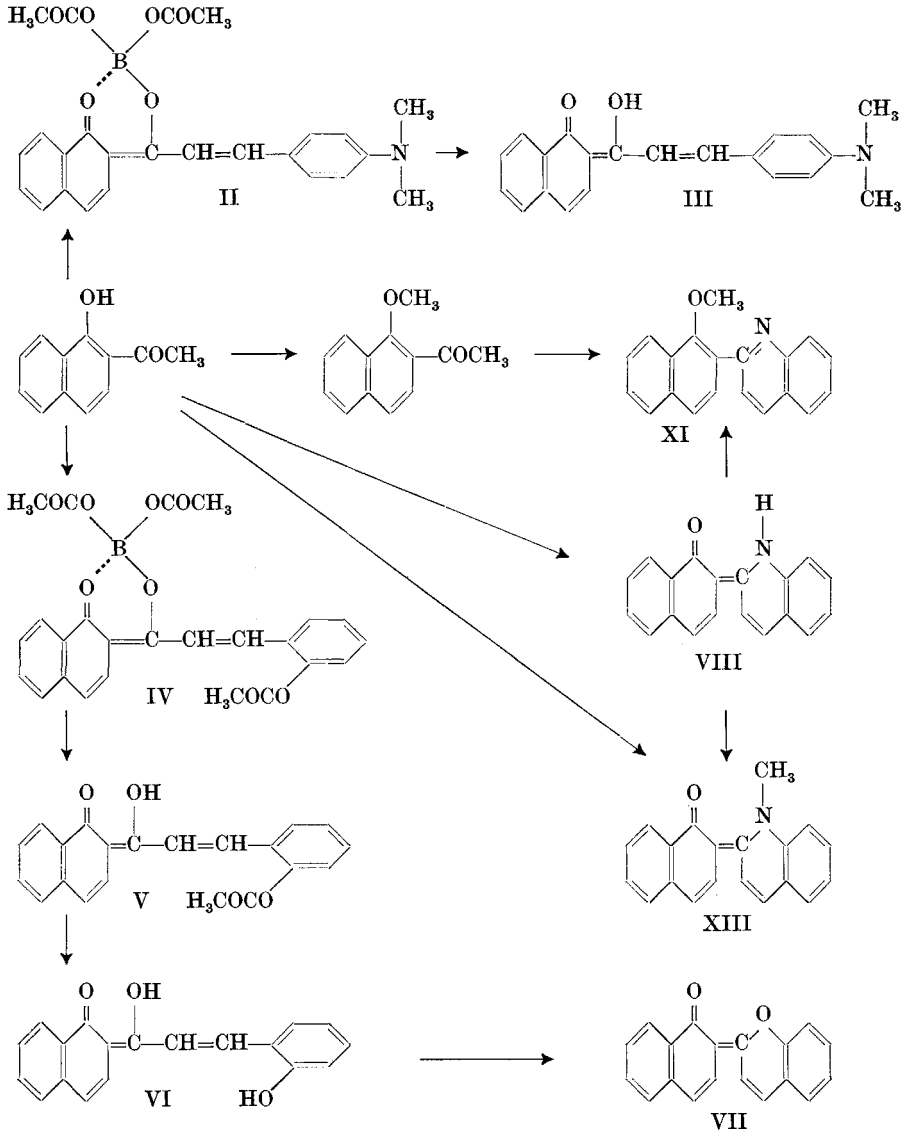
und die Natur des Ringgliedes R einen grossen Einfluss auf das optische Verhalten dieser Farbstoffe haben. In dieser ersten Mitteilung wollen wir über die Synthese einiger Farbstoffe der Naphtalin- und Thionaphtenreihe berichten.

Zur Darstellung des Sauerstoffisologen (I_B) des Chinophtalons ergab sich in einer früheren Arbeit[1]) in der intramolekularen Wasserabspaltung aus 2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-indandion-(1,3) ein gangbarer Weg. Diese Methode liess sich nun auch auf die entsprechenden Naphtalin- und Thionaphtenderivate übertragen. 2-Acetyl-naphtol-(1) kondensiert in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Borpyroacetat sehr leicht mit Aldehyden. Die entstehenden Chalkone fallen oft schon aus der heissen Lösung als schön kristallisierte Borkomplexe aus. Das Reaktionsprodukt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd bildet grosse, metallisch glänzende, violette Kristalle (II). Bei der Umsetzung mit Salicylaldehyd entsteht der rote Borkomplex IV des 2-(2'-Acetoxybenzyliden-aceto)-naphtol-(1). Verkochen mit Alkohol liefert glatt unter Abspaltung des Boracetatrestes die Chalkone III und V. Ein Vergleich des Chalkons III mit dem von *H. Nägeli & J. Tambor*[2]) dargestellten 2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-1-methoxy-naphtalin zeigt einen auffallenden Farbunterschied. Die Verbindung III ist rot, während das Methoxyderivat von *Nägeli & Tambor* gelb ist. Auf Grund dieses verschiedenen optischen Verhaltens müssen wir annehmen, dass unsere Verbindung nicht in der Naphtol- sondern

[1]) *W. Jenny*, loc. cit.

[2]) Helv. **7**, 336 (1924).

in der Enolform III vorliegt. Auf ähnliche Verhältnisse bei 2-Acetyl-3-oxy-naphtalin (gelb) und 2-Acetyl-3-methoxy-naphtalin (farblos) wiesen schon früher *Wilson Baker & G. N. Carruthers*[1]) hin. Durch



Verseifung der Acetoxygruppe mit wässeriger Natronlauge konnte aus der Verbindung V das Dioxychalkon VI dargestellt werden. Dieses bildet nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol orangegelbe

[1]) Soc. **1937**, 479.

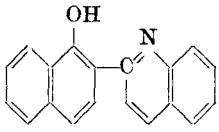
Kriställchen, welche bei 195° schmelzen. *E. Schraufstätter & S. Deutsch*[1]) beschrieben die Darstellung von 2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-naphtol-(1) aus Salicylaldehyd und 2-Aceto-naphtol-(1) in stark natronalkalischer Lösung bei 70°. Wir haben die Verbindung auch nach diesen Angaben aufgebaut und durch Mischprobe Identität mit unserem, aus 2-(2'-Acetoxy-benzyliden-aceto)-naphtol-(1) erhaltenen Produkte festgestellt. Die hier angewandte Methode zur Kondensation von Acetonaphtol mit Salicylaldehyd wird sich wahrscheinlich auch zur Darstellung anderer in alkalischem Medium schwerzugänglicher Oxychalkone und Oxyflavanone eignen. Der Schmelzvorgang des Dioxychalkons VI ist mit einer charakteristischen Verfärbung der Schmelze nach rotviolett verbunden. Vermutlich entsteht dabei unter Wasseraustritt das Benzopyranderivat VII. Es ist uns gelungen, durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf eine absolut alkoholische Lösung des Chalkons VI den Farbstoff VII in kristallinem Zustand zu erhalten. Er kristallisiert zum Teil aus der alkoholischen Lösung in roten Nädelchen als Hydrochlorid aus. Dieses hydrolysiert bei Zugabe von Wasser momentan unter Bildung des violetten Farbstoffes VII. Durch Kristallisation aus sehr wenig Alkohol oder durch Versetzen der Chloroformlösung mit Äther wird er in violetten Nädelchen, welche bei 177° schmelzen, erhalten. Die tiefe Farbe dieses Äthylenfarbstoffes ist bemerkenswert. Er ist gegen Alkalien ausserordentlich empfindlich. Warme verdünnte Natronlauge oder Sodalösung spalten ihn unter Entstehung einer gelben Lösung auf. Diese Aufspaltung gelingt sogar durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die alkoholische Lösung. Während der Farbstoff auch bei längerem Erwärmen in Eisessig unverändert bleibt, wird er nach Zufügen von wenig Perhydrol nach kurzem Erwärmen vollständig zersetzt. Die gleichen Verhältnisse zeigen sich auch in Methylalkohol, dem etwas Perhydrol zugesetzt wurde. Bei allen diesen Spaltungsversuchen konnten aus den Lösungen grössere Mengen 2-Aceto-naphtol-(1) isoliert werden (Mischprobe).

Die Darstellung des entsprechenden Stickstoffisologen VIII bot keine Schwierigkeiten. Der Körper entsteht sowohl beim Erhitzen von o-Amino-benzaldehyd und 2-Aceto-naphtol-(1) in wässerig-alkoholischer Natronlauge als auch in Piperidin auf dem Dampfbad. Die Verbindung scheint schon von *Jnanendra Nath Rây* u. a.[2]) durch Reduktion von 2-(2'-Nitrobenzyliden-aceto-)naphtol-(1) mit Stannochlorid dargestellt worden zu sein. Die indischen Forscher bauten diese Substanz im Hinblick auf eine eventuelle Wirksamkeit gegen Malaria auf, und beschrieben sie nicht näher. Aus viel Alkohol umkristallisiert erhält man gelborangefarbene Nadeln, welche bei 166°

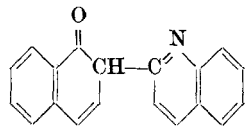
[1]) B. **81**, 497 (1948).

[2]) *Jnanendra Nath Rây, Gurcharan Singh Ahluwalih & Bacheshar Das Kochbar*, J. pr. [N. F.] **136**, 117 (1933).

schmelzen. *J. N. Rây* u. a. geben einen Schmelzpunkt von 150° an. Wir haben diese grosse Differenz in den Schmelzpunkten noch nicht aufklären können. Der Farbstoff bildet sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren intensiv gelbe Salze, was mit der Konstitutionsformel VIII recht gut vereinbar ist. Nachdem nun aber gefunden wurde, dass das Sauerstoffisologe VII violett ist, kann dem gelborangefarbenen Stickstoffisologen unmöglich die Konstitution VIII zukommen.

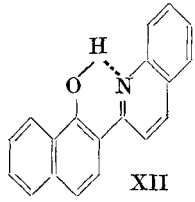


IX



X

Auch die tautomere Formel IX, welche von *J. N. Rây* u. a. angenommen wurde, ist unwahrscheinlich, da das Methoxyderivat XI, welches wir aus 1-Methoxy-2-acetyl-naphtalin und o-Aminobenzaldehyd aufbauten, praktisch farblos ist. Aus absolutem Alkohol erhält man XI in schwach gelblichen, fast farblosen Kristallen, welche bei 110° schmelzen[1]). Ebenso müsste nach unseren heutigen Erkenntnissen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe eine Verbindung mit der Konstitution X farblos sein. Wir möchten für das Stickstoffisologe die Konstitution XII mit einer Wasserstoffbrücke vorschlagen[2]).



XII

Ausser der Farbe sprechen für diese Struktur die Schwerlöslichkeit in Alkohol und der relativ tiefe Schmelzpunkt. (Das N-Methylderivat XIII schmilzt über 230°.) Die Methylierung der Verbindung VIII mit Dimethylsulfat lieferte neben dem Ausgangsmaterial zwei Substanzen, welche sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol trennen liessen. Die in kaltem Alkohol schwerer lösliche Verbindung kristallisierte nach wiederholtem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in fast farblosen Kriställchen. Sie schmilzt bei 108° und liess sich als 2-[1′-Methoxy-naphtyl-(2′)]-chinolin identi-

[1]) *J. N. Rây* u. a., loc. cit., stellten diese Verbindung durch Reduktion des entsprechenden Nitrochalkons dar. Sie geben einen Schmelzpunkt von 105° an.

[2]) Chelatringbildungen bei in 2-Stellung substituierten 1-Naphtolen wurden wiederholt beobachtet. Es sei in diesem Zusammenhange auf folgende Arbeiten verwiesen: *R. Manzoni-Ansidei*, Boll. sci. Fac. Chim. ind., Bologna, **18**, 23 (1940), *Gabino Iglesias*, An. Soc. españ. Fisica Quim. **33**, 119 (1935), *G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks & U. Liddel*, Am. Soc. **58**, 548 (1936).

fizieren (Mischprobe). Die in kaltem Alkohol leicht lösliche Verbindung erhielt man als dunkelviolettes amorphes Pulver. Wir vermuten, dass es sich hier um nicht ganz reines N-Methylderivat XIII handelt.

Frühere, nicht veröffentlichte Versuche zeigten, dass N-Methylchinophtalon (I_C) bequem durch Kondensation von 2-Acetyl-indandion-(1,3) mit 2-Methylamino-benzaldehyd in Piperidin dargestellt werden kann. Die Verbindung XIII liess sich nun ganz analog aus 2-Aceto-naphtol-(1) und 2-Methylamino-benzaldehyd gewinnen. Sie kristallisiert schon aus der warmen Piperidinlösung in prachtvollen, grünglänzenden Kristallblättern, welche über 230° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösungen in Benzol und Pyridin sind tiefblau. Mit Säuren bilden sich gelbe Salze. Auf Grund der tiefen Farbe dieser Verbindung muss für den unmethylierten Farbstoff die Struktur VIII endgültig ausgeschlossen werden.

Wir haben die Absorptionsspektren der Verbindungen VII, XI, XII und XIII im Bereiche von 240 mμ bis 1300 mμ aufgenommen (vgl. Fig. 1). Während die Farbstoffe VII und XIII zwischen 200 und 800 mμ drei ausgeprägte Absorptionsgebiete zeigen, erscheint die langwellige Bande bei dem Stickstoffisologen XII nur noch als starke Inflexion. Bei dem Methoxyderivat XI kann diese Bande kaum noch wahrgenommen werden. Einen schlüssigen Beweis für das Vorhandensein oder Fehlen einer Wasserstoffbrücke in der Verbindung XII wird aber erst die Untersuchung der Absorption im Ultrarot ergeben.

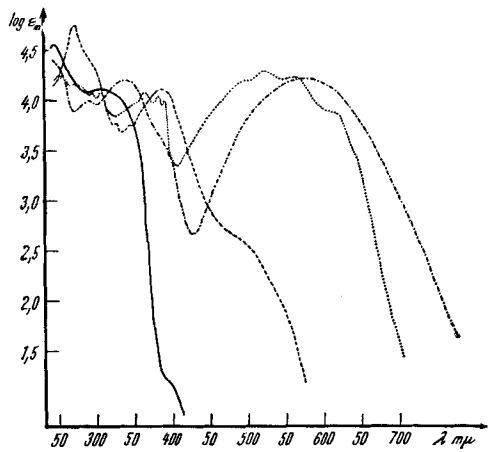


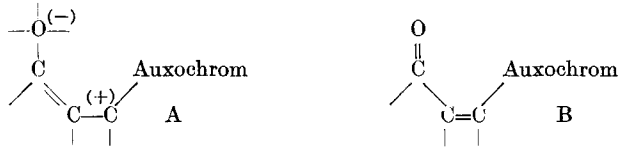
Fig. 1.

.....: VII ———: XI ·····: XII —·—·—·—: XIII

Bei nicht salzartigen Merocyaninen wurde wiederholt beobachtet, dass die Körper mit 0-Ringschluss merklich tieferfarbig sind als diejenigen mit $N(CH_3)$-Ringschluss[1]). Dieser Effekt wurde dahin gedeu-

[1]) Vgl. z. B. *K. Tauss*, loc. cit.

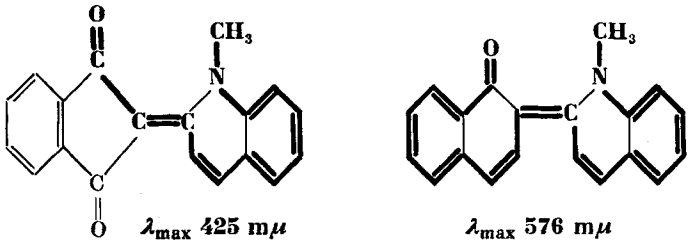
tet, dass die Verteilung der Elektronendichte dem intramolekular-ionoiden Zustand A näher liegt als dem unpolaren Äthylenzustand B.



Bei unseren Farbstoffen kann man nun gerade das Gegenteil beobachten. Der Körper mit $N(CH_3)$-Ringschluss (XIII) absorbiert merklich langwelliger (ca 50 mμ) als derjenige mit O-Ringschluss (VII). Die Konstitution liegt dem unpolaren Äthylenzustand B näher. Es liegen also ähnliche Strukturverhältnisse wie bei den von *B. Cyriax*[1]) dargestellten Äthylenazofarbstoffen vor.

Bei den salzartigen Säureadditionsprodukten (vgl. Tabelle) sind die Verbindungen mit O-Ringschluss tieferfarbig als diejenigen mit $N(CH_3)$-Ringschluss. Die tieferfarbigen Salze sind hydrolysenunbeständiger. Diese Effekte beruhen auf der Inversion der Auxochrome und wurden wiederholt beobachtet[2]).

Interessant ist der Vergleich von N-Methyl-chinophtalon (I_C) mit unserer Verbindung XIII. Der Farbstoff XIII unterscheidet sich von N-Methyl-chinophtalon (I_C) nur durch den Ersatz einer >CO-Gruppe durch eine Äthylenbrücke. Der Körper mit der Äthylenbrücke absorbiert bei wesentlich längeren Wellen. Die Differenz beträgt etwa 150 mμ. Diese überraschende Farbvertiefung wird verständlicher, wenn man bedenkt, dass sich bei der Verbindung XIII die Zahl der möglichen Grenzstrukturen bedeutend erhöht hat[3]).

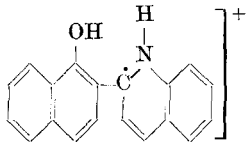
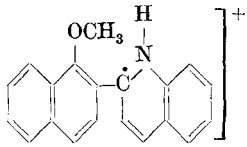
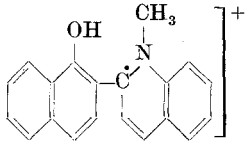
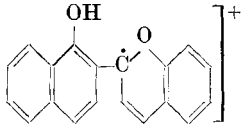
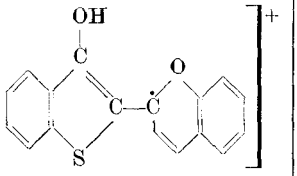
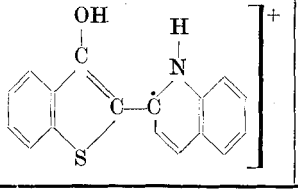


Der längste mögliche Weg für eine mesomere Elektronenverschiebung zwischen der auxochromen Gruppe >$N(CH_3)$ und der chromophoren Gruppe >CO führt bei N-Methyl-chinophtalon über die dick eingezeichneten 5 konjugierten Doppelbindungen. Bei der Verbindung XIII erhöht sich die Zahl dieser Doppelbindungen auf 9.

[1]) Diss. Bonn 1936.

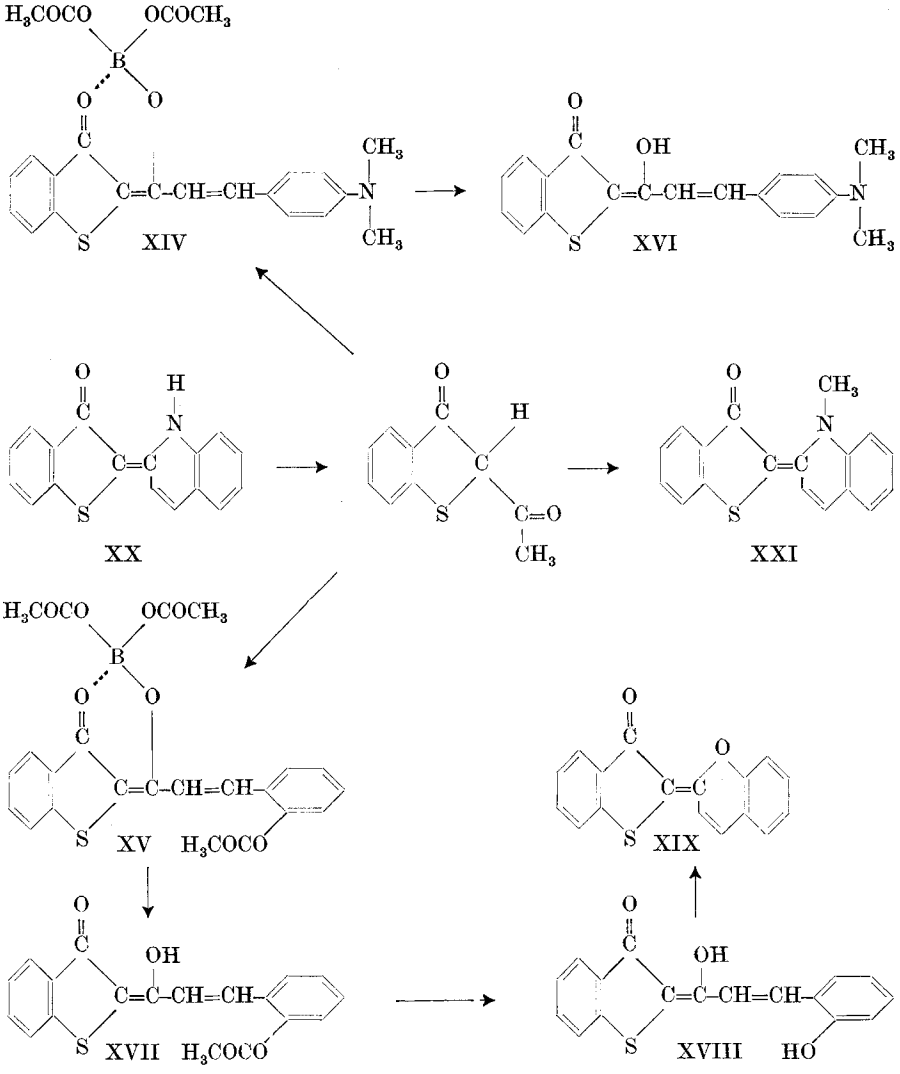
[2]) *R. Wizinger*, J. pr. [N. F.], **157**, 153—154 (1941).

[3]) Zur Frage des Zusammenhanges zwischen der Zahl der möglichen Grenzformeln und der Lichtabsorption siehe *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

Farbsalzkation	Farbe der Lösung in konz. Salzsäure	Farbe der Pseudobase in $CHCl_3$	Hydrolysenbeständigkeit des Farbsalzes
	gelb	orange	beständig in verd. Säure
	gelb	farblos	beständig in verd. Säure
	gelb	blauviolett	beständig in verd. Säure
	rot	violett	hydrolysiert in verd. Säure
	rot	rotorange	hydrolysiert in verd. Säure
	gelb	rot	beständig in verd. Säure

Die Thionaphtenfarbstoffe wurden nach den gleichen Methoden wie die Naphtalinabkömmlinge aufgebaut. 2-Acetyl-3-oxy-thionaphten kondensiert mit Aldehyden in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyroboracetat unter Bildung der zum Teil tieffarbigen Borkomplexe der entsprechenden Chalkone. Der Borkomplex des 2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-3-oxy-thionaphtens kristallisiert in

violetten, metallisch glänzenden Kristallen (XIV). Die Umsetzung mit Salicylaldehyd liefert den in roten Kristallen kristallisierenden Borkomplex XV. Beim Verkochen in 96prozentigem Alkohol entstehen die Chalkone XVI und XVII.



Die Verbindung XVI bildet aus Alkohol umkristallisiert rote Kristalle mit bläulichem Oberflächenglanz (Smp. 182,5°). Das Chalkon XVII kristallisiert aus Alkohol in orangefarbenen, flachen Nadeln, welche bei 129° schmelzen. Durch Verseifung mit verdünnter Natronlauge erhielten wir aus XVII das Dioxychalkon XVIII. Dieses kristallisiert aus Chlorbenzol in orangegelben, kleinen Nädelchen. Wie

das Chalkon VI kann auch dieser Körper durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff in ein Benzopyranderivat XIX übergeführt werden. Dieser Farbstoff kristallisiert aus Dioxan in roten Nadeln, welche bei 222° schmelzen. Das Stickstoffisologe XX[1]) konnte durch Kondensation von 2-Acetyl-3-oxy-thionaphten mit o-Aminobenzaldehyd in alkoholischer Natronlauge dargestellt werden. Es kristallisiert aus Eisessig oder viel Alkohol in roten Nädelchen, welche bei 186—186,5° schmelzen. Wir finden also in der Thionaphtenreihe nicht den überraschenden Farbunterschied zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffisologen. Die aufgenommenen Absorptionsspektren[2]) (vgl. Fig. 2) zeigen, wie in der Naphtalinreihe, drei ausgeprägte Absorptionsgebiete. Auffallend ist die starke Intensitätsabnahme der langwelligen Bande des Stickstoffisologen. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen deutet auch hier darauf hin, dass die Verteilung der Elektronendichte dem unpolaren Äthylenzustand näher liegt. Die Farbe der Säureaddukte ist aus obiger Tabelle ersichtlich. Das tieffarbige Benzopyryliumsalz ist nicht hydrolysenbeständig.

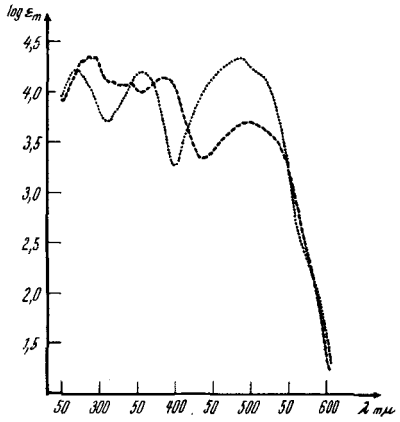


Fig. 2.
.....: XIX --------: XX

Das N-Methylderivat XXI konnte noch nicht in analysenreinem Zustand isoliert werden. Wie vorläufige Versuche gezeigt haben, absorbiert es erwartungsgemäss bei längeren Wellen als das Sauerstoffisologe XIX.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *R. Wizinger* für anregende Diskussionen bestens danken.

[1]) Wahrscheinlich zu dem gleichen Körper gelangten *A. W. H. Barton & E. W. McClelland* durch Kondensation von Phenylsulfonyl-benzisothiazolon mit Chinaldin (Soc. **1947**, 1577).

[2]) Alle Spektren wurden in Chloroform (gereinigt nach *A. Hantzsch & O. K. Hofmann*, B. **44**, 1777 (1911)) aufgenommen.

Experimenteller Teil[1]).

Borkomplex von 2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-1-oxynaphtalin (II). 5,6 g 2-Aceto-naphtol-(1)[2]) und 4,5 g 4-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in 50 cm³ heissem Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung gab man eine Borpyroacetatlösung aus 5,7 g Borsäure und 30 cm³ Essigsäureanhydrid. Bei der Zugabe des Pyroacetats schlug die Farbe der Lösung sofort nach tiefviolett um. Hierauf wurde eine Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Der Borkomplex fiel schon aus der heissen Lösung in prachtvollen, violetten Kristallen aus. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und gut mit trokkenem Äther gewaschen. Ausbeute: 11,25 g. Violette Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Die Verbindung ist hygroskopisch.

2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-1-oxynaphtalin (III). 6,7 g Borkomplex II wurden 15 Minuten in 200 cm³ Alkohol (96-proz.) verkocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, gut mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Rote Kristalle mit bläulichem Oberflächenglanz. Die Verbindung kann aus Benzol, Chlorbenzol oder Eisessig umkristallisiert werden. Smp. 170°. Löst sich in alkoholischer Natronlauge orangefarben.

Zur Analyse wurde 12 Stunden bei 100° und 15 mm getrocknet.

5,402 mg Subst. gaben 15,72 mg CO_2 und 2,99 mg H_2O
7,280 mg Subst. gaben 0,281 cm³ N_2 (20°, 745 mm)
$C_{21}H_{19}O_2N$ Ber. C 79,47 H 6,03 N 4,41%
Gef. „ 79,12 „ 6,17 „ 4,41%

Borkomplex von 2-(2'-Acetoxy-benzyliden-aceto)-1-oxynaphtalin (IV). 56,0 g 2-Aceto-naphtol-(1) und 38,0 g Salicylaldehyd wurden in 450 cm³ Essigsäureanhydrid warm gelöst. Zu dieser Lösung gab man eine Borpyroacetatlösung aus 57,0 g Borsäure und 300 cm³ Essigsäureanhydrid. Hierauf wurde 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Der durch Absaugen isolierte und mit trockenem Äther gewaschene Borkomplex wog 91,2 g. Rotes, chloroformlösliches Kristallpulver.

2-(2'-Acetoxy-benzyliden-aceto)-1-oxynaphtalin (V). 9,2 g Borkomplex IV wurden 15 Minuten in 100 cm³ Alkohol (95-proz.) am Rückfluss gekocht. Die neue Verbindung fiel schon in der Siedehitze aus. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 6,0 g. Gelborangefarbene Nädelchen; zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol, Smp. 140°. Löst sich in wässeriger Natronlauge mit orangegelber Farbe.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,113 mg Subst. gaben 11,44 mg CO_2 und 1,83 mg H_2O
$C_{21}H_{16}O_4$ (332,34) Ber. C 75,89 H 4,85% Gef. C 75,91 H 4,92%

2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-1-oxynaphtalin (VI)[3]). 4,5 g V wurden in 80 cm³ n. NaOH anderthalb Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, kalt mit verdünnter Salzsäure angesäuert, gut verrührt, abgesaugt, neutralgewaschen und bei 80—90° im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,46 g gelbes Pulver. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol (96-proz.) oder Toluol erhält man gelbe Nädelchen, welche bei 195° schmelzen. Die gelbe Lösung in Eisessig oder Nitrobenzol wird bei längerem Kochen rot.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,927 mg Subst. gaben 14,16 mg CO_2 und 2,22 mg H_2O
$C_{19}H_{14}O_3$ (290) Ber. C 78,62 H 4,82% Gef. C 78,41 H 5,04%

---

[1]) Alle Schmelzpunkte wurden auf der *Kofler*-Heizbank (Modell *Reichert*, Wien) bestimmt.

[2]) Dargestellt nach *O. N. Witt & O. Braun*, B. **47**, 3219 (1914).

[3]) Vgl. auch *E. Schraufstätter & S. Deutsch*, B. **81**, 497 (1948).

Intramolekulare Wasserabspaltung aus 2-(2'-Oxybenzyliden-aceto)-1-oxy-naphtalin (VII). 23,2 g VI wurden in 400 cm³ absolutem Alkohol verteilt. Diese Suspension sättigte man, zuletzt noch unter Kühlung mit Eis, mit trockenem Chlorwasserstoff. Nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die rote Lösung unter Rühren langsam mit 2500 cm³ Wasser versetzt, 10 Minuten nachgerührt, abgesaugt, neutralgewaschen und im Vakuum bei 60—70° getrocknet. Ausbeute: 22,6 g grauviolettes, kristallines Pulver. Zur Reinigung kann aus sehr wenig Alkohol umkristallisiert werden. Durch Fällen der violetten Chloroformlösung mit Äther erhält man den Farbstoff in rotvioletten Nädelchen. Smp. 176—177°.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

5,742 mg Subst. gaben 17,62 mg CO_2 und 2,31 mg H_2O

$C_{19}H_{12}O_2$ (272) Ber. C 83,80 H 4,44% Gef. C 83,83 H 4,50%

Spaltung mit Perhydrol. 1,5 g der Verbindung VII wurden mit 30 cm³ Eisessig und 5,0 cm³ Wasserstoffsuperoxyd (30-proz.) 15 Minuten auf dem Dampfbad erhitzt und dann eine Stunde stehengelassen. Die Farbe der Lösung schlug von violett nach gelb um. Nachdem die Lösung mit 200 cm³ Wasser versetzt wurde, filtrierte man von den ausgefallenen, gelblichen Kriställchen ab, wusch gut mit Wasser und trocknete im Vakuum bei 40—50°. Rohausbeute: 0,9 g (Smp. 96,5—97,5°). Durch Kristallisation aus Alkohol (96-proz.), unter Zusatz von Tierkohle, kann der Smp. auf 99—100° erhöht werden (flache, gelbliche Nadeln). Der Mischschmelzpunkt mit 2-Aceto-naphtol-(1) zeigt keine Depression. Das gleiche Resultat erhält man bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Verbindung VII in Methylalkohol. Hier braucht es aber zur Entfärbung der Lösung etwas mehr Zeit.

Einwirkung von Alkalien. 5,0 g der Verbindung VII wurden in 50 cm³ Alkohol (96-proz.) auf dem Dampfbad gelöst. Bei 60—70° versetzte man mit 20 cm³ Ammoniak (25-proz.). Die violette Farbe der Lösung schlug sofort nach orangegelb um. Nun wurde auf 0—5° abgekühlt, vom entstandenen Kristallbrei abgesaugt, mit etwas eiskaltem Alkohol gewaschen und bei 40—50° getrocknet. Rohausbeute: 2,63 g gelbliche, flache Nadeln (Smp. 98—99°). Das Reaktionsprodukt konnte durch Mischschmelzpunkt als 2-Aceto-naphtol-(1) identifiziert werden.

Zu dem gleichen Resultat führt die Einwirkung von Natronlauge oder Sodalösung.

2-Aceto-naphtol-(1) und o-Amino-benzaldehyd (VIII). a) 12,1 g o-Aminobenzaldehyd und 18,0 g 2-Aceto-naphtol-(1) wurden in 200 cm³ Alkohol (96-proz.) gelöst und nach Versetzen mit 40 cm³ Natronlauge (30-proz.) eine Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Nach achtstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in viel Wasser gegossen, abgesaugt und mit Wasser neutralgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50—60° erhielt man 19,28 g rotgelbes Pulver. Dieses wurde dreimal aus der hundertfachen Menge Alkohol (96-proz.) umkristallisiert. Orangefarbene Nadeln, welche bei 165—166° schmelzen.

b) 2,5 g o-Amino-benzaldehyd und 3,7 g 2-Aceto-naphtol-(1) wurden in 4 cm³ Piperidin drei Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der entstandene Kristallbrei abgesaugt und mit kochendem Alkohol von unverändertem Acetonaphtol befreit. Der zurückbleibende, orangefarbene Niederschlag lieferte aus Eisessig orangegelbe Nädelchen, welche bei 165—166° schmolzen. Die Mischprobe mit dem nach a) dargestellten Präparat zeigt keine Depression.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

5,011 mg Subst. gaben 15,50 mg CO_2 und 2,24 mg H_2O

6,480 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N_2 (21°, 741 mm)

15,060 mg Subst. verbrauchten bei einer Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher* 6,72 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$.

$C_{19}H_{13}ON$ Ber. C 84,11 H 4,83 N 5,16 O 5,90%
(271,30) Gef. „ 84,41 „ 5,00 „ 5,12 „ 5,95%

Der Farbstoff bildet mit Säuren intensiv gelbe Salze, welche bei zu starkem Verdünnen wieder hydrolysieren. Das Hydrochlorid kristallisiert in langen, gelben Nadeln.

Bei Zusatz von Natronlauge zu der orangefarbenen, heissen alkoholischen Lösung schlägt die Farbe nach gelb um. Bei kurzem Kochen der alkalischen Lösung kann keine Veränderung festgestellt werden. Beim Ausfällen mit Wasser erhält man wieder den ursprünglichen Farbstoff zurück (Mischprobe).

Methylierung der Verbindung VIII. 5,4 g der Verbindung VIII wurden in 130 cm³ Äthylalkohol (96-proz.) und 15 cm³ 2-n. NaOH warm gelöst. Diese Lösung methylierte man, unter Einhaltung der alkalischen Reaktion, während einer halben Stunde bei ca. 40°. Dann wurde unter Rühren mit 500 cm³ Wasser versetzt und mit 300 cm³ Chloroform ausgezogen. Diese violette Chloroformlösung destillierte man auf dem Dampfbad möglichst vollständig ab. Der in Eis gekühlte Rückstand wurde mit 30 cm³ kaltem Alkohol (96-proz.) behandelt und abgesaugt. Der zurückbleibende, kristalline, orangefarbene Niederschlag (0,8 g) konnte durch Mischschmelzpunkt als Ausgangsmaterial (VIII) identifiziert werden. Beim Versetzen des alkoholischen Filtrates mit Wasser fiel ein amorpher, dunkler Körper aus. Es wurde darum wieder mit Chloroform ausgezogen, die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet, abdestilliert und auf 0° abgekühlt. Den entstandenen Kristallbrei sog man, nach abermaligem Behandeln mit wenig eiskaltem Alkohol, ab. Der mit kaltem Alkohol gut gewaschene, graue Rückstand (1,65 g) konnte nach wiederholtem Umkristallisieren aus 96-proz. Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) durch Mischschmelzpunkt als 2-[1′-Methoxy-naphtyl-(2′)]-chinolin (XI) identifiziert werden. Durch Wiederholung obiger Operationen konnten noch weitere Mengen der Verbindung XI isoliert werden. Zuletzt blieb als dritte Substanz ein in Alkohol leichtlösliches, violettes Pulver zurück Die Lösungsfarben in verschiedenen Lösungsmitteln machen es sehr wahrscheinlich, dass es sich um nicht ganz reine Verbindung XIII handelt.

2-[1′-Methoxy-naphtyl-(2′)]-chinolin (XI). 4,0 g 1-Methoxy-2-acetyl-naphtalin[1]), 3,0 g o-Amino-benzaldehyd, 50,0 cm³ abs. Alkohol und 10,0 cm³ Natronlauge (30-proz.) wurden eine Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser versetzt und abgesaugt. Vom Rückstand trennte man etwas harzige Verunreinigungen ab. Das zurückbleibende gelbe Pulver wurde wiederholt aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Blassgelbe, fast farblose Kristalle. Smp. 110°.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

4,403 mg Subst. gaben 13,56 mg CO_2 und 2,11 mg H_2O
7,300 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N_2 (22°, 739 mm)

$C_{20}H_{15}ON$	Ber.	C 84,18	H 5,30	N 4,91%
(285,33)	Gef.	„ 84,03	„ 5,36	„ 4,79%

N-Methyl-chinophtalon (I_c). 3,7 g 2-Acetyl-indandion-(1,3)[2]) und 2,7 g 2-Methylamino-benzaldehyd[3]) wurden mit 4,0 cm³ Piperidin versetzt. Dabei erhitzte sich die Mischung sehr stark. Nach 5stündigem Erhitzen auf dem Dampfbad wurde noch 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Aus der Schmelze schieden sich schon in der Hitze orangegelbe Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und gut mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute: 1,65 g. Es handelt sich hier schon um sehr reines N-Methyl-chinophtalon (Smp. 253°). Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Methylalkohol erhielt man lange, gelbe Nadeln. Smp. 253—254°. In konzentrierter Schwefelsäure kirschrot löslich.

Zur Analyse wurde zwei Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,460 mg Subst. gaben 12,95 mg CO_2 und 1,89 mg H_2O
6,270 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N_2 (22°, 744 mm)

$C_{19}H_{13}O_2N$	Ber.	C 79,44	H 4,56	N 4,87%
(287,30)	Gef.	„ 79,25	„ 4,74	„ 5,00%

2-Aceto-naphtol-(1) und 2-Methylamino-benzaldehyd (XIII). 2,0 g 2-Methylamino-benzaldehyd und 2,8 g 2-Aceto-naphtol-(1) wurden in 4,0 cm³ Piperidin 8 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung

[1]) Nach *I. M. Heilbron, D. H. Hey & A. Lowe*, Soc. **1934**, 1314, dargestellt.
[2]) Nach *A. Hantzsch*, A. **392**, 308 (1912), dargestellt.
[3]) Nach *E. Bamberger*, B. **37**, 979 (1904), durch Methylierung von Anthranil dargestellt.

tiefviolett. Nach 3½tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die ausgeschiedenen Kristalle durch Absaugen möglichst gut vom Piperidin getrennt. Dann wurde vorsichtig mit Alkohol (96-proz.) nachgewaschen, bis das Filtrat piperidinfrei ablief. Ausbeute 1,1 g. Unregelmässige, dunkle Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Schmilzt oberhalb 230°.

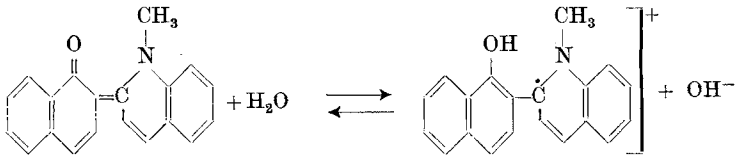
Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,947 mg Subst. gaben 15,24 mg CO_2 und 2,36 mg H_2O
6,300 mg Subst. gaben 0,261 cm³ N_2 (22°, 746 mm)

$C_{20}H_{15}ON$	Ber. C 84,18	H 5,30	N 4,91%
(285,32)	Gef. „ 84,07	„ 5,34	„ 4,71%

Die Verbindung löst sich in Eisessig gelborange, in Alkohol rotviolett, in Chloroform blauviolett und in Benzol und Pyridin blau. Die violette alkoholische Lösung schlägt beim Verdünnen mit Wasser nach rot um. Dabei scheiden sich kleine, metallisch glänzende Spiesschen ab. In Petroläther ist die Verbindung unlöslich. Beim Versetzen der Chloroformlösung mit viel Petroläther scheiden sich metallisch glänzende Kriställchen ab. Diese zeigen aber einen 7—8° tieferen Schmelzpunkt als die ursprüngliche Substanz. Das Spektrum bleibt hingegen praktisch unverändert. Die Lösungen des Farbstoffes sind sehr lichtempfindlich.

Wird die violette alkoholische Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, so schlägt die Farbe nach gelb um. Zusatz von Natronlauge ergibt wieder die ursprüngliche, violette Lösung. Die Lösungen des Hydrochlorids und des Acetats hydrolisieren auch beim Verdünnen mit beträchlichen Mengen Wasser nicht. Der Farbstoff scheint also bemerkenswerte basische Eigenschaften zu besitzen. Unter bestimmten Bedingungen kann man sogar, als Einwirkungsprodukt von Wasser, die Bildung eines ionisierten, gelben Hydroxyds beobachten.



Das ist z. B. der Fall beim Zufügen von Wasser zu der violetten Dioxanlösung. Dabei schlägt die Farbe nach gelb um. Versetzt man nun mit Chloroform und schüttelt gut durch, so erhält man ein, obigem Gleichgewicht entsprechendes, zweiphasiges System mit einer violetten und einer gelben Schicht.

Die Farben der Lösungen des Farbstoffes sind zum Teil sehr stark temperaturabhängig. So ist z. B. eine kalte Dioxanlösung rotviolett, während die heisse Lösung blau erscheint.

Borkomplex des 2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphtens (XIV). Aus 1,0 g Borsäure und 20 cm³ Essigsäureanhydrid wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Dampfbad eine Borpyroacetatlösung dargestellt. Hierauf wurden zu der warmen Lösung 1,1 g 2-Acetyl-3-oxythionaphten[1]) und 0,9 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd zugefügt. Die tiefviolette Lösung erhitzte man noch zwei Stunden bei 90—95°. Nun wurde in Eis abgekühlt, abgesaugt und mit trockenem Äther gut gewaschen. Metallisch glänzende Kriställchen. Ausbeute: 2,0 g. Der Komplex konnte durch Versetzen seiner Chloroformlösung mit Äther wieder kristallin gefällt werden. Er löst sich in Alkohol mit violetter Farbe. Zersetzt sich oberhalb 211°.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet. Es wurden bei der Verbrennung über Vanadinsalz etwas zu tiefe Kohlenstoffwerte erhalten.

5,651 mg Subst. gaben 12,49 mg CO_2 und 2,57 mg H_2O
5,130 mg Subst. gaben 0,131 cm³ N_2 (21°, 740 mm)

$C_{23}H_{22}O_6NSB$	Ber. C 61,21	H 4,91	N 3,10%
(451,29)	Gef. „ 60,32	„ 5,09	„ 2,89%

[1]) Nach *Krollpfeiffer & Schneider*, B. **61**, 1284 (1928), dargestellt.

2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphten (XVI). 1,0 g Borkomplex XIV wurde in 45 cm³ Alkohol (96-proz.) einige Minuten verkocht. Dabei schlug die anfangs violette Farbe der Lösung langsam nach orangerot um. Nach dem Abkühlen in Eis wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Rote Kriställchen mit blauem Oberflächenglanz. Ausbeute: 0,65 g. Lässt sich gut aus Alkohol umkristallisieren. Smp. 182,5°. Löst sich in Laugen orangefarben. Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,240 mg Subst. gaben 11,01 mg CO_2 und 2,00 mg H_2O
4,930 mg Subst. gaben 0,190 cm³ N_2 (26°, 743 mm)

$C_{19}H_{17}O_2NS$	Ber.	C 70,6	H 5,26	N 4,33	S 9,9 %
(323)	Gef.	„ 70,86	„ 5,28	„ 4,30	„ 9,80%

Borkomplex des 2-(2'-Acetoxy-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphtens (XV). 4,0 g 2-Acetyl-3-oxythionaphten und 2,6 g Salicylaldehyd wurden in 30 cm³ Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf dem Dampfbad gelöst. Zu dieser warmen Lösung liess man eine Borpyroacetatlösung aus 4,0 g Borsäure und 25 cm³ Essigsäureanhydrid zufliessen. Nach 5stündigem Erhitzen bei 90—95° wurde abgekühlt, mit 800 cm³ absolutem Äther versetzt und 12 Stunden im Eisbad stehengelassen. Beim Absaugen erhielt man 5,0 g Borkomplex als rotes Kristallpulver. Er wurde durch Lösen in Chloroform und Fällen mit absolutem Äther gereingt. Smp. 198—199,5° (u. Z.).

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet. Verbrannt wurde über Dichromat.

4,258 mg Subst. gaben 9,25 mg CO_2 und 1,69 mg H_2O

$C_{23}H_{19}O_8SB$	Ber.	C 59,24	H 4,11	S 6,88%
(466,28)	Gef.	„ 59,34	„ 4,44	„ 6,78%

2-(2'-Acetoxy-benzyliden-aceto)-3-oxy-thionaphten (XVII). 4,45 g Borkomplex XV wurden in 100 cm³ Alkohol (85-proz.) 10 Minuten verkocht. Die orangerote Farbe der Lösung schlug dabei langsam nach gelb um. Hierauf wurde in Eis abgekühlt, abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und bei 70—80° getrocknet. Ausbeute: 2,93 g. Kann gut aus Alkohol umkristallisiert werden. Orangefarbene, flache Nadeln. Smp. 129°[1]).

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

4,315 mg Subst. gaben 10,67 mg CO_2 und 1,66 mg H_2O

$C_{19}H_{14}O_4S$ (338)	Ber.	C 67,45	H 4,14%	Gef.	C 67,48 H 4,30%

2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphten (XVIII). 7,0 g der Verbindung XVII wurden in 420 cm³ n. NaOH 5 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Salzsäure kongosauer gestellt, gut verrührt, abgesaugt und neutralgewaschen. Das getrocknete, goldgelbe Pulver wog 0,76 g. Aus Chlorbenzol orangegelbe, kleine Nädelchen. Smp. 220°[2]).

6,039 mg Subst. gaben 15,25 mg CO_2 und 2,19 mg H_2O

$C_{17}H_{12}O_3S$	Ber.	C 68,9	H 4,08	S 10,82%
(296)	Gef.	„ 68,92	„ 4,06	„ 10,62%

Intramolekulare Wasserabspaltung aus 2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphten (XIX). a) 500 mg der Verbindung XVIII wurden in einem Ölbad 30 Minuten bei 210—215° erhitzt. Beim Erkalten entstand eine dunkelrote, harte Schmelze. Diese wurde mit etwas verdünnter Natronlauge möglichst fein zerrieben, abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge und Wasser heiss gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 300 mg rotes Pulver. Dieses wurde wiederholt aus wenig Dioxan umkristallisiert. Smp. 222°. Rote Nädelchen.

[1]) Die Substanz schmilzt auf der Heizbank für sehr kurze Zeit zwischen 120 und 129°, wird dann aber wieder fest.

[2]) Wird die Verbindung eine Minute auf der Heizbank belassen, so sinkt der Schmelzpunkt bis ca. 213°.

b) 5,3 g der Verbindung XVIII wurden in 90 cm³ absolutem Methylalkohol suspendiert und ohne Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung erhitzte sich bis zum Sieden. Nach 3 Stunden wurde die HCl-Zufuhr unterbrochen und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Ausscheidung eines kristallinen, roten Körpers wurde durch Zufügen von viel Wasser vermehrt. Das nach dem Absaugen erhaltene rote Pulver wurde in Chloroform aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung ergab beim Einengen einen kristallinen, roten Niederschlag, welcher zweimal aus Alkohol (90-proz.) und einmal aus Dioxan umkristallisiert wurde. Smp. 222°. Rote Nädelchen. Die Mischprobe mit dem nach a) dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

5,487 mg Subst. gaben 14,74 mg CO_2 und 1,76 mg H_2O

$C_{17}H_{10}O_2S$	Ber. C 73,36	H 3,62	S 11,52%
(278)	Gef. „ 73,13	„ 3,59	„ 11,31%

2-Acetyl-3-oxythionaphten und o-Aminobenzaldehyd (XX). 6,5 g o-Aminobenzaldehyd und 9,5 g 2-Acetyl-3-oxythionaphten wurden in 100 cm³ Alkohol (96-proz.) warm gelöst. Diese Lösung erhitzte man nach Zufügen von 20 cm³ Natronlauge (30-proz.) anderthalb Stunden auf dem Dampfbad. Nach 8stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde mit 1000 cm³ Wasser versetzt, gut durchgerührt, abgesaugt und im Vakuum bei 60—70° getrocknet. Ausbeute: 2,8 g rotes Pulver. Das Rohprodukt wurde zuerst aus wenig Eisessig, dann zweimal aus viel abs. Alkohol umkristallisiert. Smp. 186—186,5°. Kleine, rote Nädelchen. Löst sich in alkoholischer Natronlauge und in konz. Salzsäure mit intensiv gelber Farbe.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

5,104 mg Subst. gaben 13,80 mg CO_2 und 1,79 mg H_2O

7,190 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (21°, 732 mm)

$C_{17}H_{11}ONS$	Ber. C 73,64	H 3,97	N 5,05	S 11,55%
(277)	Gef. „ 73,79	„ 3,92	„ 4,98	„ 11,70%

Die Analysen wurden in unseren mikroanalytischen Laboratorien unter der Leitung von Hrn. Dr. *H. Gysel* ausgeführt.

Die Absorptionsspektra wurden in unserem physikalischen Laboratorium unter der Leitung von Hrn. Dr. *E. Ganz* aufgenommen.

Zusammenfassung.

1. Durch Kondensation von 2-Aceto-naphtol-(1) und 2-Acetyl-3-oxythionaphten mit Aldehyden bei Gegenwart von Borpyroacetat wurden tieffarbige Borkomplexe erhalten.

2. Durch Wasserabspaltung aus 2-(2′-Oxy-benzyliden-aceto)-1-oxynaphtalin und 2-(2′-Oxy-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphten konnten neue, farbige Benzopyranderivate dargestellt werden.

3. Die Kondensation von 2-Aceto-naphtol-(1) und 2-Acetyl-3-oxy-thionaphten mit o-Amino-benzaldehyd und o-Methylamino-benzaldehyd in alkoholischer Natronlauge oder in Piperidin führt unter doppeltem Wasseraustritt direkt zu den zum Teil tieffarbigen Dihydrochinolin- und N-Methyldihydrochinolinderivaten.

4. Der Zusammenhang zwischen Konstitution und optischem Verhalten bei diesen neuen Farbstoffen wird diskutiert.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartementes,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.