

**325. Kurt Brass und Josef Fiedler: Über die Kondensation von Aldehyden mit  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure (bzw. -anilid) und über die Spaltung von Dinaphthyl-methanen.**

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 23. September 1932.)

Die Arbeit ist im Anschluß an die Untersuchung von K. Brass und P. Sommer<sup>1)</sup> über die Kondensation von Formaldehyd mit  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure-arylidien entstanden, weil die Reaktionsweise anderer Aldehyde gegenüber  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure und ihren Arylidien und das Interesse an der Spaltung substituierter Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäuren zu weiterer Fortsetzung anregten. Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäure ergab bei der Spaltung nach K. Fries und E. Hübner<sup>2)</sup> 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoësäure<sup>1)</sup>. Wenn es gelang, andere Aldehyde mit  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure zu kondensieren, so sollten alkylierte oder arylierte Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäuren entstehen. Deren Spaltung aber sollte zur Bildung der in der Methylgruppe alkylierten oder arylierten 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoësäuren führen.

Die Versuche sind zunächst mit Acetaldehyd und Crotonaldehyd aufgenommen worden. Von A. von Baeyer<sup>3)</sup> und seinen Schülern ist gefunden worden, daß zahlreiche Phenole leicht mit Aldehyden (darunter auch Acetaldehyd und Chloral) zu Kondensationsprodukten der allgemeinen Formel R.CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH)<sub>2</sub> zusammentreten.

Einschlägige Arbeiten sind ferner die von L. Claisen<sup>4)</sup> bzw. von A. Claus und E. Treiner<sup>5)</sup>. Es ist nun auffallenderweise nicht gelungen, auf irgend einem Weg Acetaldehyd, Paraldehyd oder Metaldehyd bzw. Crotonaldehyd mit  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure (bzw. deren Anilid) zu kondensieren. Dagegen hatten Kondensationsversuche mit Chloral Erfolg. Hierzu ist außer den schon genannten Arbeiten<sup>3)</sup> auch eine Untersuchung von A. Russanow<sup>6)</sup> zu erwähnen, der aus  $\alpha$ -Naphthol und Chloralhydrat Chloral-di- $\alpha$ -naphthol CCl<sub>3</sub>.CH(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH)<sub>2</sub> erhielt.  $\beta$ -Naphthol und Chloralhydrat reagierten unter gleichen Bedingungen bedeutend langsamer und gaben in geringer Menge Chloral-di- $\beta$ -naphthol-anhydrid CCl<sub>3</sub>.CH(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> B. 61, 993 [1928]; Monatsschr. Textil-Ind. 43, 213 [1928], s. a. P. Sommer, Dissertat., Stuttgart 1927, sowie F. Mayer, Fortschrittsber. Chem.-Ztg. 1929, 48. Unsere Feststellungen haben bei verschiedenen Praktikern keine Zustimmung gefunden; s. E. Scheel, Monatsschr. Textil-Ind. 44, 80 [1921]; H. Pomeranz, Textilber. 11, 127 [1930]. Die dort aufgestellten Behauptungen müssen so lange abgelehnt werden, bevor unsere Ergebnisse nicht durch entsprechende Versuche widerlegt sind.

<sup>2)</sup> B. 89, 435 [1906]; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Dtsch. Reichs-Pat. 161.450 [1904]. Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 8, 163 [1908].

<sup>3)</sup> B. 5, 25, 280, 1095 [1872]; E. Jäger, B. 7, 1197 u. E. ter Meer, B. 7, 1200 [1874]; R. Fabinyi, B. 11, 283 u. A. Steiner, B. 11, 287 [1878].

<sup>4)</sup> B. 19, 3318 [1886], A. 237, 261 [1887]; s. a. W. Wolff, B. 26, 84 [1893].

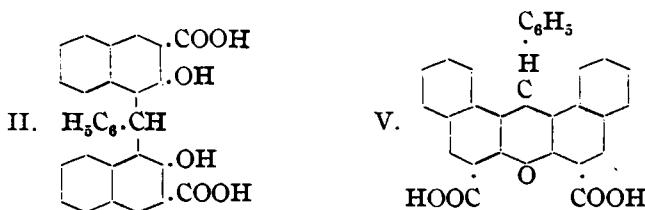
<sup>5)</sup> B. 19, 3009 [1886].

<sup>6)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1891, 217; B. 25, Ref. 333 [1892].

Ähnlich verläuft die Einwirkung von Chloralhydrat auf  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure, wenn man die Komponenten in konz. Schwefelsäure oder in Eisessig und Schwefelsäure auf einander einwirken läßt. Neben Produkten, auf deren Untersuchung verzichtet wurde, bildet sich dabei die reine *ms*-Trichlormethyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbon-säure (I) nur in einer Ausbeute von 8—9 % d. Th. Das reine Pyran (I) ist farblos, krystallisiert und nur in hochsiedenden Lösungsmitteln löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich farbig und mit Fluorescenz. Acetylieren läßt es sich nicht, dagegen kann man leicht seinen Diäthylester gewinnen, der sich durch einen scharfen Schmp. auszeichnet.

Für die Versuche mit Benzaldehyd sei auf die zahlreichen früheren Arbeiten über seine<sup>7)</sup> Kondensation und die seiner Abkömmlinge<sup>8)</sup> mit  $\beta$ -Naphthol verwiesen. Aber auch  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure (in Form ihres Esters) ist schon dieser Kondensation unterworfen worden, wie die von G. Goldschmidt<sup>9)</sup> angeregten Arbeiten beweisen<sup>9)</sup>. Dabei konnte jedoch der Zusammentritt von nur je 1 Mol. der Komponenten beobachtet werden. Erst bei Anwendung von *p*-Tolylaldehyd<sup>10)</sup>, sowie von Anisaldehyd<sup>11)</sup> wurde als Nebenprodukt eine Verbindung gefaßt, welche auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol.  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure-methylester enthielt.

Kondensiert man die freie  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure mit Benzaldehyd in Eisessig-Lösung mittels konz. Chlorwasserstoffsäure, so erhält man Benzal-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäure (II) in einer Ausbeute von 50 %. Diese



Säure ist grüngelb, schwer löslich, löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe und gibt eine Diacetylverbindung.

Bei der Spaltung der Säure (II) mit Zinkstaub in alkal. Lösung<sup>3)</sup> waren je 1 Mol.  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure und 1-Benzyl- $\beta$ -oxy-naphthoësäure zu erwarten. Die Spaltung ergab jedoch keine 1-Benzyl- $\beta$ -oxy-naphthoësäure<sup>9)</sup>, sondern weit mehr als 1 Mol.  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure, meistens fast 1.5 Mol.,

<sup>7)</sup> L. Claisen, loc. cit.; W. Trzinski, B. **16**, 2838 [1883], **17**, 499 [1884]; J. T. Hewitt u. A. Y. Turner, B. **34**, 202 [1901].

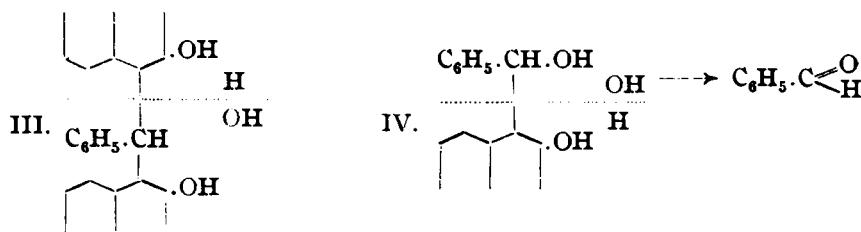
<sup>8)</sup> M. Rogow, B. **33**, 3535 [1900]; M. Zenoni, Gazz. chim. Ital. **23**, II 215 [1892], B. **26**, Ref. 937 [1893]; O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. **48**, 543 [1927], **49**, 133 [1928], **50**, 16 [1928].

<sup>9)</sup> F. Friedl, Monatsh. Chem. **31**, 917 [1910]; L. Roslav, Monatsh. Chem. **34**, 1503 [1913]; s. a. I. Selb, Monatsh. Chem. **34**, 1567 [1913].

<sup>10)</sup> M. Rebek, Monatsh. Chem. **34**, 1519 [1913]; F. Weishut, Monatsh. Chem. **34**, 1547 [1913].

<sup>11)</sup> K. Lugner, Monatsh. Chem. **36**, 143 [1915], sowie M. Rebek, B. **62**, 477 [1929].

und Hydro-benzoin. Dieses Ergebnis gestattet uns, einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion, für den das nachstehende Formelschema (III, IV):



aufgestellt sei. Die Reaktion läuft nicht als reduktive Spaltung im Sinne der von K. Fries und E. Hübner angegebenen Gleichung<sup>2)</sup> ab. Das Wesentliche ist eine Hydrolyse, die zunächst (III) zu einer Oxybenzyl-β-oxy-naphthoësäure führt. Diese spaltet unter weiterer Hydrolyse (IV) Benzaldehyd ab, wofür auch die Beobachtungen von F. Friedl<sup>12)</sup> sprechen. In der Tat ist der Geruch nach Benzaldehyd während der Spaltung, ja auch bei der Behandlung der Benzal-di-β-oxy-naphthoësäure (II) in siedender 10-proz. Natronlauge ohne Zinkstaub, deutlich wahrnehmbar. Der Benzaldehyd verfällt nun der Acyloin-Kondensation<sup>13)</sup> und geht in Benzoin über. Jetzt erst tritt in der alkal. Lösung unter der Wirkung des Zinkstaubs Reduktion zu Hydro-benzoin ein.

Aus dem Auftreten von Hydro-benzoin ist weiterhin zu folgern, daß auch in den früheren Fällen der Spaltung in alkal. Lösung mit Zinkstaub (K. Fries und E. Hübner, loc. cit., K. Brass und P. Sommer, loc. cit.), der Methan-Kohlenstoff durch Hydrolyse vom Kern getrennt wird. Die so entstehenden Oxymethyl-β-naphthole werden dann sekundär zu Methyl-β-naphtholen reduziert, aber durch Alkali nicht verändert, während die Oxybenzyl-β-naphthole hierbei Benzaldehyd abspalten.

Die beiden Hydroxylgruppen der [Phenyl-methylen]-di-β-oxy-naphthoësäure (II) neigen leicht zu intramolekularer Wasser-Abspaltung. Wenn man die Säure oder ihre Diacetylverbindung mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure oder in siedender Nitro-benzol-Lösung erhitzt, tritt Anhydrisierung zu *ms*-Phenyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbonsäure (V) ein. Das Pyran (V) läßt sich auch auf direktem Wege aus β-Oxy-naphthoësäure und Benzaldehyd in konz. Schwefelsäure herstellen. Es ist krystallisiert, farblos und sehr schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich schwer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Der kryst. Diäthylester zeigt einen charakteristischen Schmp.

In der gleichen Weise wie β-Oxy-naphthoësäure kondensiert sich ihr Anilid nicht mit Benzaldehyd. Unter den Bedingungen, unter denen die freie Säure mit Benzaldehyd zu II zusammentritt, reagieren Anilid und Benzaldehyd überhaupt nicht. Dagegen führen jene Bedingungen, die bei Darstellung von V einzuhalten sind, zur Bildung des *ms*-Phenyl-[di-

<sup>12)</sup> loc. cit., S. 925.

<sup>13)</sup> Zahlreich sind die Versuche, die Acyloin-Kondensation auf die Wirkung des Alkalis allein zurückzuführen. Eine Diskussion dieser Frage siehe bei E. Stern, Ztschr. physikal. Chem. 50, 511 [1905].

naphtho-pyran]-dicarbonsäure-dianilids, das in einer Ausbeute von etwa 50 % gewonnen wird. Auch dieses Pyran ist farblos und schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich sehr schwer mit rosa Farbe und orange-farbener Fluorescenz.

### Beschreibung der Versuche.

#### *ms*-Trichlormethyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbonsäure (I).

Das Verhältnis, in dem die Komponenten zur Anwendung kommen, ist ohne Einfluß auf die stets sehr geringe Ausbeute an reinem Kondensationsprodukt. 2 g kryst. techn.  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure (1 Mol.) vom Schmp. 217° werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Dann fügt man 1.76 g Chloralhydrat (1 Mol.) in kleinen Anteilen zu und röhrt so lange, bis alles zu einem Brei erstarrt ist. Dieser wird säure-frei gewaschen und der Filter-Rückstand schließlich noch 3-mal mit Wasser ausgekocht. 1.9 g Rohprodukt. Es ist sehr leicht in Alkohol mit brauner Farbe löslich und krystallisiert farblos aus (0.2 g = 8 % d. Th.), während im Alkohol ein sprödes Harz gelöst bleibt.

Die reine *ms*-Trichlormethyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbonsäure ist außerordentlich schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Äther, Alkohol, unlöslich in Benzol, Toluol und Xylool. Aus Nitro-benzol, in dem sie sich rot löst, oder besser aus Pyridin: weißes, krystallinisches Pulver, Zersetzung ab 315°. In verd. Laugen leicht löslich; konz. Alkali fällt ein farbloses Dinatriumsalz als seidigen Schleier. Konz. Schwefelsäure löst mit rot-orange Farbton und starker, gelbgrüner Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung schwach rosa.

0.2489 g Sbst.: 0.5385 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O. — 0.0902 g Sbst.: 0.0796 g AgCl. — 0.0106 g Sbst. in 0.5898 g Campher (Schmp. 177°): Δ = 1.5°.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 59.08, H 2.68, Cl 21.82, Mol.-Gew. 487.5.

Gef., „ 59.01, „ 2.90, „ 21.88, „ 479.

0.1739 g Sbst.: 7.32 ccm 0.1-n. NaOH (Phenol-phthalein).

C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>O(COONa)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Na 0.0164 g Gef. Na 0.0168 g.

Diäthylester: 0.1 g der reinen Säure mit 5 ccm einer 6-proz. alkohol. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmen. Über Nacht stehen lassen, gelbbraune Kryställchen abfiltrieren, mit wenig Alkohol übergießen, mit Wasser nachwaschen. Ausbeute 87 % d. Th. Leicht löslich in Benzol, Xylool, Chloroform, Nitro-benzol und Pyridin. In der Hitze auch gut löslich in Aceton, Äther, Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Aus Eisessig farblose Blättchen. Schmp. 193°. In verd. Alkalilauge unlöslich. Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich der Ester wie die freie Säure.

0.1492 g Sbst.: 0.3270 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O. — 0.1924 g Sbst.: 0.1529 g AgCl. — 0.0103 g Sbst. in 0.1310 g Campher (Schmp. 179°): Δ = 5.75°.

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 61.81, H 3.89, Cl 19.57. Mol.-Gew. 543.5.

Gef., „ 61.60, „ 3.96, „ 19.66. „ 547.

### Benzal-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäure (II).

10 g  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure (2 Mol.) wurden auf dem Wasserbade in 80 ccm Eisessig gelöst und hierauf mit 3.5 ccm Benzaldehyd (1 Mol.) versetzt. Während die Lösung durchgerührt wird, fügt man nach und nach 10 ccm konz. Salzsäure zu. Nach einiger Zeit fallen grüngelbe Nadelchen aus, und die Flüssigkeit erstarrt schließlich zu einem Brei. Nach 5-stdg.

Erwärmten wird heiß abgesaugt, der Rückstand noch 3-mal mit Eisessig ausgekocht und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 6 g = 50 % d. Th. Die so behandelte Verbindung ist vollkommen rein und zersetzt sich ab 253°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure rasch mit tief rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. In verd. Alkalilauge mit gelbgrüner Farbe löslich, in Eisessig, Benzol, Xylol und Chloroform fast unlöslich, dagegen sehr gut löslich in Aceton und Pyridin; in Alkohol bei Siedehitze gut mit gelber Farbe, in Nitro-benzol sehr gut mit dunkelroter Farbe löslich. In der siedenden Nitro-benzol-Lösung erfolgt glatter Übergang in das Pyran-Derivat. Dieses bildet sich auch in siedendem Eisessig mittels konz. Schwefelsäure.

0.1322 g Sbst.: 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.0143 g Sbst. in 0.2377 g Campher (Schmp. 177°): Δ = 5°.

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 74.89, H 4.34. Mol.-Gew. 464.  
Gef. „ 74.66, „ 4.50, „ 458.

Durch keinerlei Abänderung der Bedingungen ist es gelungen, eine Erhöhung der Ausbeute zu erzielen. Die nicht in Reaktion getretene β-Oxy-nnaphthoesäure kann restlos zurückgewonnen werden. Ohne Zweifel verfällt der Benzaldehyd sehr rasch der Oxydation, so daß die Kondensation schon nach 50-proz. Umsatz stehen bleibt.

**Diacetylverbindung:** Acetylierung führt zu einer gelblichen Lösung mit grüner Fluorescenz; sie wird mit viel Wasser versetzt. Leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol. Aus Benzol umkrystallisiert. Zers.-Pkt. 285°. Mit 10-proz. Natronlauge sofortige Verseifung, ebenso mit konz. Schwefelsäure (violettrote Färbung). Geht bei längerem Kochen in Eisessig oder in Pyridin-Xylol leicht unter Verseifung und Wasserabspaltung in das Pyran (V) über.

0.1637 g Sbst.: 0.4327 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.5715 g Sbst.: 20.8 ccm 0.1-n. KOH (alkoholisch).

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 72.24, H 4.41, CO.CH<sub>3</sub> 15.70.  
Gef. „ 72.09, „ 4.51, „ 15.66.

**Spaltung:** In einem Rundkolben mit weitem Hals wurden 5 g reine Benzal-di-β-oxy-naphthoesäure mit 6.25 g reinem Zinkstaub und 5 g Ätznatron in 50 ccm Wasser unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 10-stdg. gleichmäßigem Sieden, wobei deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auftritt, wird über Nacht erkalten gelassen. Man erwärmt nach Zugabe von 2 g Zinkstaub noch weitere 10 Stdn., wodurch die Spaltung vollendet wird. Um sich zu überzeugen, ob dies der Fall ist, wird ein kleiner Teil der Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure angesäuert und die entstehende Fällung mit konz. Schwefelsäure auf unveränderte Benzal-di-β-oxy-naphthoesäure geprüft (rotviolette Färbung). Fällt die Probe negativ aus, so wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und dann filtriert. Den Rückstand wäscht man mit heißem Wasser, vereinigt alle Filtrate und unterwirft sie der Wasserdampf-Destillation. Die Destillate sind milchig trüb und werden ausgeäthert. Der Äther hinterläßt feine Kräställchen in einem rötlichbraunen Harz. Behandelt man jetzt mit gekühltem Alkohol, so löst dieser die harzigen Anteile, in denen das Hydro-benzoin enthalten ist, und die Kräställchen bleiben zurück. Die braune alkohol. Lösung ließ man eindunsten; aus dem Rückstand gewannen wir mit Hilfe von Methylalkohol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff das Hydro-benzoin in Form von farblosen, stark glänzenden Krästallsmimern.

Schmp. 136.2° (konst.). Synthet. Hydro-benzoin<sup>14)</sup> schmolz bei 136.8°; Schmp. der Mischung 136.5°.

Die oben erwähnten, in Alkohol unlöslichen Krystallchen lassen sich aus Methylalkohol bzw. Benzol umlösen. Farblose Krystalle von wachs-artiger Weichheit und dem unscharfen Schmp. 58—62°. Möglicherweise liegt  $\alpha$ -Oxy-dibenzyl<sup>15)</sup> vor, das durch Reduktion von Hydro-benzoin entstanden sein könnte.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wird mit Salzsäure angesäuert, wobei die  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure ausfällt. Sie wird über ihr Natriumsalz gereinigt und hat dann sogleich den richtigen Schmp. 218°. Man erhält 2.95 g, d. i. 1.5 Mol. oder 75 % jener Menge, die sich nach Abspaltung des Benzalrestes bilden muß.

#### *ms-Phenyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbonsäure (V).*

a) Direkte Darstellung: 10 g  $\beta$ -Oxy-naphthoësäure (2 Mol.) werden in 60 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Dann fügt man unter Röhren und Kühlen nach und nach eine Lösung von 3.5 ccm Benzaldehyd (1 Mol.) in 30 ccm Eisessig zu. Am nächsten Tage wird in 4 l Wasser eingehürt, abgesaugt und säure-frei gewaschen. Die kakaobraune Rohfällung (11.2 g) wird mit Alkohol und Aceton ausgekocht. So erscheint das Pyran fast farblos (3 g = 25.5 % d. Th.).

Aus Pyridin umkrystallisiert besitzt es den Zers.-Pkt. 337°. Unter dem Mikroskop kleine Prismen. Aus Pyridin-Alkohol oder Pyridin-Benzol bis zu 2 mm lange, farblose Prismen. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitro-benzol und Pyridin, unlöslich. In konz. Schwefelsäure schwer löslich mit gelber Farbe. Beim vorsichtigen Erwärmen erfolgt die Auflösung sehr rasch mit kressenroter Farbe und grünelber Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in rosa über, und die Fluorescenz verschwindet.

0.1448 g Sbst.: 0.4145 g CO<sub>2</sub>, 0.055 g H<sub>2</sub>O. — 0.2470 g Sbst. in 22.585 g Nitro-benzol (K = 50.1): Δ = 0.12°.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 78.01, H 4.06. Mol.-Gew. 446.14.  
Gef. „ 78.07, „ 4.25. „ 456.6.

b) Darstellung aus Benzal-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäure (II): 1) Die Säure in siedendem Nitro-benzol lösen und kurze Zeit im Sieden erhalten. Aus der bordeauxroten Lösung scheidet sich dann das Pyran ab. Aus Pyridin farblose Prismen. Überführung in den Diäthylester. Schmp. 183°. Schmp. seiner Mischung mit dem auf andere Art erhaltenen Ester zeigte keine Depression. — 2) 4 g Benzal-di- $\beta$ -oxy-naphthoësäure mit einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 30 Stdn. erwärmen. Die rotviolette Lösung scheidet beim Erkalten das Pyran aus. Auskochen mit Alkohol und Aceton und aus Pyridin umkrystallisieren. Zers.-Pkt. 337°. Ausbeute 0.70 g = 19 % d. Th.

<sup>14)</sup> Beilstein, VI, 1003 (4. Aufl.). Als Schmp. des Hydro-benzoins finden sich 134°, 136°, 138° und 138—139° in der Literatur angegeben. Wir haben das für den Vergleich benötigte Hydro-benzoin nach A. Breuer und Th. Zincke, A. 198, 150 [1879] dargestellt.

<sup>15)</sup> Beilstein, VI, 683 (4. Aufl.). Für  $\alpha$ -Oxy-dibenzyl sind in der Literatur die Schmpps. 62°, 66—67° und 67—68° angegeben.

Diäthylester: Herstellung wie früher. Beim Erkalten farblose, bis 3 cm lange federförmige Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Äther. Aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 182.5—183°. In Sodalösung oder ganz verd. Alkalilaugen unlöslich.

0.1919 g Sbst.: 0.5527 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 78.85, H 5.22. Gef. C 78.63, H 5.32.

*m*-Phenyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbonsäure-dianilid: 15 g kryst. β-Oxy-naphthoesäure-anilid (1 Mol.) (Schmp. 248°) wurden in 80 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dazu eine Lösung von 6 ccm Benzaldehyd (1 Mol.) in 40 ccm Eisessig, welcher vorher mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt worden war, unter Rühren und Kühlen zufüßen gelassen. Nach 5 Tagen in viel Wasser gießen (11.1 g Rohprodukt). Das Roh-Pyran wird wie oben behandelt (8 g = 48% d. Th.). Aus Pyridin farblose, mikroskopische Prismen. Zers.-Pkt. 365°. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich. In konz. Schwefelsäure sehr schwer löslich mit rosa Farbe und ganz schwacher orangefarbener Fluorescenz. In der Wärme rasche Lösung, intensivere Farbe, schwächere Fluorescenz.

0.1103 g Sbst.: 0.3335 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O. — 0.2357 g Sbst.: 9.85 ccm N (22°. 754 mm). — 0.1645 g Sbst. in 20.215 g Phenol (K = 72): Δ = 0.1°.

C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.52, H 4.74, N 4.64, Mol.-Gew. 596.2.  
Gef., 82.46, „ 5.01, „ 4.67. „ 618.5.

### 326. Kurt Brass und Erich Clar: Trihalogenide des Perylens (Vorlauf. Mitteil.).

[Aus d. Institut für organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule, Prag u. aus d. Istituto di Chimica Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 28. September 1932.)

Im Verlauf unserer gemeinsamen Untersuchung<sup>1)</sup> über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihre Fähigkeit, Molekülverbindungen<sup>2)</sup> zu bilden, konnte folgende merkwürdige Beobachtung gemacht werden: Versetzt man eine warme, nahezu gesättigte Lösung von Perylen in Benzol mit einem Überschuß an Brom in Benzol, so fällt sofort ein tief braunschwarzer, in Nadeln kristallisierender Körper aus. Er wurde noch warm über einem Glasfrit-Filter abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

Nach kurzem Trocknen im Vakuum bei 90° ergab die Analyse folgende Werte:

27.50 mg Sbst.: 48.58 mg CO<sub>2</sub>, 5.38 mg H<sub>2</sub>O. — 3.222 g Sbst.: 1.579 g Br.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub> (491.84). Ber. C 48.80, H 2.46, Br 48.74.

Gef., 48.39, H 2.25, „ 49.01<sup>3)</sup>.

Der Körper, der ziemlich beständig ist, beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 162° unter Gasentwicklung zu einer zähen, gelben Masse, anscheinend einem Gemisch von Brom-perylenen, das bei 175° dünnflüssig wird. Er zersetzt sich beim Erhitzen sowohl für sich wie in Lösungsmitteln und gibt Brom in der Kälte sofort an Pyridin, Aceton und Metalle ab. Des-

<sup>1)</sup> s. B. 65, 853 [1932], Fußnote 12.

<sup>2)</sup> K. Brass u. E. Tengler, B. 64, 1650 [1931].

<sup>3)</sup> Die Brom-Bestimmung wurde von Dr.-Ing. Schoeller, Berlin, ausgeführt.