

Mohamed Kamel und Hussein Shoeb

Dibenzo-xanthyliumsalze, V<sup>1)</sup>

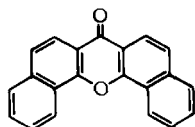
## Synthese und Reaktionen von 9-Methylen-dibenzo-xanthenen und verwandter Verbindungen

Aus dem National Research Centre, Kairo, VAR

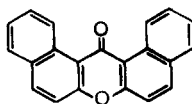
(Eingegangen am 4. Dezember 1965)

Die Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit den Dibenzo-xanthenen 2–5 und von Benzylmagnesiumchlorid mit den Dibenzo-xanthenen 1, 4 und 5 liefert die entsprechenden 9-substituierten Methylene 7, 8a–10a bzw. 6b, 9b und 10b. Die Dibenzo-xantheone 1–5 reagieren mit *p*-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid zu den entsprechenden 9-substituierten Carbinolen 11a,b–15a,b. Die Reaktionen der Produkte werden beschrieben und Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe einiger Dibenzo-xanthyliumverbindungen untersucht.

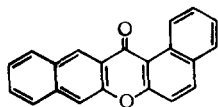
In Fortsetzung früherer Arbeiten<sup>1–4)</sup> über die Synthese und Reaktionen von 9-Methylen-dibenzo-xanthenen und Dibenzo-xanthyliumsalzen haben wir mehrere neue 9-Methylen- und 9-Benzyliden-dibenzo-xantheone, 9-Aryl-dibenzo-xanthydrole und Dibenzo-xanthyliumverbindungen hergestellt und die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Dibenzo-xanthyliumverbindungen zu ermitteln versucht.



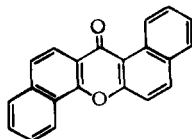
1



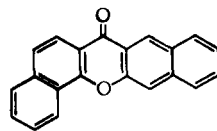
2



3



4



5

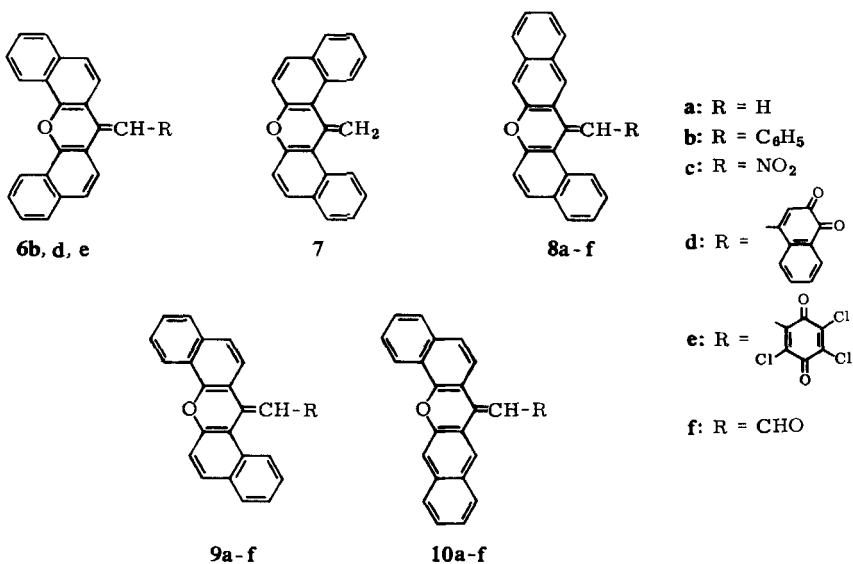
1) IV. Mitteil.: M. Kamel und H. Shoeb, Tetrahedron [London] 20, 490 (1964).

2) M. Kamel, Helv. chim. Acta 42, 580 (1959).

3) M. Kamel und R. Wizinger, Helv. chim. Acta 43, 594 (1960).

4) M. Kamel und H. Shoeb, Tetrahedron [London] 20, 483 (1964).

1.2.7.8-Dibenzo- (2), 1.2.6.7-Dibenzo- (3), 1.2.5.6-Dibenzo- (4) und 2.3.5.6-Dibenzo-xanthon (5) geben bei der Umsetzung mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid die entsprechenden 9-Methylen-dibenzo-xanthere 7, 8a, 9a und 10a analog 3.4.5.6-Dibenzo-xanthon<sup>4)</sup>.



Die neuen Methylendibenzo-xanthere **8a**, **9a** und **10a** sind die ersten Vertreter dieser Körperklasse. Die Methode von *Wizinger* und *Al-Attar*<sup>5)</sup> zur Herstellung von **7** durch Umsetzung von  $\beta$ -Naphthol mit Bromacetal in Schwefelsäure ist nur beschränkt anwendbar und kann für die Herstellung von gemischten 9-Methylen-dibenzo-xanthenen nicht benutzt werden. Außerdem ist die neue Methode einfacher und liefert bessere Ausbeuten.

Die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumchlorid und 1.2.7.8- bzw. 1.2.6.7-Dibenzo-xanthon ergab nach früheren Untersuchungen die entsprechenden 9-Benzyliden-Derivate<sup>6,7)</sup>. Wir stellten jetzt fest, daß auch 3.4.5.6-, 1.2.5.6- und 2.3.5.6-Dibenzo-xanthon (**1**, **4**, **5**) analog die entsprechenden Methylenverbindungen ergeben (**6b**, **9b**, **10b**).

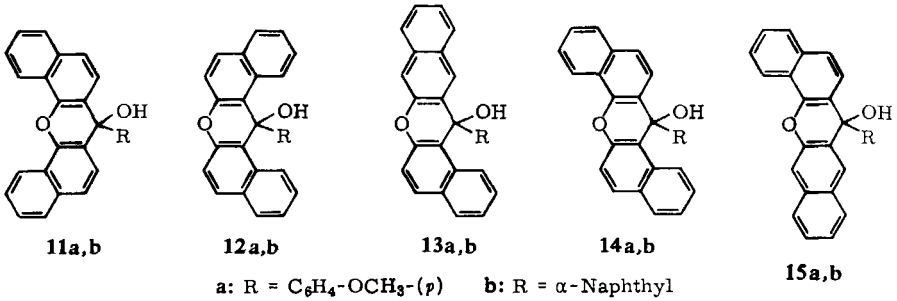
Für das Studium der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Dibenzo-xanthyliumsalze wurden mehrere neue 9-Aryl-dibenzo-xanthydrole **11a, b**–**15a, b** durch Umsetzung von *p*-Methoxy-phenyl- und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid mit den oben erwähnten Dibenzo-xanthenen hergestellt.

Die Struktur der Methylen-, Benzyliden- und Dibenzo-xanthydrold-Derivate wurde außer durch Analyse durch Vergleich mit typischen Reaktionen ähnlich aufgebaute Verbindungen gesichert.

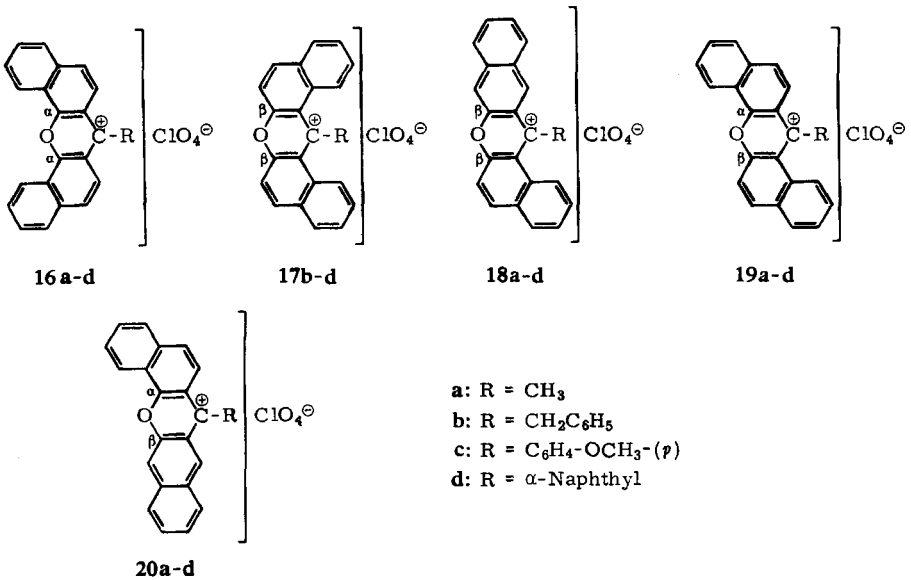
<sup>5)</sup> R. *Wizinger* und Y. *Al-Attar*, *Helv. chim. Acta* **30**, 189 (1947).

<sup>6)</sup> W. *Dilthey* und H. *Giebert*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 1084 (1943).

<sup>7)</sup> A. *Mustafa*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 83.



Durch Behandlung einer Suspension obiger Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel mit Perchlorsäure entstehen die entsprechenden Dibenzo-xanthylium-salze. Wir haben schon früher<sup>1)</sup> zeigen können, daß 1.2.5.6- und 2.3.5.6-Dibenzo-xanthyliumperchlorat Absorptionsmaxima bei 479 bzw. 565 m $\mu$  haben. Der Ersatz eines H-Atoms in Stellung 9 durch eine Methylgruppe (**19a**, **20a**) bewirkt eine hypsochrome Verschiebung um 11 und 5 m $\mu$ . Die gleiche Beobachtung wurde schon bei den entsprechenden 3.4.5.6-Dibenzo-xanthyliumsalzen gemacht<sup>4)</sup>.



Die 9-Methylen-dibenzo-xanthene reagieren analog den positiv-substituierten Äthylenen mit Tetranitromethan, Chloranil und Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4). Die erhaltenen Verbindungen **6d**, **e** und **8c**, **d**, **e**—**10c**, **d**, **e** sind die ersten Vertreter ihrer Art.

Durch Vilsmeier-Synthese wurde früher der 9-Methylen-3.4.5.6-dibenzo-xanthen- $\omega$ -aldehyd dargestellt<sup>4)</sup>. Aus den Verbindungen **8a**—**10a** wurden durch die gleiche

Reaktion die entsprechenden  $\omega$ -Aldehyde **8f**–**10f** in sehr guter Ausbeute erhalten. Mittels der neu hergestellten Aldehyde konnten eine größere Anzahl von Trimethin- und Merocyaninfarbstoffen synthetisiert werden<sup>8)</sup>.

In Tab. 1 sind die Absorptionsmaxima sämtlicher neu dargestellter Verbindungen zusammengestellt.

Tab. 1. UV-Maxima sämtlicher neu dargestellter Farbstoffe

Perchlorat	Farbe in Essigsäure	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$
<b>16a</b> <sup>3)</sup>	orange	464	3.11
<b>18a</b>	rot	472	3.34
<b>19a</b>	orange	468	3.23
<b>20a</b>	olivgrün	420, 560	2.90, 3.44
<b>16b</b>	rot	478	3.22
<b>17b</b> <sup>6)</sup>	rot	490	3.42
<b>18b</b>	rot	486	3.38
<b>19b</b>	rot	484	3.31
<b>20b</b>	olivgrün	480, 570	3.16, 3.48
<b>16c</b>	rot	470	3.42
<b>17c</b> <sup>7)</sup>	rotviolett	424, 535	3.12, 3.58
<b>18c</b>	rot	478	3.51
<b>19c</b>	rot	474	3.48
<b>20c</b>	olivgrün	460, 530	3.21, 3.69
<b>16d</b>	rot	480	3.32
<b>17d</b> <sup>9)</sup>	rot	494	3.46
<b>18d</b>	rot	490	3.41
<b>19d</b>	rot	480	3.38
<b>20d</b>	olivgrün	580	3.62

Das Maximum der Absorption hängt hauptsächlich von der Xanthylium-Gruppierung ab, während die Anellierung von geringem Einfluß ist, mit Ausnahme von 2.3.5.6-Dibenzo-xanthylium-Salzen (**20**). Dagegen ist die Wirkung der „*cis*“- und „*trans*“-Stellung des anellierten Ringes deutlich erkennbar. Ferner besteht zwischen  $\alpha$ - $\alpha$ - und  $\beta$ - $\beta$ -Substitution\*) ein Unterschied, nicht dagegen bei  $\alpha$ - $\beta$ -Substitution. Einen stärkeren Einfluß auf die Absorption zeigt in allen Fällen die bis-angulare „*cis*“-Anellierung.

In der Reihe der Produkte (**16** < **19** < **18** < **17** < **20**) ist eine fortlaufende bathochrome Farbänderung feststellbar.

Endgültige Schlüsse hinsichtlich der Beziehungen zwischen Konstitution und Absorption sind erst nach Einbeziehung einer größeren Anzahl ähnlich substituierter Perchlorate zu erwarten.

\*)  $\alpha$  und  $\beta$  beziehen sich auf die jeweilige Substitutionsstelle des Xanthylium-Sauerstoffs am Naphthalinring.

8) M. Kamel, unveröffentlicht.

9) W. Dilthey und F. Quint, Ber. dtsh. chem. Ges. **69B**, 1575 (1936).

## Beschreibung der Versuche

### I. Umsetzungen mit Grignard-Reagens (Tab. 2)

**9-Methylen-dibenzo-xanthen 7, 8a, 9a und 10a:** Zu einer Grignard-Lösung aus 3.6 g *Magnesium*, 15 ccm *Methyljodid* und 100 ccm trockenem Äther wurde eine Lösung von 5 g *Dibenzo-xanthon 2–5* in 250 ccm trockenem Benzol unter Rühren gegeben und durch den Rückflußkühler der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende Benzollösung wurde unter Rückfluß gekocht und nach 5 Stdn. in eine eiskalte Lösung von Ammoniumchlorid eingerührt. Durch Extraktion mit Äther und übliche Aufarbeitung wurden die Produkte erhalten.

**9-Benzyliden-dibenzo-xanthen 6b, 9b und 10b:** Aus 7 g *Magnesium*, 15 ccm frisch dest. *Benzylchlorid* und 100 ccm trockenem Äther wurde in üblicher Weise eine Grignard-Lösung

Tab. 2. 9-Methylen-dibenzo-xanthen, 9-Benzyliden-dibenzo-xanthen und 9-Aryl-dibenzo-xanthrole<sup>a)</sup>

Dibenzo-xanthon Grignard-Reagens	Produkt	Schmp. <sup>b)</sup> % Ausb.	Farbe in konz. Schwefelsäure	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse
2 CH <sub>3</sub> MgJ	9-Methylen-1.2.7.8-dibenzo-xanthen (7)	156° <sup>c)</sup> 90	orange	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.97 4.74
3 CH <sub>3</sub> MgJ	9-Methylen-1.2.6.7-dibenzo-xanthen (8a)	179° 55	rot	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.90 5.08
4 CH <sub>3</sub> MgJ	9-Methylen-1.2.5.6-dibenzo-xanthen (9a)	184° 52	orange	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.80 4.80
5 CH <sub>3</sub> MgJ	9-Methylen-2.3.5.6-dibenzo-xanthen (10a)	142° 50	grün	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.60 4.64
1 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> MgCl	9-Benzyliden-3.4.5.6-dibenzo-xanthen (6b)	185° <sup>d)</sup> 72	orange	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O (370.4)	Ber. 90.70 4.90 Gef. 90.60 5.20
4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> MgCl	9-Benzyliden-1.2.5.6-dibenzo-xanthen (9b)	152° <sup>d)</sup> 72	orange	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O (370.4)	Ber. 90.70 4.90 Gef. 90.29 4.90
5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> MgCl	9-Benzyliden-2.3.5.6-dibenzo-xanthen (10b)	187° <sup>d)</sup> 58	rotviolett	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O (370.4)	Ber. 90.70 4.90 Gef. 90.25 5.01
1 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-3.4.5.6-dibenzo-xanthrol (11a)	165° 55	rot	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.50 4.70
2 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.7.8-dibenzo-xanthrol (12a) <sup>e)</sup>	270° 58	rot	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.40 4.70
3 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.6.7-dibenzo-xanthrol (13a)	157° 53	rot	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.22 4.85
4 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.5.6-dibenzo-xanthrol (14a)	158° 55	rot	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.50 5.12
5 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-2.3.5.6-dibenzo-xanthrol (15a)	169° 55	grün	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 82.70 5.17
1 C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MgBr	9-[α-Naphthyl]-3.4.5.6-dibenzo-xanthrol (11b)	217° 58	rot	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 88.10 4.72
2 C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MgBr	9-[α-Naphthyl]-1.2.7.8-dibenzo-xanthrol (12b) <sup>e)</sup>	285° 56	rot	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 87.97 5.00
3 C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MgBr	9-[α-Naphthyl]-1.2.6.7-dibenzo-xanthrol (13b)	198° 59	rot	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 87.38 4.73
4 C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MgBr	9-[α-Naphthyl]-1.2.5.6-dibenzo-xanthrol (14b)	208° 54	rot	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 87.70 4.74
5 C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MgBr	9-[α-Naphthyl]-2.3.5.6-dibenzo-xanthrol (15b)	214° 51	rot	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 88.11 4.80

a) Alle diese Verbb. sind wenig löslich in Petroläther und Äthanol, gut löslich in Benzol, Toluol und Chloroform.

b) Farblose Kristalle aus Benzol.

c) Aus Äthanol/Benzol.

d) Blaßgelbe Kristalle.

e) Die Dibenzo-xanthrole 12a<sup>10)</sup> und 12b<sup>9)</sup> wurden früher hergestellt durch Kondensation von β-Naphthol mit 4-Anisaldehyd und α-Naphthaldehyd und nachfolgende Oxydation.

<sup>10)</sup> W. Dilthey, F. Quint und J. Heinen, J. prakt. Chem. 152, 49 (1939).

hergestellt und eine Lösung von 10 g *Dibenzo-xanthon* **1**, **4** und **5** in 300 ccm Toluol unter Rühren eingetropt. Nach Abdestillieren des Äthers und üblicher Aufarbeitung wurden **6b**, **9b** und **10b** erhalten.

*9-[4-Methoxy-phenyl]-dibenzo-xanthydrole* **11a–15a**: Zu einer Grignard-Lösung aus 7 g *Magnesium*, 15 ccm *p-Brom-anisol* und 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 10 g *Dibenzo-xanthon* in 300 ccm Toluol getropft. Die übliche Aufarbeitung ergab die *Dibenzo-xanthydrole*.

*9-[ $\alpha$ -Naphthyl]-dibenzo-xanthydrole* **11b–15b**: Eine Grignard-Lösung aus 7 g *Magnesium*, 14 ccm  *$\alpha$ -Brom-naphthalin* und 100 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 10 g *Dibenzo-xanthon* in 300 ccm Toluol langsam gemischt und wie üblich aufgearbeitet.

## II. Perchlorate (Tab. 3)

*9-Methyl-dibenzo-xanthyliumperchlorate* **18a–20a**: Zu einer Lösung von 2 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* in 10 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und Acetanhydrid wurde 1 g *9-Methylen-dibenzo-xanthen* gegeben und 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die Perchlorate kristallin erhalten.

*9-Benzyl-, 9-[4-Methoxy-phenyl]- und 9-[ $\alpha$ -Naphthyl]-dibenzo-xanthyliumperchlorate* **16b, c, d–20b, c, d**: 1 g der *Benzyliden-* bzw. *Xanthydro-* Verbindung in 10 ccm Benzol wurde mit 2 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* versetzt, auf dem Wasserbad 5 Min. erhitzt, das beim Abkühlen auskristallisierte Produkt abgesaugt und aus 10 ccm einer Mischung aus Acetanhydrid und Eisessig, die 1 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* enthält, umkristallisiert.

Tab. 3. Dibenzo-xanthyliumperchlorate<sup>a)</sup>

-dibenzo-xanthylium-perchlorat	Aussehen <sup>b)</sup> Schmp.	% Ausb.	Farbe in konz. Schwefelsäure	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	Cl
9-Methyl-1.2.6.7- ( <b>18a</b> )	grün 224°	88	rot	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>5</sub> (394.7)	Ber. 66.90	3.80	9.10
					Gef. 66.75	3.94	9.21
9-Methyl-1.2.5.6- ( <b>19a</b> )	orange 286° <sup>c)</sup>	92	orange	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>5</sub> (394.7)	Ber. 66.90	3.80	9.10
					Gef. 67.17	3.98	9.36
9-Methyl-2.3.5.6- ( <b>20a</b> )	schwarz 230° <sup>c)</sup>	90	grün	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>5</sub> (394.7)	Ber. 66.90	3.80	9.10
					Gef. 66.68	4.07	8.85
9-Benzyl-3.4.5.6- ( <b>16b</b> )	orange 258°	95	orangerot	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (470.9)	Ber. 71.56	3.86	7.54
					Gef. 71.67	4.02	7.37
9-Benzyl-1.2.6.7- ( <b>18b</b> )	schwarz 246°	78	rot	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (470.9)	Ber. 71.56	3.86	7.54
					Gef. 71.93	3.78	7.54
9-Benzyl-1.2.5.6- ( <b>19b</b> )	orangerot 270°	93	orangerot	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (470.9)	Ber. 71.56	3.86	7.54
					Gef. 71.42	3.98	7.97
9-Benzyl-2.3.5.6- ( <b>20b</b> )	schwarz 261°	85	grün	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (470.9)	Ber. 71.56	3.86	7.54
					Gef. 71.98	3.73	7.99
9-[4-Methoxy-phenyl]- 3.4.5.6- ( <b>16c</b> )	rot 225°	90	rot	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>6</sub> (486.9)	Ber. 69.00	3.73	7.28
					Gef. 69.31	3.63	6.88
9-[4-Methoxy-phenyl]- 1.2.6.7- ( <b>18c</b> )	rot 208°	88	rot	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>6</sub> (486.9)	Ber. 69.00	3.73	7.28
					Gef. 68.81	3.87	6.96
9-[4-Methoxy-phenyl]- 1.2.5.6- ( <b>19c</b> )	rot 214°	90	rot	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>6</sub> (486.9)	Ber. 69.00	3.73	7.28
					Gef. 68.76	3.57	6.82
9-[4-Methoxy-phenyl]- 2.3.5.6- ( <b>20c</b> )	schwarz 306°	83	grün	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>6</sub> (486.9)	Ber. 69.00	3.73	7.28
					Gef. 68.94	3.91	7.18
9-[ $\alpha$ -Naphthyl]-3.4.5.6- ( <b>16d</b> )	braunrot 313°	81	rot	C <sub>31</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (506.9)	Ber. 73.43	3.79	6.99
					Gef. 72.98	3.93	6.65
9-[ $\alpha$ -Naphthyl]-1.2.6.7- ( <b>18d</b> )	braunrot 285°	77	rot	C <sub>31</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (506.9)	Ber. 73.43	3.79	6.99
					Gef. 73.35	3.98	6.96
9-[ $\alpha$ -Naphthyl]-1.2.5.6- ( <b>19d</b> )	braunrot 246°	79	rot	C <sub>31</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (506.9)	Ber. 73.43	3.79	6.99
					Gef. 73.88	3.68	7.65
9-[ $\alpha$ -Naphthyl]-2.3.5.6- ( <b>20d</b> )	schwarz > 360°	75	rot	C <sub>31</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> (506.9)	Ber. 73.43	3.79	6.99
					Gef. 73.23	3.85	7.26

a) Die Perchlorate sind schwerlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter löslich in Essigsäure, Ameisensäure, Acetanhydrid, Nitromethan und Nitrobenzol.

b) Kristalle aus Essigsäure.

c) Aus Nitromethan.

## III. Reaktionen der Methylenverbindungen (Tab. 4)

a) Mit *Tetranitromethan*: *9-Nitromethyl-n-dibenzo-xanthere* **8c**—**10c**: Eine Lösung von 1 g *9-Methylen-dibenzo-xanthen* in 10 ccm Pyridin wurde mit einer Lösung von 1 ccm *Tetranitromethan* in 5 ccm Pyridin versetzt. Die Mischung wurde einige Min. auf dem Wasserbad erwärmt und die nach Abkühlung ausgeschiedenen gelben Kristalle abfiltriert. **8c**—**10c** sind löslich in Ameisensäure, Essigsäure und Pyridin.

b) Mit *Naphthochinon-(1.2)-sulfonat-(4)*: *9-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)-metylen]-dibenzo-xanthere* **6d**, **8d**, **9d** und **10d**: 1 g *9-Methylen-dibenzo-xanthen* in 450 ccm Benzol wurde mit 0.88 g des Natriumsalzes von *Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4)* in 10 ccm Wasser und 65 ccm Äthanol versetzt. Die Lösung wurde mit der benzol. *Dibenzo-xanthen*-Lösung gemischt und mit einigen Tropfen HCl auf pH 4 eingestellt. Nach 3 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde auf 30 ccm eingengt und abgekühlt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und nach Trocknen aus Benzol kristallisiert.

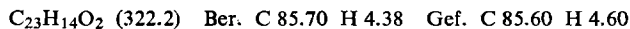
**6d**, **8d**, **9d** und **10d** sind schwerlöslich in Petroläther und Äther, leichter löslich in Benzol, Toluol und Xylol mit roter Farbe.

c) Mit *Chloranil*: *9-[Trichlorbenzochinon-(1.4)-yl-metylen]-dibenzo-xanthere* **6e**, **8e**, **9e** und **10e**: Eine Lösung von 1 g *9-Methylen-dibenzo-xanthen* in 25 ccm Benzol wurde portionsweise mit einer Lösung von 1.7 g *Chloranil* in 25 ccm Benzol versetzt. Die blaue Lösung wurde 1 Stde. auf 40—50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die in fast quantitativer Ausb. ausgeschiedenen Kristalle aus Benzol umkristallisiert.

**6e**, **8e**, **9e** und **10e** sind schwerlöslich in Petroläther und Alkohol, leichter löslich in Benzol, Toluol und Xylol mit blaugrüner Farbe.

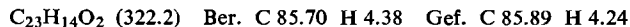
d) *ω*-Aldehyde

*9-Formylmetylen-1.2.6.7-dibenzo-xanthen* (**8f**): Zu 10 g *Phosphoroxchlorid* wurden unter Rühren in einer Stde. 2.8 g *N-Formyl-anilin* getropft. Darauf wurden 6.0 g *9-Methylen-dibenzo-xanthen* **8a** in 2 Stdn. eingetragen und eine weitere Stde. kräftig gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde die rotbraune viskose Masse dekantiert und 3 mal mit Eiswasser, dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Man löste in Äthanol und filtrierte. Nach der Hydrolyse mit 10-proz. äthanol. *Natronlauge* wurde beim Abkühlen der *ω*-Aldehyd in Form einer gelben Fällung erhalten. Aus verd. Äthanol 5.2 g gelbe Kristalle, Schmp. 131°.



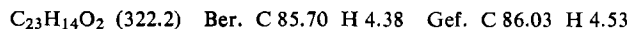
**8f** ist schwerlöslich in Petroläther, gut löslich in Äthanol, Benzol und Aceton. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe ( $\lambda_{\text{max}}$  246, 400 m $\mu$  in Äthanol).

*9-Formylmetylen-1.2.5.6-dibenzo-xanthen* (**9f**): Aus 6.0 g *9-Methylen-1.2.5.6-dibenzo-xanthen* (**9a**) und 2.8 g *N-Formyl-anilin* wurden wie vorbeschrieben 4.5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 199° (aus verd. Äthanol) erhalten.



Löslichkeitseigenschaften wie **8f**. In konz. Schwefelsäure löst es sich orangefarben ( $\lambda_{\text{max}}$  283 m $\mu$  in Äthanol).

*9-Formylmetylen-2.3.5.6-dibenzo-xanthen* (**10f**): Aus 6 g *9-Methylen-2.3.5.6-dibenzo-xanthen* (**10a**) und 2.8 g *N-Formyl-anilin* wurden wie vorbeschrieben 4 g gelbe Kristalle vom Schmp. 157° (aus verd. Äthanol) erhalten.



Löslichkeitseigenschaften wie **8f**. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe ( $\lambda_{\text{max}}$  260 m $\mu$  in Äthanol).

Tab. 4. Mit Tetranitromethan, Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Chloranil aus 9-Methylen-dibenzo-xanthenen erhaltene, in der Methylengruppe substituierte Dibenzo-xanthe

-dibenzo-xanthen	Aussehena) Schmp.	Ausb. (%)	Farbe in konz. Schwefelsäure	Farbe in Benzol $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
9-Nitromethylen- 1.2.6.7- (8c)	gelb 204° <sup>b)</sup>	73	rot	gelb <sup>c)</sup> 368	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (339.2)	Ber. 77.90 Gef. 77.63	3.90 3.86	4.10 3.75
9-Nitromethylen- 1.2.5.6- (9c)	gelb 190° <sup>b)</sup>	75	rot	gelb <sup>c)</sup> 412	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (339.2)	Ber. 77.90 Gef. 78.21	3.90 4.12	4.10 3.86
9-Nitromethylen- 2.3.5.6- (10c)	gelb 173° <sup>b)</sup>	69	rot	gelb <sup>c)</sup> 404	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (339.2)	Ber. 77.90 Gef. 77.76	3.90 3.98	4.10 4.05
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 3.4.5.6- (6d)	braunrot 214°	79	rot	rotviolett 522	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.62	4.01	4.01 4.20
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 1.2.6.7- (8d)	braunrot 169°	74	rot	rot 494	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.17	4.01	4.01 4.13
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 1.2.5.6- (9d)	braunrot 235°	78	rot	rot 454	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.40	4.01	4.01 4.25
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 2.3.5.6- (10d)	braunrot 187°	67	rot	rot 446	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.03	4.01	4.01 4.13
						C	H	Cl
9-[Trichlorbenzo- chinon-(1.4)-yl- methylene]-3.4.5.6- (6e)	grün 244°	88	braunrot	blaugrün 640	C <sub>28</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (503.8)	Ber. 66.75 Gef. 67.10	2.60 2.40	21.12 20.85
9-[Trichlorbenzo- chinon-(1.4)-yl- methylene]-1.2.6.7- (8e)	grün 265°	90	braunrot	blaugrün 650	C <sub>28</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (503.8)	Ber. 66.75 Gef. 66.38	2.60 2.41	21.12 21.43
9-[Trichlorbenzo- chinon-(1.4)-yl- methylene]-1.2.5.6- (9e)	grün 208°	84	braunrot	blaugrün 645	C <sub>28</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (503.8)	Ber. 66.75 Gef. 66.52	2.60 2.75	21.12 21.50
9-[Trichlorbenzo- chinon-(1.4)-yl- methylene]-2.3.5.6- (10e)	grün 249°	84	braunrot	blaugrün 620	C <sub>28</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (503.8)	Ber. 66.75 Gef. 66.88	2.60 2.80	21.12 20.91

a) Kristalle aus Benzol.

b) Aus Pyridin.

c) In Pyridin.

[545/65]