

**141. O. Fischer und E. König: Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf 1.6-Dioxy-naphthalin. Bildung von 6.6'-Dioxy-naphthofluoran. (II).**

(Eingegangen am 11. Juni 1917.)

Beim Erhitzen gleicher Teile Phthalsäureanhydrid und 1.6-Dioxy-naphthalin entsteht bei 180—200°, wie wir mitteilten, ein interessantes Dioxy-naphthofluoran<sup>1)</sup>, dessen weitere Untersuchung fortgesetzt wurde. Dabei wurde zunächst gefunden, daß in den Mutterlaugen dieses Fluorans noch ein zweites Reaktionsprodukt in allerdings geringer Menge sich befindet. Dieses ist als 1.6-Dioxynaphthoyl-o-benzoesäure erkannt worden und ist offenbar ein Zwischenprodukt der Reaktion, da es mit 1.6-Dioxy-naphthalin weiter erhitzt glatt in das 6.6'-Dioxy-naphthofluoran übergeht. Die Trennung beider Körper ist leicht, da das Fluoran sich, wie mitgeteilt, mit Salzsäure zu einem Oxoniumsalz vereinigt, der andere Körper nicht. Übergießt man das rote Reaktionsprodukt der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Dioxy-naphthalin (s. vorherige Abh. S. 1078) mit trockenem Äther, so wird, wie angeführt, nur wenig Fluoran gelöst, wohl aber eine andere farblose Substanz. Man zog das rote Pulver mehrere Male mit kaltem und mit warmem Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden konzentriert, und nun leitete man solange trocknes Salzsäure-Gas ein, bis das rote Oxoniumsalz des Fluorans ausgefällt war. Die gelbe, ätherische Mutterlauge hiervon hinterließ nach längerem Kochen mit Tierkohle ein nur schwachgelbes, noch etwas harziges Produkt, das mehrere Male aus 90-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert in schönen, schwachgelblichen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 220—221° erhalten wurde. Die Substanz ist in feinverteiltem Zustande nahezu farblos, die größeren Krystalle sind hellgelb.

Die Ausbeute ist gering, da aus 10 g Phthalsäureanhydrid und 10 g 1.6-Dioxy-naphthalin nur 0.7—1.0 g rein erhalten wurden.

0.1782 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.4546 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.1, H 3.9.

Gef. » 69.6, » 4.0.

In Alkalien, auch in kohlensauren, löst sich die Substanz mit gelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure rot. Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so wird etwas 6.6'-Dioxy-naphthofluoran gebildet, wie man an der blauen Lösung in Alkalien erkennt. Auch beim Erhitzen für sich wird die Substanz nach und nach rot und geht teilweise in das Fluoran unter Abspaltung von Phthalsäureanhydrid über, ein Ver-

<sup>1)</sup> B. 47, 1076 [1914].

halten, das an das Resorcin-phthalein v. Baeyers erinnert. Löst man die Dioxynaphthoyl-benzoesäure in wenig Soda und konzentriert die Lösung, so scheidet sich ein ziemlich schwer lösliches Mononatriumsalz in gelben Krystallen aus.

Der Geschmack der 1.6-Dioxynaphthoyl-*o*-benzoesäure ist süß an Süßholzpulver erinnernd.

1.6-Dimethoxy-naphthoyl-*o*-benzoesäure-methylester. Die Säure wurde in 3 Mol. KOH gelöst und unter Rühren tropfenweise mit Methylsulfat versetzt, indem man zuletzt etwas erwärmte. Nachdem die Masse schwach sauer geworden, wurde abermals KOH zugesetzt und mit Methylsulfat bis zur schwach sauren Reaktion erwärmt, dann die ausgeschiedene rötliche Masse mit Äther aufgenommen und kalt mit stark verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, um die nicht vollständig methylierten Produkte, die dabei mit gelber Farbe in Lösung gehen, zu beseitigen<sup>1)</sup>. Zuletzt wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die gelbe ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein dickes Öl, das nach Reiben bald erstarrte. Aus Alkohol gewann man die Substanz in schönen, schwachgelblichen, kurzen Prismen, die bei 141—142° schmolzen. Die Substanz ist in kaltem Alkali unlöslich, geht aber beim Erwärmen damit mit gelber Farbe in Lösung, wobei die Estergruppe verseift wird. In konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit rötlichgelber Farbe aufgenommen. Der Geschmack ist indifferent schwach salzig.

0.1498 g Sbst.: 0.3960 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 72.0, H 5.1.

Gef. » 72.1, » 5.1.

1.6-Dimethoxy-naphthoyl-*o*-benzoesäure. Erwärmt man den obigen Ester mit verdünnter Natronlauge, bis die Substanz vollkommen mit gelber Farbe gelöst ist, so fällt Salzsäure aus dieser Lösung gelblichweiße Flocken. Diese wurden aus Alkohol von 90% in schönen, nahezu farblosen Prismen erhalten, die sich beim Erwärmen gelb färbten und bei ca. 214° zu einem roten Öl zusammenschmelzen. Die Substanz ist von indifferentem Geschmack, sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure tiefrotgelb.

0.1516 g Sbst.: 0.3954 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.4, H 4.7.

Gef. » 71.1, » 4.7.

<sup>1)</sup> Vergl. J. Tambor, B. 43, 1882 [1910], wo diese Methylierungsmethode an mehreren Beispielen beschrieben ist.

Einwirkung von Halogenen auf 6.6'-Dioxy-naphthofluoran.

Dichlor-1.6-dioxy-naphthofluoran. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde, da überschüssiges Chlor komplizierte Produkte bildete, so verfahren, daß man in 1.5 g Dioxy-fluoran, gelöst in Eisessig, die aus 1 g  $\text{KMnO}_4$  und 10 ccm konzentrierter Salzsäure entwickelte Menge Chlor in der Kälte einleitete. Es schieden sich hierbei rote krystallinische Flocken des salzsauren Oxoniumsalzes der Dichlorverbindung ab, die man abfiltrierte, mit Eisessig auswusch und nun in verdünnter Natronlauge aufnahm, wobei man eine schöne blaugrüne Lösung erhielt, die heiß mit Salzsäure gefällt wurde. Hierbei wurden grauviolette Flocken gefällt, die nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser getrocknet wurden. Zur Reinigung löste man in wenig Pyridin, versetzte mit 2–3 Volumen Äther, filtrierte von dunklen Flocken ab, setzte zum Filtrat etwas Petroläther, filtrierte wenn nötig ab und erhielt so aus der farblosen Lösung schöne farblose Nadeln, die mit Alkohol und Äther gut gewaschen wurden. Die so gewonnene Substanz ist pyridinhaltig. Trocknet man sie jedoch längere Zeit im Xylolbade, so verliert sie nach und nach alles Pyridin. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Methyln, Chinolin, schwer in Äther, Alkohol, Benzol, er färbt sich beim Erhitzen bei ca.  $280^\circ$  unter Zersetzung grünlichblau. Die verdünnten alkischen Lösungen sind grünlichblau zum Unterschiede vom nichtchlorierten Fluoran.

0.0687 g Sbst.: 0.0406 g AgCl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_5$ . Ber. Cl 14.16. Gef. Cl 14.5.

Dibrom-1.6-dioxy-naphthofluoran. Zur Bromierung wurden 2.16 g 6.6'-Dioxy-naphthofluoran in kaltem Eisessig<sup>1)</sup> gelöst und hierzu 1.6 g Brom (4 Atome) mit Eisessig verdünnt langsam zugegeben. Es fällt sofort ein sehr schwer lösliches bromwasserstoffsäures Oxoniumsalz in scharlachroten krystallinen Aggregaten aus, die nach Absitzen filtriert und mit Eisessig gewaschen wurden. (Das schwach rötliche Filtrat gab auf weiteren Zusatz von Brom keine Fällung mehr.) Das rote Salz verliert an feuchter Luft Bromwasserstoff und wird dann grauviolett. Ließ man das rote Salz mit etwas Eisessig übergossen auf einem Uhrglase an der Luft stehen, so verwandelte es sich nach und nach in fast farblose Sternchen oder gekreuzte Prismen. Auch durch Auswaschen mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumacetat verliert das Oxoniumsalz alle Bromwasserstoffsäure und verwandelt sich in eine grauviolette Masse, die nach Übergießen mit Alkohol ein grauweißes Pulver bildet. Zur Reinigung wurde das getrocknete

<sup>1)</sup> Beim Kochen mit Eisessig wird das Fluoran in eine schwer lösliche rote Verbindung übergeführt.

Pulver in wenig Chinolin gelöst und aus der bräunlichgelben Lösung durch Zusatz von Äther zunächst etwas Harz ausgefällt; dann versetzte man die fast farblose Ätherlösung mit etwas Petroläther, worauf sich nach längerem Stehen das Chinolinsalz der Dibromverbindung in schönen, farblosen Sternchen oder Warzen abschied. Die Verbindung verliert das Chinolin beim Trocknen im Xylolbade oder rascher durch Erwärmen der Lösung in Alkali. Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, leichter in Pyridin und Chinolin. In wäßrigen Alkalien wird die Substanz mit grünlichblauer Farbe gelöst, von alkoholischem Alkali, wie auch die Dichlorverbindung schön lauchgrün. Ihre roten Oxoniumsalze mit Salzsäure usw. werden durch feuchte Luft zersetzt.

0.4888 g Subst. (der Chinolinverbindung) verloren nach 5-stündigem Erhitzen 0.1394 g Chinolin = 28.5 %, während sich für Dibrom-1.6-dioxy-naphthofluoran + 2 Mol. Chinolin 30.4 % berechnen.

0.1392 g Subst. (chinolinfrei): 0.0899 g AgBr.

$C_{28}H_{14}Br_2O_5$ . Ber. Br 27.1. Gef. Br 27.4.

Dijod-1.6-dioxy-naphthofluoran. Die Lösung von 1.5 g Dioxyfluoran in 80 ccm Eisessig wurde mit 1.7 g Jod (4 Atome) in 70 ccm Eisessig langsam versetzt und die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen braunroten Flocken abfiltriert. Dann wurden diese in verdünnter Natronlauge gelöst und die grünblaue Lösung mit Salzsäure gefällt. Man erhielt so einen weinroten Niederschlag, der in derselben Weise gereinigt wurde wie die entsprechende Chlorverbindung. Man gewann die Pyridinverbindung in farblosen Nadelsternchen, leicht löslich in Pyridin, Chinolin, Alkohol, Äther, schwer in Petroläther und Benzol. Die Pyridinverbindung ist recht beständig und verliert beim Erhitzen selbst im Xylolbade nur schwer das Pyridin. So gab eine Probe der Substanz, die 2 Stunden bei 108° getrocknet war, 34.8 % Jod, was etwa  $C_{28}H_{14}J_2O_5 + \frac{1}{2}$  Pyridin entspricht (Ber. 35.1 % Jod). Erst nach 12-stündigem Trocknen im Xylolbade war die Substanz nahezu pyridinfrei.

0.1489 g Subst.: 0.0992 g AgJ.

$C_{28}H_{14}J_2O_5$ . Ber. J 37.1. Gef. J 36.0.

Bei der Einwirkung von Halogen auf 6.6'-Dioxy-naphthofluoran werden demnach mit Vorliebe Bisubstitutionsprodukte gebildet.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf das Fluoran.

Hierbei werden verschiedene Produkte gebildet, je nachdem man verfährt. Ein Dinitroprodukt läßt sich in folgender Weise gewinnen: 2 g Fluoran wurden in 100 g Eisessig gelöst und kalt mit 3 g Salpetersäure (1.4) versetzt, es scheidet sich dabei sofort das tiefrote

salpetersaure Oxoniumsalz des 6.6'-Dioxy-naphthofluorans ab. Durch Schütteln und kurzes Erhitzen auf 60–70° wird der Niederschlag ohne sich zu lösen in feine hellrote Wäzchen verwandelt, die sich als dichter Körper gut absetzen. Aus der Mutterlauge fällt Wasser rotgelbe Flocken eines anderen Körpers, der sich in Alkali schwach gelbgrün löst. Der rote Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen, dem man etwas Natriumacetat zusetzte, getrocknet und in wenig Pyridin gelöst. Setzte man zur Pyridinlösung in der Hitze Wasser bis zur beginnenden Trübung, so wurden feine gelbe Nadeln nach längerem Stehen abgeschieden, die man absaugte und dann mit Wasser und Alkohol auswusch. Die bei 130° getrocknete Substanz war pyridinfrei.

0.1525 g Sbst.: 0.3589 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 64.3, H 2.6.

Gef. » 64.2, » 2.9.

Die Substanz löst sich in einer Spur Alkali violett, in mehr Alkali grün, jedoch hält sich diese Lösung nicht, sondern wird beim Stehen langsam, beim Erhitzen rasch braungelb.

6.6'-Dimethoxy-naphthofluorau. In der ersten Abhandlung wurde dieser Dimethyläther beschrieben, gewonnen bei der Methylierung des Fluorans mit Jodmethyl oder mit Diazomethan. Bemerkt sei noch, daß man denselben Äther bequemer durch Methylieren mit Methylsulfat gewinnen kann. Zu diesem Zwecke wird das Fluoran in 2 Mol. KOH gelöst und mit Methylsulfat gelinde erwärmt, bis die blaue Farbe in Rot umschlägt, dann abermals alkalisch gemacht und wieder Methylsulfat zugesetzt, bis die Methylierung ziemlich vollständig geworden ist. Der rote Niederschlag wird wiederholt mit etwas verdünnter Kalilauge ausgekocht, getrocknet und wie früher beschrieben gereinigt. Die nach diesem Verfahren gewonnene Substanz schmolz nach Rotfärbung von 200° an bei etwa 295° zu einem roten Öl.

Bei der Ausführung obiger Versuche erfreuten wir uns der eifriger Unterstützung von Frl. Dr. Constanze Bauer.

Erlangen und Höchst a. M.