

und im Vakuum stark eingeengt. Der Sirup wird hierauf mit Petroläther aufgenommen, die Lösung im Vakuum eingeengt und mit absolutem Alkohol gefällt. Das körnige Pulver wird im Vakuum bei 60° getrocknet.

0.2075 g Sbst.: 0.6581 g CO₂, 0.1932 g H₂O. — 0.4720 g in 18.226 g Benzol: Δ = 0.24° (Kryoskop.).

C₃₅H₃₀O. Ber. C 86.66, H 10.37, Mol.-Gew. 540.

Gef. „ 86.49, „ 10.43, „ „ 550.

Die Reaktion mit HCl-Äther wird von der autoxydierten Substanz nicht gegeben.

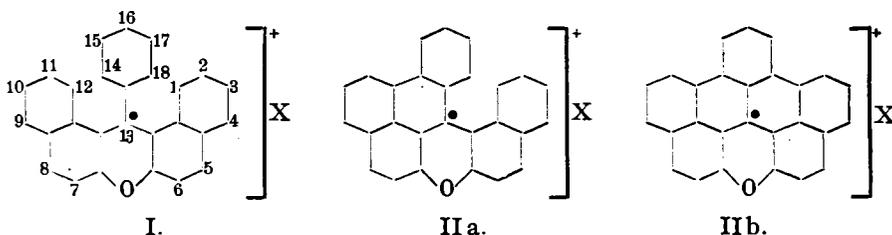
Schreckenstein a. d. Elbe.

287. W. Dilthey und F. Quint: Dehydrenium-Farbstoffe. Eine neue Klasse von Carbeniumsalzen (XXV. Mitteil. über Pyrenium-Verbindungen¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Anlässlich der Versuche²⁾, die die Herstellung von Hydroperoxyd-Derivaten aus Pyreniumsalzen bezweckten, wurde in der Reihe der 13-Phenyl-dibenzo-xantheniumsalze (I) die Beobachtung gemacht, daß Eisessig-Lösungen dieser Salze, die orangefelbe Farbe bisweilen mit grüngelber Fluoreszenz haben — die Carbinole selbst lösen sich in Eisessig ebenfalls mit der



Farbe der Salze —, einen veilchenblauen Ton mit einer besonders charakteristischen und intensiven orangefarbenen Fluoreszenz annahmen. Die Vermutung, der Farbwechsel möchte einer Oxydationswirkung folgen und über die Hydroperoxyde verlaufen, bestätigte sich nur in seinem ersten, nicht im zweiten Teil. Die Hydroperoxyde sind, obwohl die Farbstoffbildung unter Umständen durch Zusatz von Perhydrol gefördert werden kann, keine Zwischenprodukte der Farbstoffbildung. Wohl aber gelang es zu zeigen, daß bei Ausschluß von Sauerstoff die rote Fluoreszenz und die Farbstoffbildung mangelhaft blieben. Aber auch bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) tritt die Farbstoffbildung nicht immer, d. h. bei den verschiedenen Derivaten von I spontan auf, sondern es bedarf hierzu eines Anstoßes von Licht (Sonnen-

¹⁾ XXIV. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 141, 306 [1934].

²⁾ Pyreniumsalze, XVIII. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 131, 1 [1931]; XIX. Mitteil.: F. Quint u. W. Dilthey, B. 64, 2082 [1931].

strahlen, künstliche Lichtquellen³⁾). Bei Ausschluß von Licht unterbleibt der Farbwechsel mit Sicherheit. Ultraviolette Strahlen einer Analysenquarzlampe zeigen ganz geringe Wirkung.

Die naheliegende Annahme, es möchte der Oxydationsvorgang ganz einfach in einer Dehydrierung bestehen, bestätigte sich durchaus, denn einmal ging die Reaktion im Licht gut und glatt beim Ersatz des Sauerstoffs durch Methylenblau oder Chinon, und ferner konnte dann nach dem Vorgang besonders von R. Scholl im Aluminiumchlorid das Mittel aufgefunden werden, welches sogar die Bestrahlung manchmal überflüssig macht. Ähnlich der Aluminiumchlorid-Schmelze wirkt z. B. Zinkchlorid aber doch nicht so gut und bei verschiedenen Derivaten unterschiedlich. Welches Dehydrierungsmittel im einzelnen Fall anzuwenden ist, entnehme man dem Versuchs- teil. Erwähnt sei lediglich, daß die Salze und ihre Pseudobasen (Carbinole) einer individuellen Behandlung bei der Dehydrierung bedürfen. In einigen Fällen sind auch die zugehörigen Methane in Farbstoffe verwandelbar, aber wohl nur über die Carbinole bzw. die Carbeniumsalze.

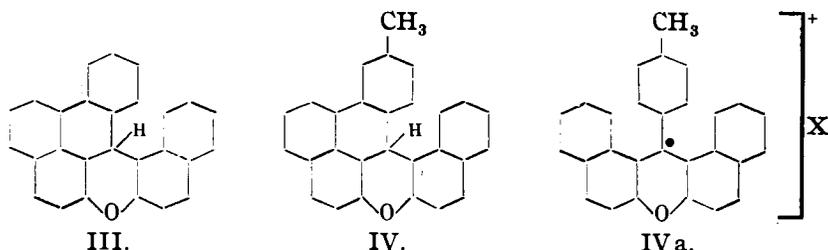
Den Beweis zu führen, daß es sich hier nur um eine Dehydrierung handelt, gelang zunächst durch die Analyse. Es bietet zwar nicht geringe Schwierigkeiten, reine Farbsalze herzustellen, einmal ihrer Schwerlöslichkeit wegen, dann ihrer Neigung wegen, amorph zu bleiben und kolloidale Lösungen zu geben, und manchmal auch wegen Fehlens eines klaren Schmelzpunktes, da sich die Salze vielfach bei sehr hoher Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen. Schließlich gelang es aber doch, reine Salze darzustellen, z. B. Perchlorate und besonders Pikrate, die sich in der Zusammensetzung nur durch geringeren Wasserstoffgehalt von den Ausgangssalzen unterschieden. Nach Formel I, die für diese Dinaphthopyrenium-Salze angenommen wird, dürfte der Dehydrierungsort zwischen den C-Atomen 1 und 18 bzw. 12 und 14 liegen, wo sich leicht ein neuer 6-Ring bilden kann. Nun ist aber unlängst⁴⁾ für die Benzo-xantheniumsalze mit nur einem β -Naphthyl-Rest streng bewiesen worden, daß der Eingriff der aldehydischen Komponente bei der Pyreniumsalz-Bildung stets in der 1-Stellung des 2-Naphthols erfolgt, wodurch die gewinkelte Lage des Naphthalinkerns in der Molekel gegeben ist. Daß in den vorliegenden Salzen auch der 2. Naphthalinkern gewinkelt sitzt, ist äußerst wahrscheinlich, wenn auch noch nicht streng bewiesen. Da hiernach die angegebene Dehydrierungsstelle 2-mal in der Molekel vorhanden ist, war es schwieriger, den Grad der Dehydrierung zu ermitteln, d. h. zwischen den beiden Formeln (IIa) und (IIb) zu wählen. Immerhin zeigte sich, daß, obwohl sich die Werte ja nur wenig unterscheiden, alle Analysen der Salze besser auf die Formel der einseitigen Dehydrierung (IIa), als die der doppel- seitigen (IIb) stimmten. Noch besser mußte sich dies durch Analyse der Carbinole bzw. Methane ermitteln lassen. Erstere sind aber bisher nicht in reinem Zustand erhalten worden⁵⁾.

³⁾ Die Lampen (500—1000 Watt) stellte uns die Firma Hilgers, Bonn, Meckenheimer Allee, zur Verfügung.

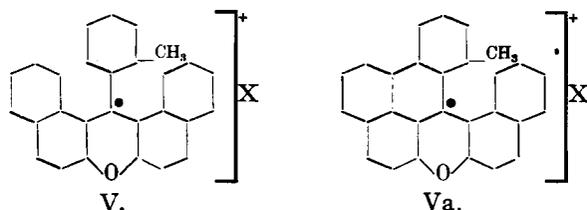
⁴⁾ Pyreniumverbindungen, XXIII. Mittel.: W. Dilthey, F. Quint u. F. Dahm, Journ. prakt. Chem. [2] **141**, 65 [1934]; XXIV. Mittel.: W. Dilthey u. F. Quint, Journ. prakt. Chem. [2] **141**, 306 [1934].

⁵⁾ Anm. b. d. Korr.: Erst neuerdings gelang ihre Darstellung.

Bessere Erfolge wurden bei der Reduktion erzielt. Mit Zinkstaub in Eisessig wird die blauviolette, rot fluoreszierende Salzlösung alsbald braungelb mit lebhaft grüner Fluoreszenz, und es läßt sich aus dieser luftempfindlichen Lösung bei genügender Vorsicht ein gelbes Reduktionsprodukt, das Methan des dehydrierten Salzes, erhalten. Dieses ließ sich gut in kristalliner, schmelzpunktreiner Form gewinnen und zeigte nun bei der Analyse — die C- und H-Werte der ein- und doppelseitig dehydrierten Methane, entsprechend den Formeln IIa und (IIb), unterscheiden sich um je 0.5% —, daß es nur eine Molekel Wasserstoff abgegeben und demgemäß die Formel III



hat. Das analoge Resultat wurde bei der Reduktion der *p*-Tolyl-Verbindung erzielt. Auch dieses Methan ließ sich — obwohl in Lösung luftempfindlich — in analysenreiner, kristalliner Form aus IVa nach Bestrahlung und Reduktion gewinnen und gab dann auf die Formel IV stimmende Werte. Um weitere Beweise für den einseitigen Ringschluß beizubringen, wurden verschiedene Substituenten in die *o*-Stellung des *meso*-Phenyl-Kerns eingeführt und zunächst der Abkömmling des *o*-Tolylaldehyds untersucht, bei denen unter normalen Umständen nur einseitige Dehydrierung stattfinden kann. Es zeigte sich, daß dieser Körper (Formel V) glatt zu einem Dehydreniumsalz Va oxydierbar war, das in allen seinen Eigenschaften, insbesondere der charakteristischen Farbe und Fluoreszenz dem zuvor erwähnten *p*-Homologen mit CH₃ in 16-Stellung (Formel IVa) und auch dem unsubstituierten Dehydreniumsalz

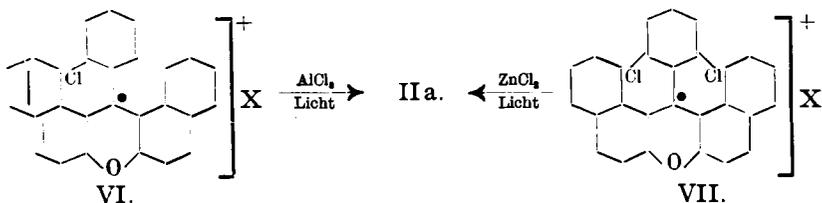


der Formel IIa vollkommen analog war. (Der Einfluß des Methyls und seiner Stellung auf Farbe und Fluoreszenz ist recht gering.)

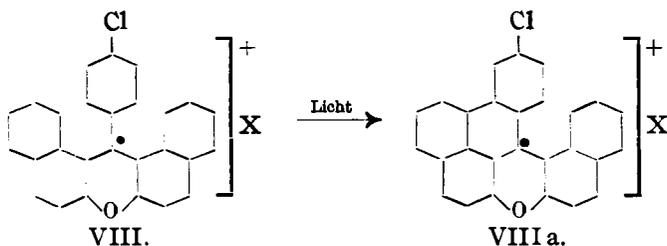
Das Dehydreniumsalz (Va) ließ sich auch gut reduzieren, und es trat eine dem Reduktionsversuch von (IIa) durchaus entsprechende braungelbe, luftempfindliche Eisessig-Lösung mit der charakteristischen grünen Fluoreszenz auf. Obwohl es nicht gelang, dieses Methan in analysierbare Form zu bringen, kann man auch in diesem dem zuvor erwähnten analog verlaufenen Reduktionsversuch eine Stütze für die einseitige Dehydrierung erblicken, denn das *o*-ständige Methyl (an C₁₆) war, wie auch die Analysen der Salze zeigten, in

der Aluminiumchlorid-Schmelze erhalten geblieben und nicht, wie bei anderen Substituenten vorkommend (siehe weiter unten), abgespalten worden, womit die Möglichkeit eines Ringschlusses zwischen den C-Atomen 1 und 18 entfällt.

Die Erfahrung, daß nicht alle Substituenten den Dehydrierungs-Versuchen standhielten, mußte man machen, als nun Derivate verschiedener Chlorbenzaldehyd-Derivate untersucht wurden. 13-(14-Chlor-phenyl)-di-

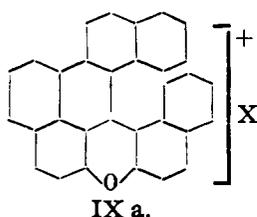
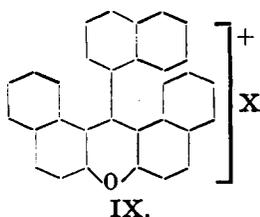


benzo-xantheniumperchlorat (VI) gab sowohl bei der Bestrahlung als auch in der Aluminiumchlorid-Schmelze das chlorfreie Dehydreniumperchlorat IIa. Da hier nur eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Ringschluß nötig ist, würde man geneigt sein, gerade diesen Versuch als entscheidend für den einseitigen Ringschluß anzusehen, wenn nicht der *o,o'*-Dichlor-benzaldehyd-Abkömmling VII, wenn auch äußerst träge und mit schlechter Ausbeute im Licht und in der Chlorzink-Schmelze neben einem nicht gefaßten chlorhaltigen Nebenprodukt, auch das chlorfreie Salz IIa liefern würde. Denn hier könnte das zweite Chloratom ebenfalls unter Ringschluß als HCl abgespalten worden sein, oder aber es müßte, wenn der zweite Ringschluß nicht erfolgt, das zweite Chlor durch Wasserstoff ersetzt worden sein. Letzteres kann insbesondere auch deshalb in Frage kommen, weil unter Umständen auch solche Chloratome, die infolge ihrer Lage mit einem Ringschluß nichts zu tun haben können, in der AlCl_3 -Schmelze durch Wasserstoff ersetzt werden. Der *p*-Chlor-benzaldehyd-Abkömmling VIII z. B. gibt zwar bei der Bestrahlung in der Hauptsache das normale chlorhaltige Dehydreniumsalz VIIIa in der Aluminiumchlorid-Schmelze jedoch über-



raschenderweise das chlorfreie Salz IIa. Da hier ein *p*-ständiger Substituent jedenfalls ohne Kohlenstoffsynthese verloren geht bzw. durch Wasserstoff ersetzt wird, braucht der Verlust eines *o*-ständigen Substituenten nicht zwangsläufig mit Ringschluß verbunden zu sein.

Einen besonders zugkräftigen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die einseitige Dehydrierung wird man in der Tatsache erblicken können, daß sich auch das 13-(1-Naphthyl)-dibenzo-xantheniumperchlorat (IX) im



Licht oxydieren läßt und dabei ein den zuvor beschriebenen ganz analoges Dehydreniumsalz liefert, dem die Formel (IXa) gegeben werden muß, da ein doppelseitiger Ringschluß bei diesem Salz nicht zu erwarten ist. Endlich sei noch erwähnt, daß auch Versuche gemacht wurden, aus 4-Chlor-benzanthron mit β -Naphthol-Kalium sowie aus 4-Oxy-benzanthron mit β -Brom-naphthalin die Dehydreniumsalze aufzubauen. In beiden Fällen wurde der Farbstoff IIa als Reaktionsprodukt erhalten, doch waren die Ausbeuten so gering, daß nur ein spektroskopischer Nachweis möglich war.

Über eigenartiges Verhalten von Abkömmlingen der Nitro-benzaldehyde wird später berichtet.

Der Reaktionsmechanismus^{*)}:

Die Beurteilung des Verlaufs der Dehydrierung muß ausgehen von der Tatsache, daß nur die Salze der Oxydation unterliegen. Die zugehörigen Carbinole können in säurefreiem, z. B. mit Ammoniak versetztem Alkohol stundenlang ohne Veränderung belichtet werden. Eine alkoholische Lösung der gelbroten Ausgangssalze wird nur in dem Maße dehydriert, als das Salz nicht mit dem Alkohol unter Bildung des farblosen Äthers des Carbinols reagiert hat. Da zwischen Äther, Alkohol, Salz und Säure ein Gleichgewicht besteht, nimmt die Farbstoffbildung auch in heißem Alkohol bei der Bestrahlung langsam zu. In Eisessig-Lösung werden die Carbinole leicht dehydriert, weil sie hier als gelbrote Carbeniumsalze vorliegen. Die Xanthane werden weder mit Aluminiumchlorid noch durch Bestrahlung in Eisessig dehydriert, sofern man für den Ausschluß von Sauerstoff oder eines anderen Dehydrierungsmittels sorgt.

Der Dehydrierungsvorgang selbst, der sich also vom Salz aus abspielt, muß als eine Disproportionierung in folgendem Sinne angesehen werden:



denn es bildet sich, sofern man bei der Belichtung jedes Oxydationsmittel, insbesondere auch die Luft, ausschließt, die Hälfte des entsprechenden Me-

^{*)} Die Ausführung einiger Bestrahlungsversuche verdanken wir Hrn. Dr. H. Die-richs.

thans. Dieses kann aber unter Umständen bei Gegenwart von Sauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln (Chinon, Methylenblau) über Carbinol und Carbeniumsalz in das Dehydreniumsalz verwandelt werden. Ohne Oxydationsmittel läßt sich begreiflicher Weise der Abkömmling des *o*-Chlor-benzaldehyds ins Dehydreniumsalz überführen, da hier lediglich eine HCl-Abspaltung nötig ist.

Die beschriebene Reaktion läßt sich leicht auf die Reihe der Schwefel- und Stickstoff-Isologen (Thiobenzo-xanthenium- und Acridenium-Salze) übertragen. Sie führt in allen Fällen zu Farbstoffen, die auf Seide in schönen Tönen aufziehen und gebeizte und ungebeizte Baumwolle anfärben, also substantiven Charakter besitzen.

Hrn. Direktor Dr. Georg Kränzlein, I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt (Main)-Hoechst und den Herren seines Laboratoriums danken wir für mannigfaltige Hilfe bei der Bearbeitung dieser neuen Farbstoffklasse⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumchlorid (IIa, X = Cl).

Die Mischung von 10 g *ms*-Phenyl-dibenzo-xanthanol⁸⁾ mit 20 g Aluminiumchlorid wird im Ölbade langsam erhitzt. Wenn die Badtemperatur auf 175° gestiegen ist, setzt lebhafte Reaktion ein. Das Gemisch fließt zu einer dunkelblauen Schmelze zusammen, die stark schäumt und große Mengen Chlorwasserstoff entbindet, wobei gleichzeitig Aluminiumchlorid teilweise sublimiert. Nachdem ruhiger Fluß eingetreten ist, erwärmt man noch 2 Stdn. auf 220°, zieht die erstarrte und pulverisierte Schmelze mit 1½ l heißem Wasser aus, filtriert von einem geringen Rückstand ab und versetzt das wieder zum Sieden erhitzte Filtrat mit 500 ccm rauch. Salzsäure. Das Chlorid scheidet sich beim Erkalten als feinkörniger Schlamm ab, der nach Dekantieren auf einer Sinternutsche gesammelt und mit einem Alkohol-Äthergemisch ausgewaschen wird. Violette Pulver. Ausbeute 8—9 g. In Wasser löst es sich violett ohne Fluoreszenz; diese erscheint erst bei Zugabe von Eisessig, Alkohol, Aceton usw. leuchtend orangerot und wird durch Wasser wieder zum Verschwinden gebracht. Bemerkenswert ist, daß eine wäßrige Lösung, mit Pyridin versetzt, die rote Fluoreszenz des Salzes beibehält, also nicht die Carbinolbase bildet. Diese entsteht erst auf Zusatz von Ammoniak, welches Farbumschlag in Braun und violette Fluoreszenz erzeugt. Erst allmählich fallen dann braune Flecken aus.

Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumpikrat
(IIa, X = OC₆H₂(NO₂)₃).

Die Darstellung dieses Pikrats erfolgte in der gleichen Weise, wie bei dem *ms-p*-Tolyl-Vertreter beschrieben. Außerdem wurde es durch Sonnenbestrahlung des zugrunde liegenden nicht dehydrierten Pikrats sofort analysenrein gewonnen. Hierzu löst man äquimolekulare Mengen *ms*-Phenyl-dibenzo-xanthanol und Pikrinsäure in Eisessig, fügt die doppelte

⁷⁾ vergl. I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. 1936 I, 648 (Franz. Pat. u. Schweiz. Pat.). Die dort angegebene Formel XV für den grünen Farbstoff ist irrtümlich, es handelt sich um ein Monochlorid, während das zweisäurige Salz veil ist.

⁸⁾ M. Gomburg u. L. H. Cone, A. 370, 167 [1909]; A. Werner, B. 34, 3304 [1901]; O. Dischendorfer u. E. Nesitka, Monatsh. Chem. 50, 28 [1928].

Menge Äther hinzu (es erfolgte keine Abscheidung des Salzes) und setzt längere Zeit der Sonne aus. Schon nach kurzem Stehenlassen beginnt das Dehydrierungsprodukt in feinen, verfilzten, violetten Nadelchen mit bronzene Oberflächenglanz auszufallen, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Man erwärmt schwach, um etwa ausgefallenes Carbinol wieder in Lösung zu bringen, saugt auf einer Glassinter-Nutsche ab und wäscht mit warmem Eisessig nach. Die Mutterlauge wird erneut solange bestrahlt, bis der Ausgangskörper vollständig umgewandelt ist und keine Abscheidung mehr erfolgt. Aus 2 g Carbinol werden 2.3 g Dehydroprodukt erhalten. In Eisessig lösen sich die Krystalle mit violetter Farbe und leuchtend orangeroter Fluoreszenz, die mit Wasser zum Verschwinden gebracht wird; bei langsamem Erkalten erhält man zentimeterlange, verfilzte, schwarze, violett glänzende Nadeln. An der Luft nehmen sie in lockerer Bindung 1 Mol. Wasser auf, welches sie im Exsiccator über Phosphorpentoxyd wieder verlieren.

0.1651 g Sbst. verloren bei 120° 0.0048 g an Gewicht. — 0.1603 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1039 g Sbst.: 6.65 ccm N (23°, 753 mm).

C₂₈H₁₇O₈N₃. Ber. C 67.91, H 2.93, N 7.21, H₂O 2.99.
Gef. „ 67.71, „ 3.03, „ 7.31, „ 2.91.

Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat (IIa, X = ClO₄).

Dieses Salz kann in der üblichen Weise aus dem zuvor mit Eisessig angesäuerten wäbr. Auszug der Aluminiumchlorid-Schmelze oder aus dem Chlorid mit 70-proz. Perchlorsäure oder mit wäbr. konz. Natriumperchlorat-Lösung gewonnen werden. Besonders leicht und in analysenreiner Form ist es aber zugänglich durch Bestrahlen des *ms*-Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorats in siedendem Eisessig. Hierbei konnte jedoch nie mehr als die Hälfte des eingesetzten Salzes als Dehydro-Verbindung erhalten werden. Trotz mehrstündigen Durchleitens von Sauerstoff fiel der Rest stets in hydrierter Form als Methan an. Violette Nadelchen mit stark bronzene Oberflächenglanz. Löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. Sie werden am besten aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Lösungsfarbe rotviolett mit orangeroter Fluoreszenz.

0.04081 g Sbst.: 0.1071 g CO₂, 0.01235 g H₂O.

C₂₇H₁₅O₅Cl. Ber. C 71.27, H 3.32.
Gef. „ 71.57, „ 3.39.

Zinkchlorid-Schmelze des *ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorats.

Während die Carbinole leicht und glatt durch Aluminiumchlorid verschmolzen werden können, gelingt dies nicht so gut mit den entsprechenden Salzen. Um auch diese zu dehydrieren, bedient man sich, neben der schon mehrfach beschriebenen Lichtreaktion, der Zinkchlorid-Schmelze. Sie wird wie folgt ausgeführt:

1.5 g *ms*-Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat werden mit 15 g wasserfreiem Zinkchlorid im Mörser innig verrieben und 1½—2 Std. in einem Salzbad auf 400—500° erhitzt. Die anfangs stark schäumende, blauschwarze Schmelze geht allmählich in ruhigen Fluß über. Nach dem Erkalten zieht man mehrmals mit siedendem Eisessig aus, wodurch unverändertes

Carbinol und Zinkchlorid entfernt werden. Es hinterbleibt ein blauschwarzes Pulver, welches das Zinkchlorid-Doppelsalz des Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumchlorids darstellt.

Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumbromid
(IIa, X = Br, $\frac{1}{2}$ HBr).

Bromid: Zur Darstellung des Bromids gibt man zu 1 l des wäßr. Auszuges der Aluminiumchlorid-Schmelze die gleiche Menge Eisessig und 50 ccm rauch. Salzsäure, erhitzt zum Sieden und läßt eine heiße konz. Natriumbromid-Lösung hinzutropfen. Beim Erkalten scheiden sich kleine Nadelchen ab, die sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren lassen. Blauviolette Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz. Nach der Analyse handelt es sich um ein halbsaures Bromid (gef. 24.9% Br, berechnet für $C_{27}H_{15}OBr, \frac{1}{2}HBr$ 24.7% Br).

Jodid: In der gleichen Weise erhält man mit Kaliumjodid ein Jodid, welches aus Essigsäure-anhydrid in gut ausgebildeten, dunkelvioletten Nadelchen mit metallischem, grünen Oberflächenglanz krystallisiert. Die Analyse deutet auf ein Dijodid, vermutlich ein saures Jodid hin.

0.0949 g Sbst.: 0.0739 g AgJ⁹⁾.

$C_{27}H_{15}OJ_2$. Ber. J 41.7. Gef. 42.1.

Reduktion des Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumchlorids
zum Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xanthen (III).

400 ccm Eisessig werden unter Durchleiten eines über glühendem Kupferdrahtnetz gereinigten Stickstoffstromes am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 10 g Zinkstaub (Merck, pro analysi) läßt man eine Lösung von 1 g Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumchlorid in 100 ccm 66-proz. Eisessig, dem man 10 ccm rauch. Salzsäure zugesetzt hat, im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. zutropfen. Nach und nach fügt man noch 10 g Zinkstaub hinzu und läßt am Ende noch $\frac{1}{2}$ Stde. kochen. Hierbei nimmt die Lösung eine hellgelbe Farbe an mit leuchtend grüner Fluorescenz. Während des ganzen Versuchs muß für Ausschluß des Sonnenlichts gesorgt werden. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und drückt die Lösung zur Entfernung des Zinkstaubs durch eine Sinternutsche in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben, in welchem man sie nochmals kurz aufkocht und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in Form eines braunen Pulvers ab, welches auf der Nutsche mit Eisessig und zur Entfernung des letzteren mit viel Wasser gewaschen wird. Hierauf werden zur Beseitigung leicht löslicher, zum Verschmieren neigender Verunreinigungen 10 ccm handwarmes Dioxan langsam hindurch gesaugt. Der verbleibende Rückstand wird unter Stickstoff in heißem Dioxan gelöst, evtl. filtriert und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das Reduktionsprodukt fällt in feinen, gelben Nadelchen aus, die nach Sinterung und Bräunung bei 250—252° unt. Zers. schmelzen.

4.163 mg Sbst.: 13.870 mg CO₂, 1.690 mg H₂O¹⁰⁾.

$C_{27}H_{16}O$ (356). Ber. C 90.98, H 4.53. Gef. C 90.87, H 4.54.

$C_{27}H_{14}O$. Ber. C 91.50, H 3.98.

⁹⁾ Die Analyse verdanken wir Hrn. cand. chem. Epler.

¹⁰⁾ Analyse von Hrn. Dr. Schöllner, Berlin.

In Eisessig, Aceton, Chloroform sowie den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln löst sich der Stoff gelb mit grüner Fluorescenz. In Eisessig tritt schon in der Kälte auf Zusatz von Bleidioxid oder Wasserstoffsuperoxyd Rückoxydation ein, kenntlich an dem momentan einsetzenden Farbumschlag nach Violett und dem Auftreten der leuchtend orangefarbenen Fluorescenz. Aus diesen Lösungen erhält man mit Pikrinsäure die charakteristischen schwarzen, violett glänzenden Nadeln des Pikrats.

Aluminiumchlorid-Schmelze des *ms*-*o*-Chlorphenyl-dibenzo-xanthenols (ausgeführt von Herrn Dr. R. Knipp).

Die Verschmelzung obigen Carbinols¹¹⁾ verläuft glatt nach der schon mehrfach angegebenen Methode. Das Chlorid (IIa, $x = \text{Cl}$) fällt als feinkörniges, violette Pulver an.

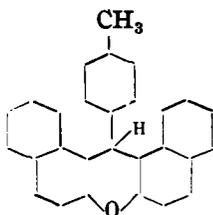
Das Pikrat wurde in bekannter Weise aus dem wäßr. Auszug der Schmelze dargestellt. Schwarze, violett glänzende Nadeln, die in allem mit dem aus dem *ms*-Phenyl-dibenzo-xanthenol gewonnenen identisch sind.

0.1425 g Sbst. verlieren im Trockenschrank bei 120° 0.0043 g an Gewicht. — 0.1382 g Sbst.: 8.70 ccm N (21°, 746 mm). — 0.1126 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0305 g H₂O.

C₃₃H₁₇O₈N₃. Ber. C 67.91, H 2.93, N 7.21, H₂O 2.99.

Gef. „ 67.94, „ 3.03, „ 7.18, „ 3.02.

Das Pikrat ist somit chlorfrei.



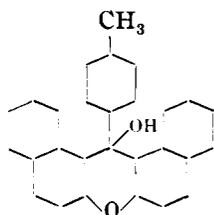
ms-(*p*-Tolyl)-dibenzo-xanthen.

2 g *p*-Tolylaldehyd und 4.8 g β -Naphthol werden in 30 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und mit 10 ccm 12-*n*. Salzsäure versetzt. Schon nach einigen Min. beginnen feine Nadelchen auszufallen. Man hält noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert und wäscht den Rückstand mit Eisessig und Wasser aus. Ausbeute 4.4 g. Nach 2-maligem Umlösen aus Eisessig erhält man farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 228—229°. Sie lösen sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol und Eisessig. Sind Spuren von Salzsäure oder Schwefelsäure vorhanden, so färbt sich eine Eisessig-Lösung im diffusen Tageslicht allmählich, in der Sonne innerhalb weniger Min. violettrot mit leuchtend orangefarbener Fluorescenz, wohingegen im Dunkeln die Lösungen wochenlang vollkommen farblos bleiben. Eine konz. Schwefelsäure-Lösung nimmt in der Wärme den Körper mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz auf.

0.1055 g Sbst.: 0.3493 g CO₂, 0.0541 g H₂O.

C₃₈H₃₀O. Ber. C 90.28, H 5.42. Gef. C 90.30, H 5.74.

¹¹⁾ O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. 56, 261 [1930].

*ms*-(*p*-Tolyl)-dibenzo-xanthanol.

4.4 g Methan vom Schmp. 228—229⁰ werden in 250 ccm Eisessig gelöst und mit 4.5 g Bleidioxyd 20 Min. rückfließend gekocht. Die Lösung, die inzwischen eine braunrote Farbe angenommen hat, wird von unverbrauchtem Bleioxyd abfiltriert und noch heiß mit heißem Wasser versetzt, wobei das Carbinol sofort krystallin ausfällt. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Ligroin und zuletzt aus verd. Aceton (Tierkohle) erhält man farblose, flache Würfel oder Nadelchen, die unter Bräunung und Aufschäumen bei 265—266⁰ schmelzen (sintern 10⁰ früher). Sie sind in der Kälte leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Eine konz. Schwefelsäure-Lösung zeigt gelbe Farbe mit blaßrosa Ablauf. Beim Stehenlassen tritt geringe gelborange Fluoreszenz auf unter gleichzeitiger Farbvertiefung nach rot; im Sonnenlicht geht sie schnell in violett über, während die Fluoreszenz rotorange erscheint.

0.03262 g Sbst.: 0.1036 g CO₂, 0.0147 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₂. Ber. C 86.56, H 5.19. Gef. C 86.61, H 5.04.

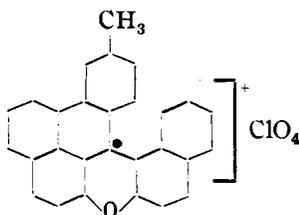
ms-*p*-Tolyl-dibenzo-xantheniumperchlorat (IVa, X = ClO₄).

Eine Lösung des entsprechenden Carbinols in Eisessig läßt auf Zusatz von 70-proz. Perchlorsäure das Salz in langen, orangeroten Nadeln mit grünem Oberflächenglanz fallen. Sie schmelzen bei 286—287⁰ und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz (rosa Ablauf). Im Verlaufe mehrerer Stdn., schneller im Sonnenlicht, nimmt die Lösung violette Farbe an; beim Verdünnen mit Eisessig tritt orangerote Fluoreszenz hervor.

0.0910 g Sbst.: 0.2394 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 0.0303 g AgCl.

C₂₈H₁₉O₃Cl. Ber. C 71.40, H 4.07, Cl 7.54.

Gef. „ 71.75, „ 4.32, „ 7.38.



Dehydrierung des *ms*-*p*-Tolyl-dibenzo-xantheniumperchlorats im Sonnenlicht. — Dehydro-*ms*-(*p*-tolyl)-dibenzo-xantheniumperchlorat.

Setzt man eine siedende Lösung von 0.3 g Perchlorat in 150 ccm Eisessig der Sonne aus, so beginnt schon nach wenigen Min. die Abscheidung des Dehydrierungsproduktes, die nach 1½ Stdn. beendet ist. Es wird heiß abfiltriert und mit warmem Eisessig ausgewaschen. Dunkelbraune Nadelchen mit grünlichgelbem Oberflächenglanz. Ausbeute 0.1 g. In Eisessig und konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit der Farbe des unsubstituierten Salzes.

Aus der Mutterlauge fallen beim Versetzen mit Wasser 0,07 g Methan aus.
 0.03399 g Sbst.: 0.08945 g CO₂, 0.01036 g H₂O. — 0.1063 g Sbst.: 0.0342 g AgCl.
 C₂₈H₁₇O₅Cl. Ber. C 71.70, H 3.66, Cl 7.57.
 Gef. „ 71.77, „ 3.41, „ 7.95.

Aluminiumchlorid-Schmelze des *ms-p*-Tolyl-dibenzo-xanthanols.

Ein Gemisch aus 8.7 g Carbinol und der doppelten Menge Aluminiumchlorid schmilzt, im Ölbade über 100° erhitzt, mit tiefblauer Farbe unter lebhaftem Aufschäumen zusammen. Wenn die Masse in ruhigen Fluß übergegangen ist, steigert man die Temperatur auf 200° und hält sie unter häufigem Umrühren noch 2 Stdn. konstant. Die erstarrte Schmelze wird in 1¹/₄ l heißem Wasser aufgenommen, von einem geringen Rückstand abfiltriert und heiß mit 500 ccm rauch. Salzsäure versetzt. Beim Erkalten setzt sich das Chlorid als feiner Schlamm ab, den man auf einer Sinternutsche sammelt und mit einem Alkohol-Äther-Gemisch auswäscht. Es hinterbleiben 6 g eines violetten Pulvers (Formel IVa, X = Cl).

Reduktion des Dehydro-*ms-p*-tolyl-dibenzo-xantheniumchlorids zum Dehydro-*ms*-(*p*-tolyl)-dibenzo-xanthan (IV).

Die Reduktion obigen Chlorids erfolgte in derselben Weise, wie bei dem unsubstituierten Produkt beschrieben. Infolge erhöhter Krystallisationsfähigkeit fällt das Reduktionsprodukt in Nadelchen aus. Sie werden in kaltem Dioxan aufgenommen, evtl. von Ungelöstem abfiltriert und aus der unter Stickstoff erhitzten Lösung durch tropfenweisen Zusatz von Wasser in Form ockergelber Blättchen zur Abscheidung gebracht. Sie schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 229—230°, wobei Schwärzung und Zersetzung eintritt. Sie sind halogenfrei. Ein Gemisch mit dem Reduktionsprodukt des Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumchlorids (III) schmolz bei 197—198°.

0.0576 g Sbst.: 0.1910 g CO₂, 0.0256 g H₂O.
 C₂₈H₁₈O. Ber. C 90.77, H 4.90. Gef. C 90.44, H 4.97.
 C₂₈H₁₈O. Ber. C 91.27, H 4.38.

Sie zeigen dieselben Eigenschaften, insbesondere Lösungsfarbe und Fluoreszenz wie das methyolfreie Homologe (III).

Dehydro-*ms-p*-tolyl-dibenzo-xantheniumpikrat
 (IVa, X = OC₆H₂(NO₂)₃).

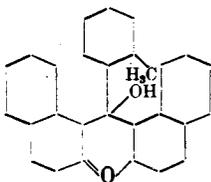
Das Pikrat kann sowohl aus dem wäbr. Auszug der Aluminiumchlorid-Schmelze direkt gewonnen werden, als auch aus dem zuvor isolierten Chlorid. Im ersten Falle gibt man etwas rauch. Salzsäure und soviel Eisessig hinzu, bis die ursprünglich blauviolette Farbe rot erscheint. Hierauf erhitzt man zum Sieden und läßt solange heiße, wäbr. Pikrinsäure-Lösung zutropfen, bis eine herausgenommene Probe beim Abkühlen auskrystallisiert.

Im zweiten Falle wird 1 g Chlorid in 250 ccm 66-proz. Eisessig aufgenommen, dem man zur besseren Löslichkeit 10 ccm rauch. Salzsäure zusetzt und in der Hitze die berechnete Menge in Wasser gelöste Pikrinsäure und soviel heißes Wasser hinzufügt, bis eine Abscheidung, die man mit wenig Eisessig wieder in Lösung bringt, erfolgt. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in federartig vereinigten Nadelchen von dunkelblauer Farbe aus.

Aus der Mutterlauge lassen sich durch Verdünnen mit Wasser noch beträchtliche Mengen gewinnen. Sie werden mit viel warmem Wasser von etwa 40° ausgewaschen.

0.1604, 0.1721 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.4030, 0.4294 g CO₂, 0.0456, 0.0464 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 762 mm).

C₃₄H₁₉O₃N₃. Ber. C 68.32, H 3.21, N 7.04.
Gef. „ 68.52, 68.05, „ 3.18, 3.02, „ 6.97.



ms-o-Tolyl-dibenzo-xanthanol.

10 g *o*-Tolylsäurechlorid und 18 g β, β -Dinaphthyläther werden zusammen im Ölbad auf 120° erhitzt und der klaren Schmelze 10 g Aluminiumchlorid portionsweise zugesetzt, worauf unter Orangerotfärbung heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung einsetzt. Unter häufigem Umrühren steigert man im Laufe von 1/2 Stde. die Temperatur auf 150°, zersetzt nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure, kocht mehrmals mit konz. Salzsäure aus, löst den Harz-Rückstand in Eisessig und fällt als Eisen-Doppelsalz oder Perchlorat. Durch Hydrolyse in Aceton und nochmaliges Umlösen aus demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Tierkohle erhält man das Carbinol als farblose, glänzende Blättchen, die sich unter Sintern bei 245—246° zersetzen, wobei Schwärzung und Gasentwicklung eintritt. Eine konz. Schwefelsäure-Lösung zeigt gelbe Farbe, rosa Ablauf und grüngelbe Fluorescenz. Im Sonnenlicht geht die Farbe schnell in violettrot über; beim Verdünnen mit Eisessig tritt orangerote Fluorescenz hervor. Ausbeute 10 g.

0.05209 g Sbst.: 0.16505 g CO₂, 0.02467 g H₂O.

C₂₈H₂₀O. Ber. C 86.56, H 5.19. Gef. C 86.42, H 5.30.

ms-o-Tolyl-dibenzo-xantheniumperchlorat (V, X = ClO₄).

Man erhält das Salz in bekannter Weise als orangefelbe Blättchen mit goldenem Oberflächenglanz, die unter Sinterung und Gasentwicklung bei 293—294° schmelzen. In Eisessig lösen sie sich mit orangefelber Farbe (Ablauf rosa) und geringer grüner Fluorescenz.

0.1167 g Sbst.: 0.0356 g AgCl.

C₂₈H₁₉O₅Cl. Ber. Cl 7.54. Gef. Cl 7.55.

Dehydrierung des *ms-o*-Tolyl-dibenzo-xantheniumperchlorats: 1) Im Sonnenlicht. — Dehydro-*ms*-(*o*-tolyl)-dibenzoxantheniumperchlorat (Va, X = ClO₄): Man erhält das Dehydrierungsprodukt in der üblichen Weise unter Einleiten von Sauerstoff. Die Dehydrierung verläuft quantitativ; 0.2 g Ausgangsprodukt lieferten 0.17 g Dehydrierkörper. Die Mutterlauge enthielt keine Spur Methan. Da sich die Verbindung in heißem Eisessig bedeutend leichter löst als der unsubstituierte und der *p*-Vertreter, muß man nach erfolgter Bestrahlung abkühlen lassen, worauf er sich in feinen

violetten Nadelchen, die bronzenen Oberflächenglanz besitzen, abscheidet. Eine Eisessig-Lösung zeigt die typische, orangerote Fluoreszenz.

0.03310 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.08739 g CO₂, 0.011 g H₂O.

C₂₈H₁₇O₅Cl. Ber. C 71.70, H 3.66.

Gef. „ 72.01, „ 3.72.

2) Durch Aluminiumchlorid-Schmelze des *ms-o*-Tolyl-dibenzo-xanthanols: Die Schmelze wird in der schon mehrfach angegebenen Weise durchgeführt. Es empfiehlt sich jedoch, den wäßr. Auszug stark einzuengen, da das Chlorid bedeutend leichter löslich ist, als die voranstehend beschriebenen. Aus 8.8 g Carbinol wurden 4.5 g Chlorid als dunkelbraunes Pulver erhalten. In Eisessig löst es sich mit orangeroter Fluoreszenz.

Die Reduktion des Dehydro-*ms-o*-tolyl-dibenzo-xantheniumchlorids mit Zinkstaub und Eisessig führte in N-Atmosphäre leicht zu einem Farbumschlag nach gelb mit grüner Fluoreszenz, genau wie bei dem Benzaldehyd-Vertreter. Es gelang jedoch nicht, aus dieser luftempfindlichen Lösung ein krystallines Methan abzuscheiden.

Bestrahlung von *ms-o*-Chlorphenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorat.

0.5 g des oben angeführten Salzes werden in 150 ccm siedendem Eisessig unter Durchleiten von Sauerstoff 3—4 Stdn. der Sonne ausgesetzt. Es scheiden sich violette Nadelchen aus, die heiß abgenutscht und mit Eisessig und Äther gewaschen werden. Ihr ganzes Verhalten gleicht dem des Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorats. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist das Halogen abgespalten worden. Ausbeute 0.42 g.

Die Mutterlauge blieb beim Versetzen mit Wasser vollkommen klar; es ist also kein Methan gebildet worden.

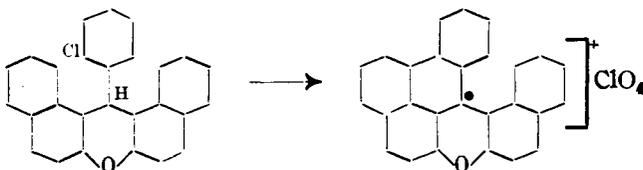
0.042822 g Sbst.: 0.012493 g H₂O, 0.11169 g CO₂. — 0.1298 g Sbst.: 0.0417 g AgCl.

C₁₇H₁₀O₅Cl. Ber. C 71.27, H 3.32, Cl 7.80.

Gef. „ 71.13, „ 3.26, „ 7.94.

Der Versuch verläuft ebenso quantitativ in einer Stickstoff-Atmosphäre.

Bestrahlung des *ms-o*-Chlorphenyl-dibenzo-xanthans bei Gegenwart von Sauerstoff.



Die Dehydrierung obigen Methans^{1a)}, die sich mit Aluminiumchlorid nicht herbeiführen ließ, gelingt nur, wenn auch bedeutend schwerer als bei dem entsprechenden Salz, durch Bestrahlung in Eisessig bei Gegenwart von Sauerstoff. Bei Abwesenheit des letzteren tritt selbst nach mehrstdg. Einwirkung der Lichtstrahlen keine Spur der roten oder, wie evtl. zu erwarten gewesen wäre, grünen Fluoreszenz des Methans auf. Die erstere erscheint aber sofort, wenn man der Lösung einige Tropfen Methylenblau- oder Chinon-

^{1a)} O. Dischendorfer, a. a. O.

Lösung zusetzt. Der Versuch wurde in einem über glühendem Kupferdrahtnetz gereinigten Stickstoffstrom durchgeführt. Die gleichen Beobachtungen wurden bei dem *p*-Vertreter und dem nichtsubstituierten gemacht. Die Dehydrierung verläuft also über Carbinol und Carbeniumsalz.

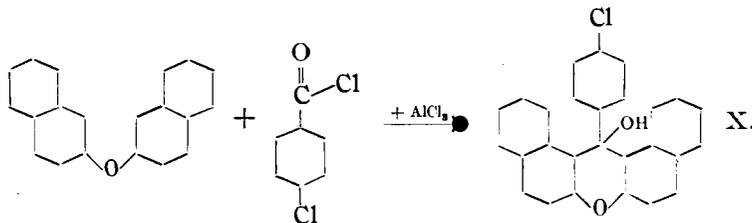
2 g *o*-Chlorphenyl-dibenzo-xanthan werden in 1 l Eisessig unter Durchleiten von Sauerstoff rückfließend gekocht bei gleichzeitiger Einwirkung der Strahlung einer Quecksilberdampf-Quarzlampe. Die anfänglich blaßgelbe Lösungsfarbe macht einer sich stetig verstärkenden orangeroten Fluoreszenz Platz. Nach Ablauf von 7—8 Stdn. hat der Eisessig eine sattrote Farbe (Ablauf violett) angenommen, während die Fluoreszenz fast ganz zurückgedrängt worden ist. Man engt bis auf 120 ccm ein und läßt erkalten. Hierbei scheiden sich 0.6 g unverändertes Ausgangsprodukt ab. Beim Durchschütteln mit der 3-fachen Menge Äther fallen blaue Flocken aus, die man auf einem Filter sammelt, mit Äther auswäscht, erneut in 100 ccm 66-proz. Eisessig, dem man 5 ccm rauch. Salzsäure zusetzt, aufnimmt und in der Hitze mit 0.2 g Pikrinsäure, gelöst in 20 ccm heißem Wasser, versetzt. Das Pikrat krystallisiert in blauschwarzen Nadelchen oder verwachsenen Prismen mit bronzem Oberflächenglanz aus. Zur Analyse wurde es nochmals aus verd. salzsäurehaltigen Eisessig umkrystallisiert. Es besitzt die Eigenschaften des Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xanthenumpikrats. Die Beilstein-Probe verlief, da Verpuffung eintrat, negativ. Eine Mikro-halogenbestimmung ergab nur 0.58% Chlor, statt der berechneten Menge von 5.74%.

0.03465 g Sbst. verlieren im Trockenschrank bei 120° 0.00098 g an Gewicht. — 0.03367 g Sbst.: 0.08378 g CO₂, 0.00903 g H₂O.

C₃₃H₁₇O₈N₃. Ber. C 67.91, H 2.93, H₂O 2.99.
Gef. „ 67.86, „ 3.00, „ 2.83.

Versetzt man die von den blauen Flocken des Dehydrokörpers befreite Eisessig-Äther-Lösung mit 70-proz. Perchlorsäure, so fällt *o*-Chlorphenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat aus. (Mischprobe.)

p-Chlorphenyl-dibenzo-xanthanol aus β,β-Dinaphthyläther und *p*-Chlor-benzoylchlorid.



Zu einer Lösung von 10 g *p*-Chlor-benzoylchlorid und 16 g β,β-Dinaphthyläther in 150 ccm Schwefelkohlenstoff fügt man nach und nach 15 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Die nur schwach einsetzende Reaktion wird durch 3-stdg. Kochen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Durch Zersetzen des nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibenden Rückstandes mit Eiswasser und konz. Salzsäure erhält man eine zähe, rotbraune Masse, die mehrmals mit konz. Salzsäure ausgekocht und mit Wasser durchknetet wird. Nach einigem Stehenlassen wird sie hart und leicht pulverisierbar. Man löst in 500 ccm Eisessig und setzt 70-proz. Perchlor-

säure zu, worauf das Salz in reiner Form, Schmp. 291⁰, ausfällt. Im Gemisch mit einem nach O. Dischendorfer¹³⁾ hergestellten Präparat trat keine Depression auf. Ausbeute 13 g.

Das durch Hydrolyse des Salzes in Aceton gewonnene Carbinol schmilzt unter vorheriger Sinterung und Bräunung bei 275—276⁰.

0.16445 g Sbst.: 0.0591 g AgCl.

$C_{27}H_{17}O_4Cl$. Ber. Cl 8.68. Gef. Cl 8.89.

Aluminiumchlorid-Schmelze des *ms-p*-Chlorphenyl-dibenzo-xanthanols. — Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzo-xantheniumpikrat (IIa, X = $O.C_6H_2(NO_2)_3$).

Die Schmelze wurde in der üblichen Weise durchgeführt und aus dem wäbr. Auszug das Pikrat gefällt. Zur Reinigung löst man 1 g in 250 ccm 66-proz. Eisessig, dem man zur besseren Löslichkeit 10 ccm rauch. Salzsäure zusetzt und verdünnt in der Hitze mit so viel Wasser, bis eine Abscheidung, die man mit Eisessig wieder in Lösung bringt, erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in blauschwarzen Nadelchen oder verwachsenen Prismen, die bronzenen Oberflächenglanz besitzen, aus. Die Mutterlauge enthält noch erhebliche Mengen Salz, die ihr mit Wasser entzogen werden können.

Aus der Analyse geht hervor, daß in der Aluminiumchlorid-Schmelze das Chloratom abgespalten worden ist, während bei der Bestrahlung das *p*-ständige Cl-Atom erhalten bleibt. (Siehe den folgenden Versuch.)

0.1483 g Sbst.: 0.3686 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{33}H_{17}O_8N_3$. Ber. C 67.91, H 2.93, N 7.21.

Gef. „ 67.79, „ 2.91, „ 7.08.

Dehydrierung des *ms-p*-Chlorphenyl-dibenzo-xantheniumperchlorats im Sonnenlicht (VIII → VIIIa, X = ClO₄).

Aus einer siedenden Eisessig-Lösung obigen Salzes scheidet sich beim Bestrahlen das Dehydrierungsprodukt sofort als veilrote Nadelchen mit bronzenem Oberflächenglanz aus. Die Ausbeute betrug trotz längeren Durchleitens von Sauerstoff weniger als die Hälfte des Ansatzes, der Rest wird zum Methan hydriert (vergl. hiermit die Bestrahlung des *o*-Vertreters, bei der quantitative Ausbeute erzielt wird). Die Lösungsfarbe in Eisessig ist veilrot, rotstichiger als die des unsubstituierten Salzes, die Fluorescenz ist rotgelb. Das Chlor bewirkt somit auf Farbe und Fluorescenz einen hypsochromen Effekt.

0.035945 g, 0.034075 g Sbst.: 0.087317 g, 0.082930 g CO₂, 0.010222 g, 0.008991 g H₂O.

$C_{27}H_{14}O_8Cl_2$. Ber. C 66.25, H 2.89.

Gef. „ 66.25, 66.38, „ 3.18, 2.95.

Dehydrierung des *ms-p*-Chlorphenyl-dibenzo-xantheniumpikrats im Sonnenlicht (VIIIa, X = $O.C_6H_2(NO_2)_3$).

Äquimolekulare Mengen *p*-Chlorphenyl-dibenzo-xanthanol und Pikrinsäure werden in siedendem Eisessig längere Zeit bestrahlt. Das ausgefallene

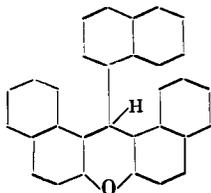
¹³⁾ Monatsh. Chem. 59, 93 [1932].

Dehydrierungsprodukt wird heiß abfiltriert und mit heißem Eisessig ausgewaschen. Glänzend violette, mikroskopische Nadeln.

0.032164 g Sbst.: 0.075468 g CO₂, 0.00795 g H₂O.

C₃₂H₁₆O₈N₃Cl. Ber. C 64.12, H 2.61.

Gef. „ 63.99, „ 2.77.

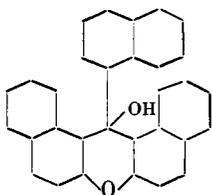


Darstellung des *ms*- α -Naphthyl-dibenzo-xanthans.

4 g β -Naphthol und 2 g α -Naphthaldehyd werden mit 6 ccm einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung in einem verschlossenen Fläschchen gut durchgeschüttelt, worauf sich die Masse sofort dunkelblau färbt und zähflüssig wird. Im Verlaufe von 2 Stdn., während welcher Zeit man ruhig stehen läßt, tritt Verfestigung und Farbrückgang nach Rotbraun ein. Zur Entfernung überschüssigen β -Naphthols kocht man mit wenig Eisessig aus. Es hinterbleiben 4.3 g eines blaß rötlichen Pulvers. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man gut ausgebildete farblose Rhomben, die an der Luft schnell verwittern. Sie besitzen 2 Schmelzpunkte, die um 10° differieren. Der erste liegt bei 245°. Führt man die Substanz in den auf diese Temperatur vorgewärmten Schmelzpunktsapparat ein, so schmilzt sie klar durch, um nach kurzer Zeit wieder auszukristallisieren und dann erneut bei 253—254.5° zu schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Natronlauge. Konz. Schwefelsäure nimmt ihn in der Wärme mit braungelber Farbe und grüner Fluoreszenz auf.

0.1334 g Sbst.: 0.4458 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₃₁H₂₀O. Ber. C 91.14, H 4.94. Gef. C 91.14, H 5.20.



Darstellung des *ms*- α -Naphthyl-dibenzo-xanthanols.

10 g Methan vom Schmp. 253—254.5° werden mit der gleichen Menge Bleidioxid in 300 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. rückfließend gekocht, von Spuren Ungelöstem befreit und mit 70-proz. Überchlorsäure gefällt. Das hieraus durch Hydrolyse und mehrmaliges Umlösen aus Aceton gewonnene Carbinol, bei 280—281° unter Aufblähung und Schwärzung sich zersetzend, wenn man das Bad auf 270° vorwärmt, krystallisiert in farblosen Rhomben, deren Löslichkeit in den gebräuchlichen Solvenzien gering ist. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine orangerote, fluoreszenzfreie Halochromie.

0.1044 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₃₁H₂₀O₂. Ber. C 87.70, H 4.75. Gef. C 87.67, H 4.99.

α -Naphthyl-dibenzo-xantheniumperchlorat (IX, X = ClO₄).

Aus einer heißen Eisessig-Lösung voranstehenden Carbinols scheidet sich bei Zugabe von 70-proz. Perchlorsäure das Salz in orangeroten Nadeln mit gelbgrünem Oberflächenglanz ab, die unter Aufschäumen bei 325° schmelzen (sintern 10° früher). Halochromie mit konz. Schwefelsäure wie beim Carbinol.

0.1712 g Sbst.: 0.0502 g AgCl.

C₃₁H₁₉O₈Cl. Ber. Cl 6.99. Gef. Cl 7.25.

Dehydro-*ms*- α -naphthyl-dibenzo-xantheniumperchlorat
(IX a, X = ClO₄).

Durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes auf das ringoffene Salz in siedendem Eisessig, durch den man gleichzeitig einen geringen Sauerstoffstrom leitet, erhält man den Dehydrokörper in rotbraunen, mikrokristallinen Nadelchen. Ausbeute 0.65 g aus 1 g. Die Mutterlauge enthält kein Methan. Aus Eisessig, in dem er bedeutend leichter löslich ist als der *ms*-Phenyl-Vertreter, kristallisiert er in mikroskopischen, verwachsenen, rotbraunen Nadelchen mit bronzenem Oberflächenglanz. Die Farbe der Eisessig-Lösung ist violettstichig rot mit schwacher orangeroter Fluoreszenz, die mit Wasser nicht verschwindet. Sie lösen sich ebenfalls leicht in Alkohol und Aceton, worin sie bei längerem Stehenlassen Hydrolyse erleiden, sowie in Essigsäuremethylester.

0.1215 g Sbst.: 0.0346 g AgCl. — 0.03167, 0.02907 g Sbst.: 0.08563, 0.07868 g CO₂, 0.01075, 0.01010 g H₂O.

C₃₁H₁₇O₈Cl. Ber. C 73.72, H 3.39, Cl 7.03.

Gef. „ 73.74, 73.81, „ 3.80, 3.81, „ 7.07.

288. A. Zinke und A. Pongratz: Über das Perylen-tribromid von K. Brass und E. Clar (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, XLVIII. Mitteil.).

[Aus dem Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

In einer vor 4 Jahren erschienenen Mitteilung über Trihalogenide des Perylens beschreiben K. Brass¹⁾ und E. Clar eine Additionsverbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit 3 Atomen Brom. Diese Verbindung bildet sich als krystalliner, dunkler, grünstichiger Niederschlag beim Versetzen einer warmen benzolischen Perylen-Lösung mit Brom im Überschuß. Ursprünglich faßten Brass und Clar dieses Produkt als Molekülverbindung C₂₀H₁₂Br₃ von radikalartiger Natur auf. Vor kurzem²⁾ teilten sie mit, daß das experimentelle Ergebnis endgültig ist, schreiben aber dieser Zwischenstufe der Bromierung nun im Sinne der Auffassung von P. Pfeiffer³⁾ und R. Wizinger salzartigen Charakter zu.

Auch wir haben seinerzeit gelegentlich der Darstellung des Dibromperylens⁴⁾ das Auftreten eines dunkel gefärbten Zwischenkörpers beobachtet,

¹⁾ B. **65**, 1660 [1932].

²⁾ B. **69**, 690 [1936].

³⁾ A. **461**, 132 [1928].

⁴⁾ A. Zinke u. Mitarbeiter, B. **58**, 327 [1925].