

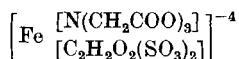
Die rechnerische Auswertung der Job-Kurve nach der besprochenen Methode lieferte als Assoziationskonstante die folgende Zahl:

$$\text{bei pH} = 5,4 \text{ und } [X]_t = 3,6 \cdot 10^{-3}: \frac{[\text{FeXBz}]}{[\text{H}_2\text{Bz}] \cdot [\text{FeXOH}]} = 1,22 \cdot 10^4.$$

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 $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]$, $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2]^-$, ein violettes komplexes Anion $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2]^{-5}$ und ein rotes komplexes Anion $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2]_3^{-9}$. Bei Gegenwart von Nitrilo-triacetat bildet sich ein blauvioletter „Mischkomplex“



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.)

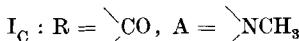
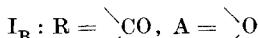
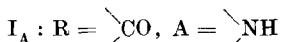
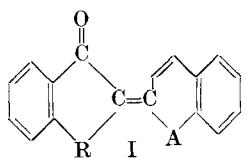
Bekanntlich hat sich, entgegen der alten *Eibner'schen Ansicht*¹⁾, für Chinophtalon die Konstitution I_A einwandfrei beweisen lassen²⁾. Während die Vinylenhomologen solcher Merocyanine besonders durch *R. Wizinger* und seine Schule³⁾ schon eine eingehende Bearbeitung erfahren haben, ist die Gruppe der einfachsten Äthylenfarbstoffe, welche direkt mit Chinophtalon vergleichbar sind, bis heute sozusagen

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

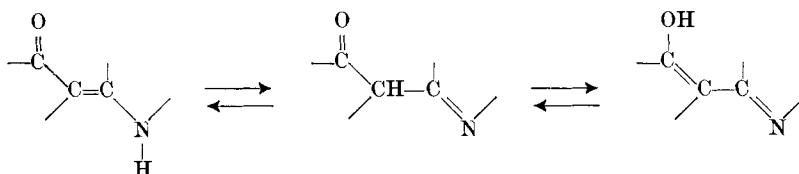
²⁾ *R. Kuhn & F. Bär*, A. 516, 155 1935; *Baboo Mehta*, Diss. Bonn 1937); *W. Jenny*, Diss. Zürich 1946; *E. H. Bottke*, Diss. Bonn 1931.

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



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



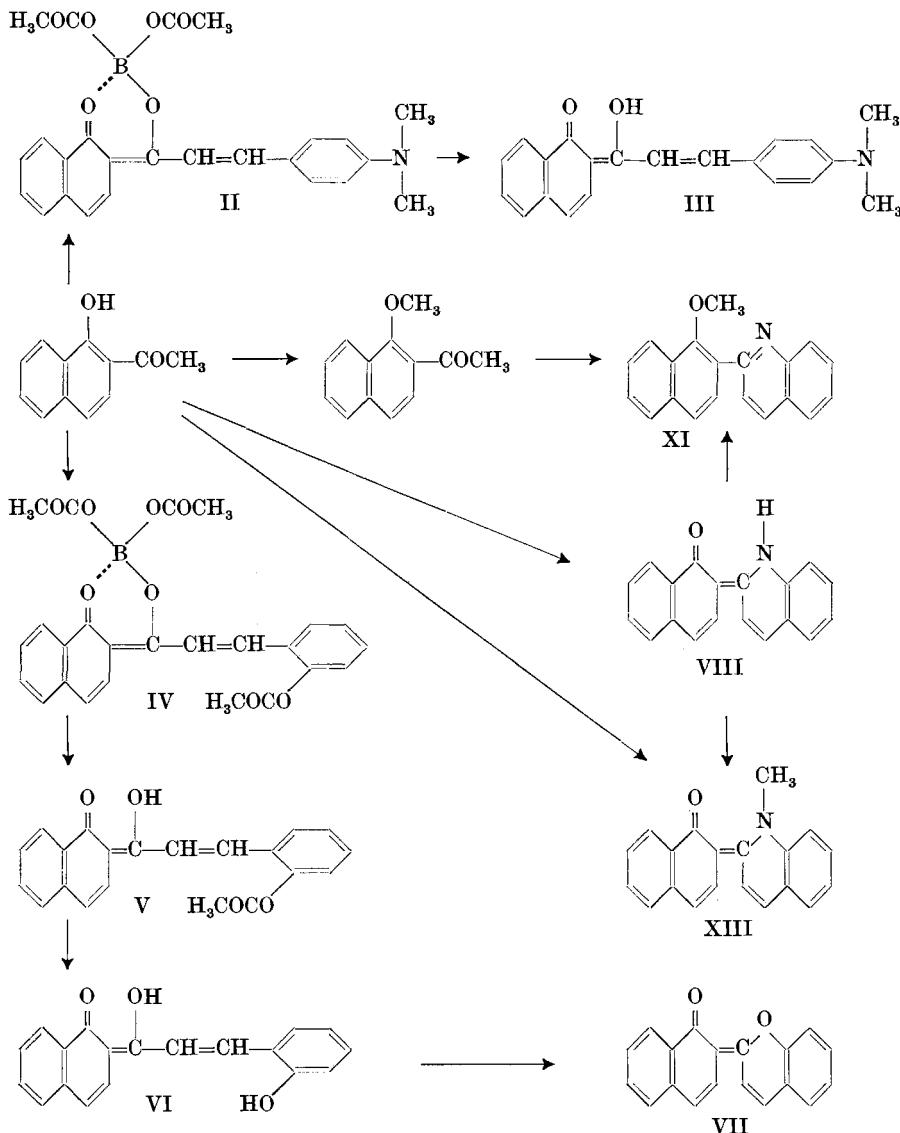
und die Natur des Ringgliedes R einen grossen Einfluss auf das optische Verhalten dieser Farbstoffe haben. In dieser ersten Mitteilung wollen wir über die Synthese einiger Farbstoffe der Naphtalin- und Thionaphthenreihe berichten.

Zur Darstellung des Sauerstoffisologen (I_B) des Chinophtalons ergab sich in einer früheren Arbeit¹⁾ 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 Thionaphthenderivate 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'-Acetoxy-benzyliden-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. Nägele & J. Tambor²⁾ dargestellten 2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-1-methoxy-naphtalin zeigt einen auffallenden Farbunterschied. Die Verbindung III ist rot, während das Methoxyderivat von Nägele & 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 wässriger Natronlauge konnte aus der Verbindung V das Dioxychalkon VI dargestellt werden. Dieses bildet nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol orangegelbe

¹⁾ Soc. 1937, 479.

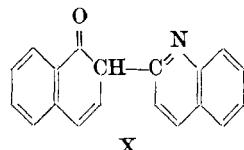
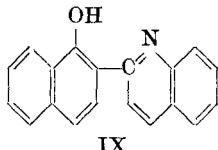
Kriställchen, welche bei 195° schmelzen. E. Schraufstätter & S. Deutsch¹⁾ beschrieben die Darstellung von 2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-naphtol-(1) aus Salicylaldehyd und 2-Aceto-naphtol-(1) in stark natronalkalischer Lösung bei 70° . Wir haben die Verbindung auch nach diesen Angaben aufgebaut und durch 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 Wasserabstritt 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 Nadelchen 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 Nadelchen, 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 wässrigem 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 wässrig-alkoholischer Natronlauge als auch in Piperidin auf dem Dampfbad. Die Verbindung scheint schon von Jnanendra Nath Ray 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°

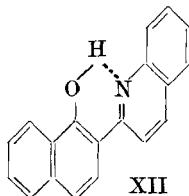
¹⁾ B. 81, 497 (1948).

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

schmelzen. *J. N. Rāy* 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.



Auch die tautomere Formel IX, welche von *J. N. Rāy* u. a. angenommen wurde, ist unwahrscheinlich, da das Methoxyderivat XI, welches wir aus 1-Methoxy-2-acetyl-naphthalin und o-Aminobenzaldehyd aufbauten, praktisch farblos ist. Aus absolutem Alkohol erhält man XI in schwach gelblichen, fast farblosen Kristallen, welche bei 110° schmelzen¹⁾. 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 vorschlagen²⁾.



Ausser der Farbe sprechen für diese Struktur die Schwerlöslichkeit in Alkohol und der relativ tiefe Schmelzpunkt. (Das N-Methyl-derivat 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. Rāy* 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 dunkelviolette amorphe Pulver. Wir vermuten, dass es sich hier um nicht ganz reines N-Methylderivat XIII handelt.

Frühere, nicht veröffentlichte Versuche zeigten, dass N-Methyl-chinophthalon (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 $240 \text{ m}\mu$ bis $1300 \text{ m}\mu$ aufgenommen (vgl. Fig. 1). Während die Farbstoffe VII und XIII zwischen 200 und $800 \text{ m}\mu$ 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.

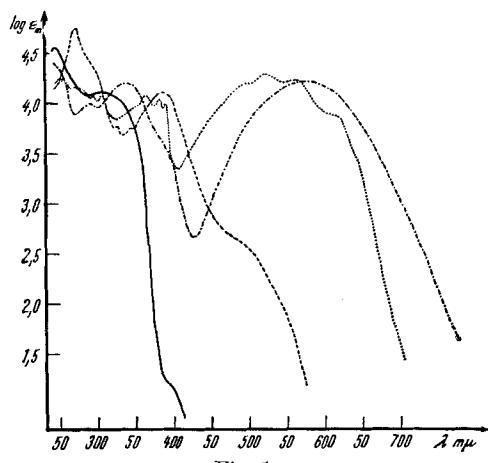
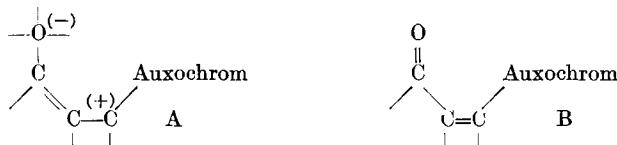


Fig. 1.
.....: VII ——: XI : XII -·-·-: XIII

Bei nicht salzartigen Merocyaninen wurde wiederholt beobachtet, dass die Körper mit 0-Ringschluss merklich tieferfarbig sind als diejenigen mit $\text{N}(\text{CH}_3)$ -Ringschluss¹⁾. Dieser Effekt wurde dahin gedeu-

¹⁾ Vgl. z. B. K. Tauss, loc. cit.

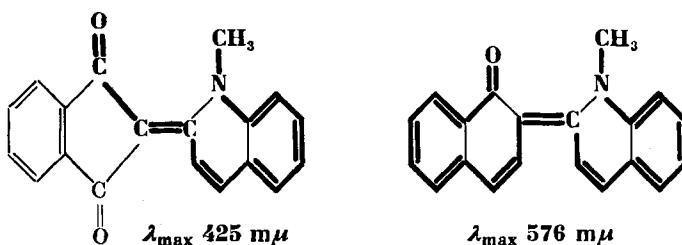
tet, dass die Verteilung der Elektronendichte dem intramolekularen ionoiden Zustand A näher liegt als dem unpolaren Äthylenzustand B.



Bei unseren Farbstoffen kann man nun gerade das Gegenteil beobachten. Der Körper mit N(CH₃)-Ringschluss (XIII) absorbiert merklich langwelliger (ca 50 m μ) als derjenige mit O-Ringschluss (VII). Die Konstitution liegt dem unpolaren Äthylenzustand B näher. Es liegen also ähnliche Strukturverhältnisse wie bei den von B. Cyriax¹⁾ dargestellten Äthylenazofarbstoffen vor.

Bei den salzartigen Säureadditionsprodukten (vgl. Tabelle) sind die Verbindungen mit O-Ringschluss tieferfarbig als diejenigen mit N(CH₃)-Ringschluss. Die tieferfarbigen Salze sind hydrolysenunbeständiger. Diese Effekte beruhen auf der Inversion der Auxochrome und wurden wiederholt beobachtet²⁾.

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 m μ . Diese überraschende Farbvertiefung wird verständlicher, wenn man bedenkt, dass sich bei der Verbindung XIII die Zahl der möglichen Grenzstrukturen bedeutend erhöht hat³⁾.

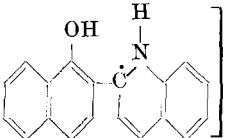
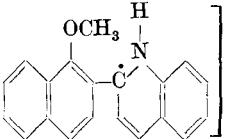
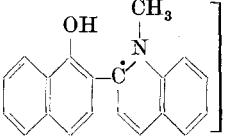
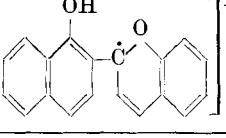
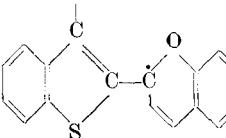
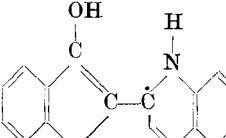


Der längste mögliche Weg für eine mesomere Elektronenverschiebung zwischen der auxochromen Gruppe >N(CH₃) und der chromophoren Gruppe >CO führt bei N-Methyl-chinophtalon über die dick eingezeichneten 5 konjugierten Doppelbindungen. Bei der Verbindung XIII erhöht sich die Zahl dieser Doppelbindungen auf 9.

¹⁾ Diss. Bonn 1936.

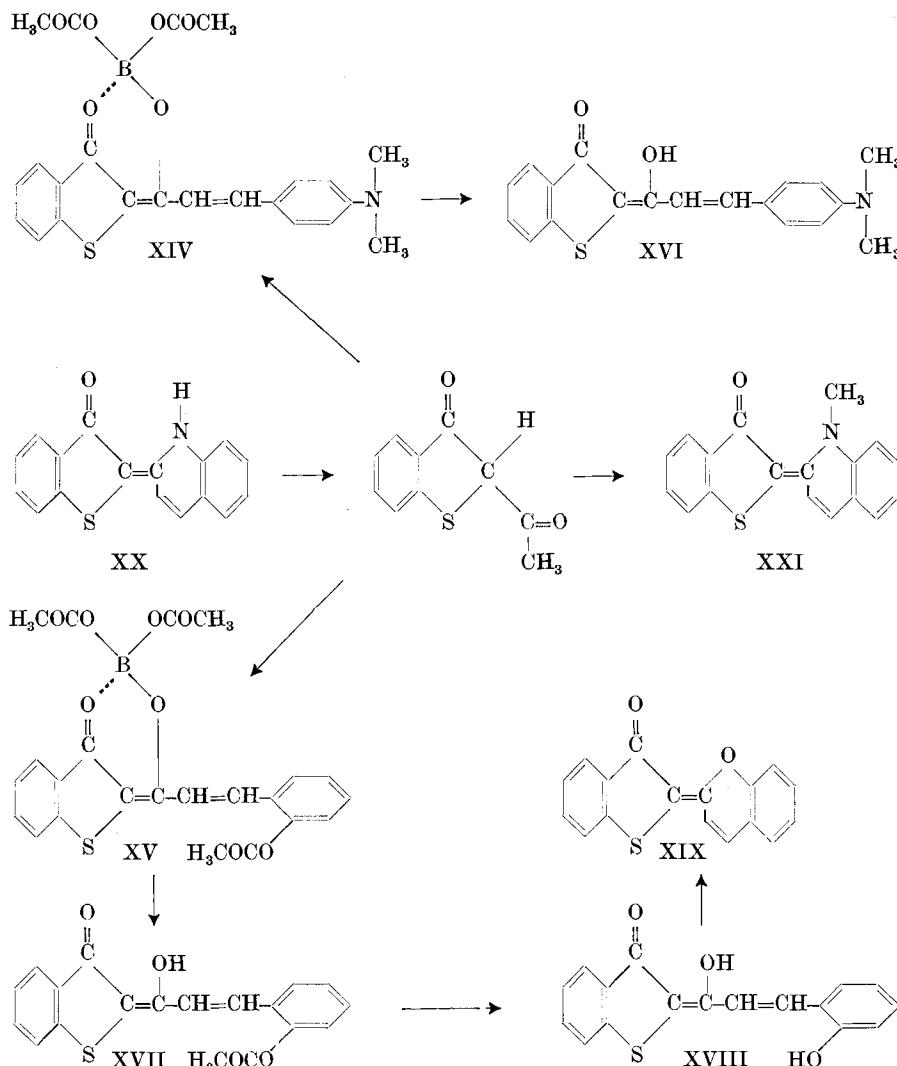
²⁾ R. Wizinger, J. pr. [N. F.], 157, 153—154 (1941).

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

Farbsalzaktion	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 Thionaphthenfarbstoffe wurden nach den gleichen Methoden wie die Naphtalinabkömmlinge aufgebaut. 2-Acetyl-3-oxy-thionaphthen 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 Nadelchen. 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 XX¹⁾ konnte durch Kondensation von 2-Acetyl-3-oxy-thionaphthen mit o-Aminobenzaldehyd in alkoholischer Natronlauge dargestellt werden. Es kristallisiert aus Eisessig oder viel Alkohol in roten Nadelchen, welche bei $186-186,5^{\circ}$ schmelzen. Wir finden also in der Thionaphthenreihe nicht den überraschenden Farbunterschied zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffisologen. Die aufgenommenen Absorptionsspektren²⁾ (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.

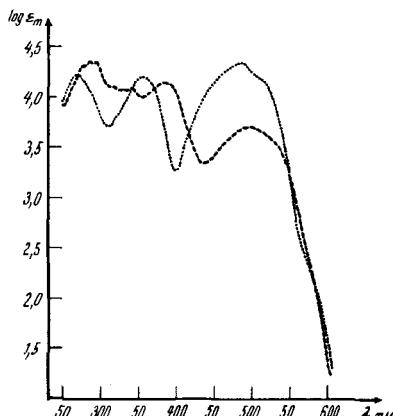


Fig. 2.
.....: XIX - - - : XX

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 Teil¹⁾.

Borkomplex von 2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-1-oxynaphthalin (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 tiefviolettt 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 trockenem Äther gewaschen. Ausbeute: 11,25 g. Violette Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Die Verbindung ist hygroskopisch.

2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-1-oxynaphthalin (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 CO₂ und 2,99 mg H₂O

7,280 mg Subst. gaben 0,281 cm³ N₂ (20°, 745 mm)

C₂₁H₁₉O₂N 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-oxynaphthalin (IV). 56,0 g 2-Aceto-naphtol-(1) und 38,0 g Salicylaldehyd wurden in 450 cm³ Essigsäure-anhydrid 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-oxynaphthalin (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 Nadelchen; zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol, Smp. 140°. Löst sich in wässriger Natronlauge mit orangegelber Farbe.

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

4,113 mg Subst. gaben 11,44 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

C₂₁H₁₆O₄ (332,34) Ber. C 75,89 H 4,85% Gef. C 75,91 H 4,92%

2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-1-oxynaphthalin (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 Nadelchen, 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 CO₂ und 2,22 mg H₂O

C₁₉H₁₄O₃ (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 48 stündigem 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 rot-violetten Nadelchen. Smp. 176—177°.

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

5,742 mg Subst. gaben 17,62 mg CO₂ und 2,31 mg H₂O

C₁₉H₁₂O₂ (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 Wasserstoffsperoxyd (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 Wasserstoffsperoxyd 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-Amino-benzaldehyd 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 achtständigem 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 Nadelchen, welche bei 165—166° schnolzen. 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 CO₂ und 2,24 mg H₂O

6,480 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N₂ (21°, 741 mm)

15,060 mg Subst. verbrauchten bei einer Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher* 6,72 cm³

0,02-n. Na₂S₂O₃.

C₁₉H₁₂ON 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 hydrolyseren. 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, orange-farbene 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-napthalin¹⁾, 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 ₂ O
7,300 mg Subst. gaben 0,311 cm ³ 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-chinophthalon (I_c). 3,7 g 2-Acetyl-indandion-(1,3)²⁾ und 2,7 g 2-Methylamino-benzaldehyd³⁾ wurden mit 4,0 cm³ Piperidin versetzt. Dabei erhitzte sich die Mischung sehr stark. Nach 5 stündigem 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-chinophthalon (Smp. 253°). Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Methylalkohol erhielt man lange, gelbe Nadeln. Smp. 253—254°. In konzentrierter Schwefelsäure kirschart 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 ₂ O
6,270 mg Subst. gaben 0,270 cm ³ N ₂ (22°, 744 mm)
C ₁₉ H ₁₃ O ₂ N 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 $3\frac{1}{2}$ tägigem 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 abließ. 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.

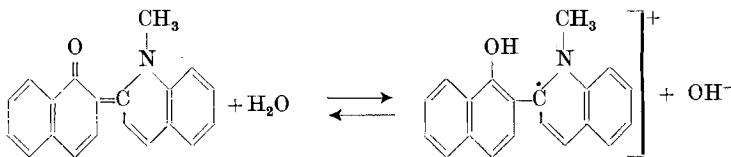
4,947 mg Subst. gaben 15,24 mg CO_2 und 2,36 mg H_2O

6,300 mg Subst. gaben 0,261 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (22° , 746 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}$ 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 $7-8^\circ$ 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 hydrolyseren auch beim Verdünnen mit beträchtlichen 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 cm^3 Essigsäureanhydrid wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Dampfbad eine Borpyroacetatlösung dargestellt. Hierauf wurden zu der warmen Lösung 1,1 g 2-Acetyl-3-oxythionaphten¹⁾ und 0,9 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd zugefügt. Die tiefviolette Lösung erhitze man noch zwei Stunden bei $90-95^\circ$. 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 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (21° , 740 mm)

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{NSB}$ Ber. C 61,21 H 4,91 N 3,10%
(451,39) Gef. „ 60,32 „ 5,09 „ 2,89%

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

2-(4'-Dimethylamino-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphthen (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 orangefarben um. Nach dem Abkühlen in Eis wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Rote Kristallchen 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 CO₂ und 2,00 mg H₂O

4,930 mg Subst. gaben 0,190 cm³ N₂ (26°, 743 mm)

C₁₉H₁₇O₂NS 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-oxythionaphthens (XV). 4,0 g 2-Acetyl-3-oxythionaphthen 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 5ständigem 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 gereinigt. 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 CO₂ und 1,69 mg H₂O

C₂₃H₁₉O₈SB 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-thionaphthen (XVII). 4,45 g Borkomplex XV wurden in 100 cm³ Alkohol (85-proz.) 10 Minuten verkocht. Die orangefarbene 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. 129¹⁾.

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

4,315 mg Subst. gaben 10,67 mg CO₂ und 1,66 mg H₂O

C₁₉H₁₄O₄S (338) Ber. C 67,45 H 4,14% Gef. C 67,48 H 4,30%

2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphthen (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 orangefarbene, kleine Nadelchen. Smp. 220²⁾.

6,039 mg Subst. gaben 15,25 mg CO₂ und 2,19 mg H₂O

C₁₇H₁₂O₃S 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-oxythionaphthen (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 Nadelchen.

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 Nadelchen. 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 CO₂ und 1,76 mg H₂O

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

2-Acetyl-3-oxythionaphthen und o-Aminobenzaldehyd (XX). 6,5 g o-Aminobenzaldehyd und 9,5 g 2-Acetyl-3-oxythionaphthen 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 8ständigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde mit 1000 cm³ Wasser versetzt, gut durchgeführt, 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 Nadelchen. 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 CO₂ und 1,79 mg H₂O

7,190 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (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 Absorptionspektra 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-oxythionaphthen mit Aldehyden bei Gegenwart von Borpyroacetat wurden tieffarbige Borkomplexe erhalten.

2. Durch Wasserabspaltung aus 2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-1-oxynaphthalin und 2-(2'-Oxy-benzyliden-aceto)-3-oxythionaphthen konnten neue, farbige Benzopyranderivate dargestellt werden.

3. Die Kondensation von 2-Aceto-naphtol-(1) und 2-Acetyl-3-oxy-thionaphthen 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.