

Über *m*-Chlor-benzal-di- β -naphthol

V. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen¹

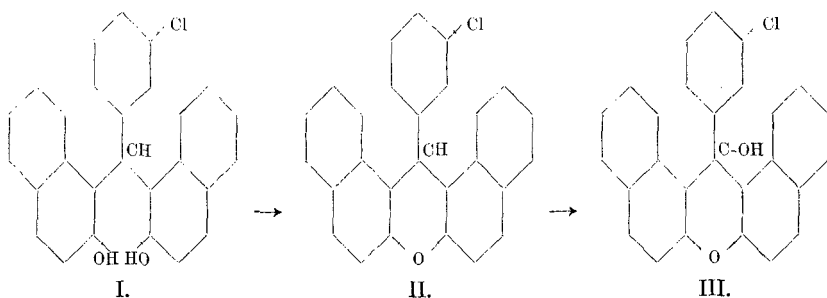
Von

OTTO DISCHENDORFER und HEINRICH (GRAF) MANZANO

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Oktober 1930)

m-Chlorbenzaldehyd und β -Naphthol verbinden sich, in einem Salzsäure-Eisessig-Gemisch gelöst, im molaren Verhältnisse 1 : 2 schon bei Zimmertemperatur unter Austritt von einem Mol Wasser zu 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol (I), dessen schöne Nadeln ein Mol Eisessig festhalten. Nach dem Entfernen des letzteren bei 70° im Vakuum schmilzt die Substanz bei 178—179°.



Sie gibt, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, ein Diazetat (F. P. 216—217°), mit Benzoylchlorid in Pyridin ein Dibenzoat (F. P. 164°). Aus sehr verdünnten Lösungen des 3-Chlor-benzal-di- β -naphthols in wässrigen Alkalien kommen beim Abkühlen Monoalkalialze der allgemeinen Formel $C_{27}H_{18}ClMeIO_2$ heraus. Bei der Behandlung einer solchen Lösung mit Dimethylsulfat erhält man einen Monomethyläther $C_{28}H_{21}ClO_2$ vom Schmelzpunkte 168°.

Versetzt man eine alkalische Lösung von 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol, die hier zweckmäßig unter Zusatz von Alkohol bereitet wird, bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasser, so

¹ IV. Mitteilung, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 261, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 531.

fällt momentan ein hellgelber Niederschlag von Dehydro-3-chlor-benzal-di- β -naphthol $C_{27}H_{17}ClO_2$ aus, das aus Eisessig in prismatischen Säulen vom F. P. 199° kristallisiert.

Beim Erwärmen in einem Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch geht das 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol unter Verlust von einem Mol Wasser leicht in das *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran $C_{27}H_{17}ClO$ über, das auch als 9-(3-Chlor-phenyl)-1, 2-7, 8-dibenz-xanthen bezeichnet werden kann. Seine sechseitigen Prismen schmelzen bei $191\text{--}192^\circ$. Noch einfacher erhält man denselben Körper direkt durch Kondensation von *m*-Chlorbenzaldehyd und β -Naphthol bei Wasserbadtemperatur, während bei Zimmertemperatur die Kondensation beim vorhin beschriebenen 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol stehenbleibt. Die Kondensation zum *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran geht schwerer vor sich, als die zum analogen *ms*-(2-Chlor-phenyl)-dinaphthopyran, das sich durch Kondensation von *o*-Chlor-benzaldehyd und β -Naphthol bereits in der Kälte neben *o*-Chlor-benzal-di- β -naphthol bildet. Das orthoständige Chloratom der *ms*-Phenylgruppe erleichtert also die Abspaltung des Wassers und die Bildung des Pyranringes im Verleiche zu einem metaständigen Chloratom beträchtlich.

Durch die Oxydation des *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrans durch Braunstein und Salzsäure in heißem Eisessig und nachfolgenden Zusatz von festem Eisenchlorid entsteht *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Ferrichlorid, das in Form schöner roter Nadeln vom Schmelzpunkte $225\text{--}226^\circ$ ausfällt. Mit wässrigem Azeton behandelt, gibt letzteres *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol $C_{27}H_{17}ClO_2$, das auch als 9-(3-Chlor-phenyl)-1, 2-7, 8-dibenzxanthidrol bezeichnet werden kann. Die vorsichtig bei 85° getrockneten Nadelbüschel der Substanz schmelzen bei $254\text{--}255^\circ$.

Aus dem in Essigsäureanhydrid gelösten Pyranole erhält man durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Sublimat leicht das *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid $C_{27}H_{16}Cl_2O \cdot HgCl_2$, dessen rote Nadeln bei 272° schmelzen. Mit Bromwasserstoffsäure und Brom erhält man in gleicher Weise das bei $205\text{--}206^\circ$ zu einer roten Flüssigkeit schmelzende *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrylium-perbromid $C_{27}H_{16}ClBrO \cdot Br_2$. Auch das in einer Essigsäureanhydridlösung des Pyranols mit Überchlorsäure leicht entstehende *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyrylium-perchlorat (F. P. 285° unter Zersetzung) ist intensiv rot gefärbt und zeigt ebenso wie die vorhin genannten

Anlagerungsverbindungen der Halogene und der Metallsalze an das Pyryliumchlorid grünen Metallglanz. Aus dem Eisenchloriddoppelsalze entstehen beim Kochen mit den entsprechenden absoluten Alkoholen die farblosen Äther. Der Methyläther $C_{28}H_{19}ClO_2$ schmilzt bei $217\text{--}218^\circ$, der Äthyläther $C_{29}H_{21}ClO_2$ bei $215\text{--}216^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit.

Experimenteller Teil.

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

10.2 g β -Naphthol werden in 100 cm^3 Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 11 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 5 g *m*-Chlorbenzaldehyd versetzt. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen weißen Nadeln abfiltriert, gut mit Eisessig und Wasser gewaschen und aus der ungefähr zwanzigfachen Menge Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumazetat umkristallisiert. Die Nadeln enthalten ein Molekül Essigsäure, das sich bei 100° entfernen läßt. Das so getrocknete Produkt besteht aus verwitterten Kristallen, ist etwas bräunlich gefärbt (vielleicht durch eine geringe Oxydation) und schmilzt nach kurzem Sintern bei $178\text{--}179^\circ$.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Pyridin und Äther, ebenso in siedendem Eisessig und Benzol, sie ist schwer löslich in Chloroform. In kalter Lauge löst sie sich schwer, in heißer leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Substanzteilchen rot und gehen zum Teile mit hellroter Farbe in Lösung, beim Erwärmen löst sich der Körper mit tieferer Farbe.

Da sich die Nadeln beim Trocknen bei 100° stets etwas zersetzen, wurde auf eine Entfernung des Kristalleisessigs bei der Analysensubstanz verzichtet. Sie wurde zuerst von anhaftendem Eisessig durch mehrtägiges Einstellen in den Vakuumexsikkator befreit und dann bei 70° durch 12 Stunden im Vakuum erwärmt, wobei zuletzt kein Gewichtsverlust mehr auftrat.

4.190 mg Substanz gaben 11.400 mg CO_2 und 1.930 mg H_2O

9.685 mg " " 2.725 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{19}ClO_2 + CH_3 \cdot COOH$: C 74.04, H 4.94, Cl 7.55%.

Gef.: C 74.20, H 5.15, Cl 6.96%.

0.1389 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100° durch 10 Stunden bis zur Gewichtskonstanz 0.0185 g = 13.3%.

Ber. für $C_{27}H_{19}ClO_2 + CH_3 \cdot COOH$: $CH_3 \cdot COOH$ 12.8%.

Mono-Natriumsalz des 3-Chlorbenzal-di- β -naphthols ($C_{27}H_{18}ClNaO_2$).

0.3 g 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurden in 16 cm³ 1½%-iger Natronlauge heiß gelöst. Beim Erkalten scheiden sich aus der farblosen Lösung seidenglänzende, sehr dünne Blättchen von fast rechteckigem Umrisse ab. Sie wurden auf einem Hartfilter abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Die graugrüne Kristallmasse zersetzt sich beim Erhitzen langsam ohne eigentlichen Schmelzpunkt.

Die Substanz ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Azeton und Chloroform. Aus dem letzteren Lösungsmittel kommen beim Abdunsten feinfaserige Nadeln heraus. In kaltem Benzol, ebenso in Toluol löst sich die Substanz erst leicht, fällt aber nach wenigen Minuten wieder in Form von feinen Nadeln heraus.

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

0.1051 g Substanz gaben 0.0177 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{27}H_{18}O_2ClNa$: Na 5.32%.

Gef.: Na 5.45%.

Diazetat des 3-Chlor-benzal-di- β -naphthols ($C_{31}H_{23}ClO_4$).

0.5 g 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol werden in 5 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und durch eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wird in viel Wasser einfließen und 12 Stunden stehengelassen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig erhält man büschelförmig angeordnete farblose Prismen, die ohne vorherige Sinterung bei 216—217° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Pyridin, heißem Eisessig und Azeton, ziemlich leicht in heißem Benzol und Essigsäureanhydrid. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Äther. Aus wässrigem Azeton und Pyridin kristallisiert die Substanz in rechtwinkeligen, sehr dünnen Blättern mit abgeschrägten Ecken.

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

4.170 mg Substanz gaben 11.540 mg CO_2 und 1.790 mg H_2O

4.165 mg „ „ 11.500 mg CO_2 „ 1.780 mg H_2O .

Ber. für $C_{31}H_{23}ClO_4$: C 75·21, H 4·69%.

Gef.: C 75·48, 75·30; H 4·80, 4·78%.

Dibenzoat des 3-Chlorbenzal-di- β -naphthols ($C_{41}H_{27}ClO_4$).

1 g 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurde in 20 cm^3 Pyridin gelöst und mit 1·5 g Benzoylchlorid eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nach dem Fällern mit Wasser wurde die Substanz abfiltriert, aus wässrigem Alkohol umgefällt und wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die erhaltenen Tafeln mit rhombischem Umriss sintern bei 162° und schmelzen bei 164° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, heißem Eisessig, Alkohol und Azeton, weniger leicht in siedendem Chloroform, Essigsäureanhydrid und Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie erst beim Erwärmen farblos gelöst.

Die Substanz wurde mehrere Stunden bei 100° im Vakuum getrocknet.

4·015 mg Substanz gaben 11·680 mg CO_2 und 1·700 mg H_2O .

Ber. für $C_{41}H_{27}ClO_4$: C 79·53, H 4·40%.

Gef: C 79·34, H 4·74%.

Mono-methyl-äther des 3-Chlor-benzal-di- β -naphthols ($C_{28}H_{21}ClO_2$).

1 g 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurde in 300 cm^3 3%iger Natronlauge heiß gelöst und allmählich am Wasserbade unter Umschütteln mit 8 cm^3 Dimethylsulfat versetzt. Der nach mehreren Stunden ausgeschiedene hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Durch mehrmaliges Auflösen in Eisessig und fraktioniertes Fällern mit Wasser erhält man aus den Mittelfractionen zu Büscheln angeordnete farblose Prismen, die scharf bei 168° schmelzen.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Azeton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Pyridin, leicht auch in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Ligroin und in heißer Lauge. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt mit roter Farbe.

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

4·055 *mg* Substanz gaben 11·820 *mg* CO₂ und 1·880 *mg* H₂O
 3·200 *mg* „ „ 1·725 *mg* AgJ.

Ber. für C₂₈H₂₁ClO₂: C 79·13, H 4·99, OCH₃ 7·31 %.

Gef.: C 79·43, H 5·19, OCH₃ 7·12 %.

D e h y d r o - 3 - c h l o r - b e n z a l - d i - β - n a p h t h o l
 (C₂₇H₁₇ClO₂).

3 *g* 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurden in 50 *cm*³ Alkohol und 50 *cm*³ 10%iger Natronlauge heiß gelöst. Nach dem Erkalten wurde so lange rasch Bromwasser zugesetzt, als noch ein gelber Niederschlag ausfiel. Der letztere wurde abfiltriert, gut mit heißem Wasser gewaschen und aus der ungefähr fünfzehnfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben prismatischen Säulen schmelzen bei 199°.

Sie lösen sich leicht in kaltem Chloroform, in heißem Azeton, Benzol, Eisessig und Pyridin, sie sind schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie kalt mit rotgelber, in der Hitze mit roter Farbe. Aus Pyridin kommen beim Erkalten sternförmig angeordnete feine Nadelchen, aus Azeton Blättchen mit rhombischem Umriss heraus.

Zur Analyse wurde mehrere Stunden bei 110° getrocknet.

4·135 *mg* Substanz gaben 12·070 *mg* CO₂ und 1·630 *mg* H₂O
 4·090 *mg* „ „ 11·910 *mg* CO₂ „ 1·590 *mg* H₂O
 7·147 *mg* „ „ 2·500 *mg* AgCl.

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

Gef.: C 79·61, 79·42; H 4·41, 4·35; Cl 8·65 %.

m s - (3 - C h l o r - p h e n y l) - d i - n a p h t h o - p y r a n (9 - [3 -
 C h l o r - p h e n y l] - 1 , 2 - 7 , 8 - d i b e n z - x a n t h e n)
 (C₂₇H₁₇ClO).

Der Körper wurde auf zwei verschiedene Weisen dargestellt:

I. 3 *g* 3-Chlor-benzal-di- β -naphthol wurden in 100 *cm*³ Eisessig gelöst, heiß mit einem Gemisch von 24 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure und 24 *cm*³ Eisessig versetzt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten aus der roten Lösung ausfallenden Kristalle wurden wiederholt aus Eisessig und Azeton umkristallisiert. Die schief abgeschnittenen farblosen sechseckigen Prismen schmelzen bei 191—192°.

Die Substanz löst sich leicht in kaltem Chloroform, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Äther, Benzol, leicht auch in siedendem Eisessig, sehr schwer in siedendem Alkohol und Ligroin. Aus wässrigem Azeton erhält man kurze derbe Spieße, aus wässrigem Pyridin Prismen. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen mit goldgelber Farbe und grüner Fluoreszenz. In Lauge ist die Substanz unlöslich.

Zur Analyse wurde sie bei 110° getrocknet.

4·190 mg Substanz gaben 12·660 mg CO₂ und 1·720 mg H₂O
 3·995 mg „ „ 12·050 mg CO₂ „ 1·670 mg H₂O
 10·458 mg „ „ 3·760 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₇ClO: C 82·53, H 4·37, Cl 9·03%.

Gef: C 82·40, 82·26; H 4·60, 4·68; Cl 8·89%.

II. Leichter wird die Substanz auf folgendem Wege erhalten:

8·6 g *m*-Chlor-benzaldehyd und 16·8 g β -Naphthol wurden in 50 cm³ Eisessig heiß gelöst. Zu der auf ungefähr 50° abgekühlten Lösung wurde langsam unter Umschwenken ein Gemisch von 20 cm³ konzentrierter Salzsäure und 20 cm³ Eisessig hinzugefügt, wobei die rote Lösung alsbald zu einem Kristallbrei erstarrte. Es wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 18stündigem Stehen wurde abfiltriert und mit Eisessig und mit viel Wasser gewaschen. Ausbeute 78% der Theorie.

Die aus Azeton umkristallisierte Substanz zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitseigenschaften, wie unter I angegeben.

ms-(3-Chlor-phenyl)-dinaphtho-pyrylium-chlorid-Ferrichlorid (C₂₇H₁₆Cl₂O · FeCl₃).

1 g *ms*-(3-Chlorphenyl)-dinaphthopyran wurde in 100 cm³ Eisessig heiß gelöst. Zu der etwas abgekühlten Lösung wurden 5 cm³ konzentrierte Salzsäure und 0·6 g künstlicher Braunstein (Merck) hinzugefügt. Nach 20 Minuten währendem Erhitzen wird die rote Lösung filtriert und heiß mit 10 g festem Eisenchlorid versetzt. Die alsbald sich ausscheidenden feinen roten Nadeln werden abgesaugt und gut mit Eisessig gewaschen. Die aus viel Eisessig umkristallisierte Substanz schmilzt nach allmählicher Dunkelfärbung bei 225—226°.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, zersetzt sich aber bei längerem Stehen, schneller in der Hitze unter Entfärbung zum Pyranole. Sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Äther, schwer löslich in Eisessig. Chloroform löst etwas in der Kälte mit hellroter Farbe, in der Hitze leicht; beim Abkühlen kommen rote Nadeln heraus. In heißem Alkohol löst sich die Substanz leicht unter Entfärbung, schon in der Kälte in Essigsäureanhydrid und Essigsäureäthylester mit roter Farbe, in Azeton mit rasch verblassender Farbe. Kaltes Pyridin löst goldgelb. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst unter Entwicklung von Salzsäuregas zu einer orangegelben Flüssigkeit, die grün fluoresziert. Konzentrierte Salpetersäure löst in der Kälte wenig, leicht in der Hitze mit tiefroter Farbe. In Lauge ist der Körper unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

3·730 mg Substanz gaben 4·590 mg AgCl und 0·505 mg Fe₂O₃,
4·955 mg „ „ 0·660 mg Fe₂O₃.

Ber. für C₂₇H₁₆Cl₂O·FeCl₃: Cl 30·09, Fe 9·48%.

Gef: Cl 30·44, Fe 9·47, 9·32%.

ms - (3-Chlor-phenyl) - dinaphthopyranol, (9 - [3-Chlor-phenyl] - 1,2—7,8-dibenz-xanthrydrol
C₂₇H₁₇ClO₂).

2 g *ms* - (3-Chlor-phenyl) - dinaphthopyryliumchlorid - Ferri-chlorid wurden in 70 cm³ heißem Azeton gelöst und mit etwas Wasser versetzt, worauf sich aus der gelben Lösung weiße, derbe, kurze Prismen mit abgeschrägten Flächen ausschieden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig und Azeton färbt sich die Substanz bei 250° allmählich dunkel und schmilzt bei 254—255° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Sie löst sich sehr leicht und farblos in kaltem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, Benzol, Pyridin, in der Hitze leicht farblos in Azeton, in Eisessig und Essigsäureanhydrid mit roter Farbe. In heißem Alkohol und Ligroin ist sie schwer löslich. Aus Eisessig kommen auf Wasserzusatz büschelförmig angeordnete Nadeln heraus. In Lauge ist die Substanz unlöslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangefarbener Färbung.

Zur Analyse wurde die Substanz durch mehrere Stunden bei 85° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3·985 mg Substanz gaben 11·630 mg CO₂ und 1·500 mg H₂O.

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

Gef.: C 79·59, H 4·22%.

ms - (3 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium -
chlorid - Mercurichlorid (C₂₇H₁₆Cl₂O · HgCl₂).

0·2 g reines *ms*-(3-Chlorphenyl)-dinaphthopyranol wurden in 15 cm³ heißem Essigsäureanhydrid gelöst. Nach dem Erkalten wurden langsam 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wobei sich die Lösung orangerot färbt. Dazu wurde eine gut filtrierte Lösung von 0·2 g Mercurichlorid in 10 cm³ Essigsäureanhydrid gegeben. Nach einigen Minuten fallen rote Nadeln mit grünem Metallglanze aus, die nach mehreren Stunden abgesaugt und mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen wurden. Sie färben sich ab 225° allmählich dunkler und schmelzen bei raschem Erhitzen des Bades bei 272°.

Die Substanz löst sich in kaltem Wasser nicht, in siedendem entfärben sich die Kristalle allmählich. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure, weniger leicht konzentrierte Salzsäure lösen mit orangeroter Farbe. Schwefelammon und Ammoniak färben die Substanz rasch braun, heiße Natronlauge erst bei längerer Einwirkung. In Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Äther ist sie unlöslich, in Chloroform löst sie sich nur wenig mit gelber Farbe. Azeton löst in der Kälte mit Orange-färbung, die allmählich verblaßt. Pyridin löst schon in der Kälte leicht zu einer farblosen Lösung. Eisessig löst in der Hitze wenig mit gelbroter Färbung, heißer Alkohol entfärbt die Substanz allmählich ohne sie zu lösen.

7·367 mg Substanz gaben 5·980 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₆Cl₂O · HgCl₂: Cl 20·30%.

Gef.: Cl 20·08%.

ms - (3 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium per-
bromid (C₂₇H₁₆ClBr₂ · Br₂).

0·2 g *ms*-(3-Chlorphenyl)-dinaphthopyranol wurden in 15 cm³ siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Abkühlen mit 10 Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei sich die Lösung orangerot färbt. Nach Zusatz eines Überschusses einer Lösung von Brom in Essigsäureanhydrid fallen sofort feine rote Nadeln aus, die abfiltriert und mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen werden. Sie schmelzen nach

kurzem Sintern bei 205—206° unter Gasentwicklung zu einer roten klaren Flüssigkeit.

Die Substanz ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Äther. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich, in der Hitze geht sie unter Zersetzung mit blaßgelber Farbe in Lösung. Siedendes Benzol löst wenig unter Rosafärbung. Chloroform und Eisessig lösen kalt wenig, heiß gut mit Orangefärbung, Azeton und Pyridin in der Kälte leicht unter Zerlegung. Konzentrierte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Wasser und wässrige Natronlauge zerlegen beim Kochen unter Entfärbung, Ammoniak schon in der Kälte.

Zur Analyse wurde die Substanz einige Tage im Vakuum über Ätzkalk und Kalziumchlorid getrocknet.

7·466 mg Substanz gaben 8·570 mg AgCl + AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}ClBrO \cdot Br_2$: 8·360 mg AgCl + AgBr.

ms - (3 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyrylium-
perchlorat ($C_{27}H_{16}ClO \cdot ClO_4$).

0·1 g reines *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyranol wurden in 6 cm³ Essigsäureanhydrid heiß gelöst. Zu der erkalteten Lösung wurden 8 Tropfen 20%ige Überchlorsäurelösung hinzugefügt. Nach wenigen Minuten fallen hellrote Nadeln bis Spieße mit grünem Glanze aus. Dieselben werden abfiltriert, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet. Die Substanz färbt sich bei 260° allmählich dunkler und schmilzt bei 285° unter Gasentwicklung.

Sie ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Heißer Eisessig löst mit orangeroter Farbe, heißer Alkohol unter Entfärbung. Pyridin und Azeton lösen leicht unter rascher Entfärbung, Chloroform mit gelber Farbe, konzentrierte Schwefelsäure unter Rotfärbung.

7·525 mg Substanz gaben 4·375 mg AgCl.

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

Gef.: Cl 14·38%.

Äthyläther des *ms* - (3 - Chlor - phenyl) - dinaphtho-
pyranols ($C_{29}H_{21}ClO_2$).

0·3 g *ms*-(3-Chlor-phenyl)-dinaphthopyryliumchlorid - Ferri-
chlorid wurden in 50 cm³ absolutem Äthylalkohol zwei und eine

halbe Stunde am Wasserbade gekocht. Nach dem Einengen der Lösung erhält man beim Abkühlen der Lösung Drusen von kompakten prismatischen Kristallen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässrigem Azeton schmilzt die Substanz nach kurzem Sintern bei 215—216° zu einer klaren Flüssigkeit.

Sie löst sich sehr schwer in Ligroin und Alkohol, besser in siedendem Eisessig (rote Lösung) und Essigsäureanhydrid, sehr leicht in Chloroform, Äther, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit lichterter Farbe und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Salpetersäure erst in der Hitze.

Die Substanz wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

4·220 mg Substanz gaben 12·310 mg CO₂ und 1·950 mg H₂O

3·360 mg „ „ 1·550 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₂₁ClO₂: C 79·90, H 4·85, OC₂H₅ 10·32%.

Gef.: C 79·56, H 5·17, OC₂H₅ 8·85%.

Methyläther des *ms* - (3 - Chlor - phenyl) - dinaphthopyranols (C₂₈H₁₉ClO₂).

Die Substanz wurde nach derselben Methode wie der Äthyläther dargestellt. Aus wässrigem Azeton erhält man dicke Tafeln bis Prismen von parallelogrammförmigem Umriss. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 217—218° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Löslichkeitseigenschaften sind dieselben wie die des Äthyläthers.

4·075 mg Substanz gaben 11·810 mg CO₂ und 1·670 mg H₂O

6·315 mg „ „ 3·255 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₁₉ClO₂: C 79·51, H 4·53, OCH₃ 7·34%.

Gef.: C 79·04, H 4·59, OCH₃ 6·81%.