

Mohamed Kamel und Hussein Shoeb

Dibenzo-xanthyliumsalze, V¹⁾

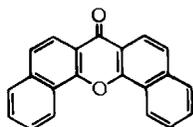
Synthese und Reaktionen von 9-Methylen-dibenzo-xanthenen und verwandter Verbindungen

Aus dem National Research Centre, Kairo, VAR

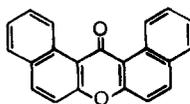
(Eingegangen am 4. Dezember 1965)

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-xanthe 1–5 reagieren mit *p*-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und α -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.

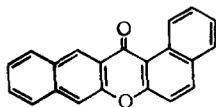
In Fortsetzung früherer Arbeiten^{1–4)} über die Synthese und Reaktionen von 9-Methylen-dibenzo-xanthenen und Dibenzo-xanthyliumsalzen haben wir mehrere neue 9-Methylen- und 9-Benzyliden-dibenzo-xanthe, 9-Aryl-dibenzo-xanthydrole und Dibenzo-xanthyliumverbindungen hergestellt und die Beziehungen zwischen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



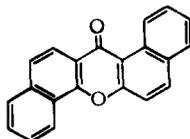
1



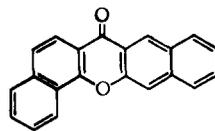
2



3



4



5

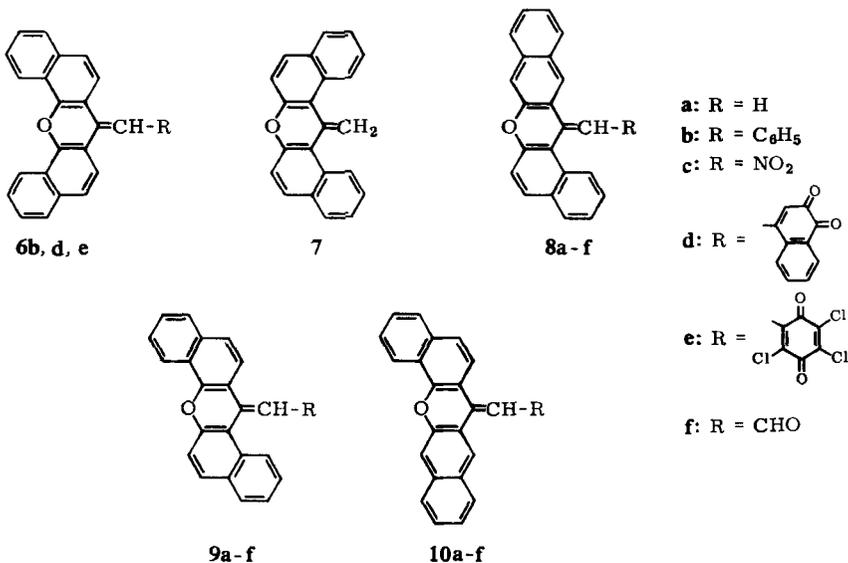
1) IV. Mitteil.: M. Kamel und H. Shoeb, Tetrahedron [London] 20, 490 (1964).

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-xanthon⁴⁾.



Die neuen Methylen-dibenzo-xanthere **8a**, **9a** und **10a** sind die ersten Vertreter dieser Körperklasse. Die Methode von *Wizinger* und *Al-Attar*⁵⁾ zur Herstellung von **7** durch Umsetzung von β -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^{6,7)}. 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**).

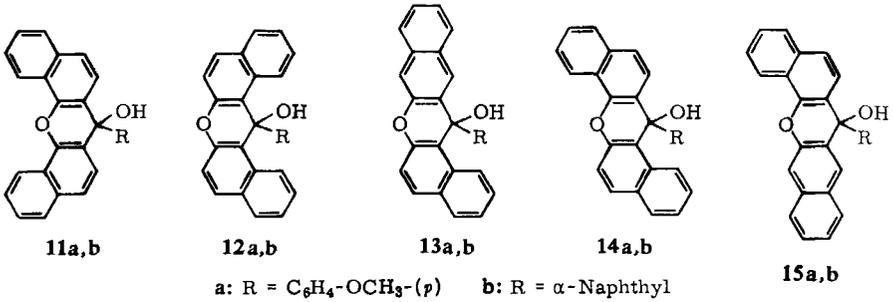
Für das Studium der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Dibenzo-xanthyliumsalze wurden mehrere neue 9-Aryl-dibenzo-xanthydrole **11a, b**–**15a, b** durch Umsetzung von *p*-Methoxy-phenyl- und α -Naphthylmagnesiumbromid mit den oben erwähnten Dibenzo-xanthenen hergestellt.

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

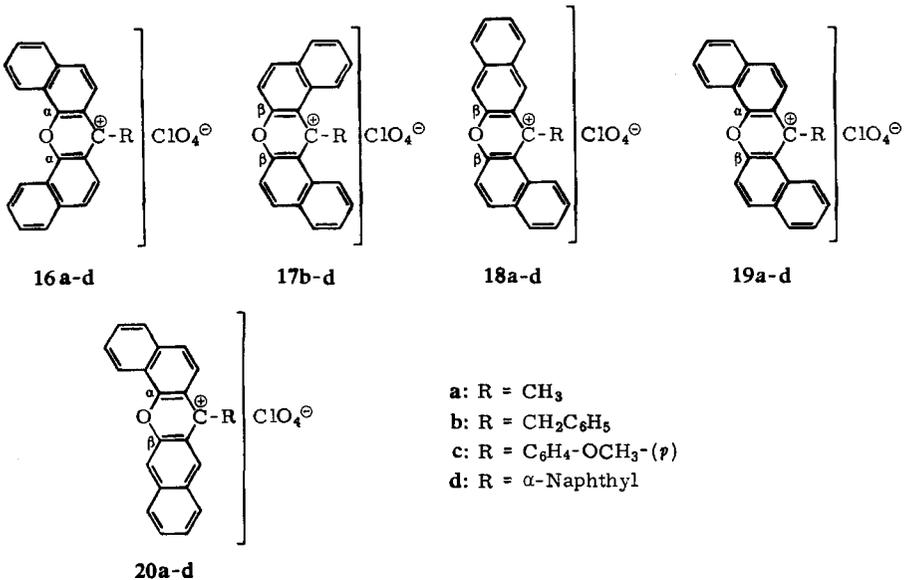
⁵⁾ R. *Wizinger* und Y. *Al-Attar*, *Helv. chim. Acta* **30**, 189 (1947).

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

⁷⁾ A. *Mustafa*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 83.



Durch Behandlung einer Suspension obiger Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel mit Perchlorsäure entstehen die entsprechenden Dibenzo-xanthylum-salze. Wir haben schon früher¹⁾ zeigen können, daß 1.2.5.6- und 2.3.5.6-Dibenzo-xanthylumperchlorat Absorptionsmaxima bei 479 bzw. 565 m μ haben. Der Ersatz eines H-Atoms in Stellung 9 durch eine Methylgruppe (**19a**, **20a**) bewirkt eine hypsochrome Verschiebung um 11 und 5 m μ . Die gleiche Beobachtung wurde schon bei den entsprechenden 3.4.5.6-Dibenzo-xanthylumsalzen gemacht⁴⁾.



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-xanthene- ω -aldehyd dargestellt⁴⁾. Aus den Verbindungen **8a**—**10a** wurden durch die gleiche

Reaktion die entsprechenden ω -Aldehyde **8f**–**10f** in sehr guter Ausbeute erhalten. Mittels der neu hergestellten Aldehyde konnten eine größere Anzahl von Trimethin- und Merocyaninfarbstoffen synthetisiert werden⁸⁾.

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

Tab. 1. UV-Maxima sämtlicher neu dargestellter Farbstoffe

Perchlorat	Farbe in Essigsäure	λ_{\max} (m μ)	log ϵ
16a ³⁾	orange	464	3.11
18a	rot	472	3.34
19a	orange	468	3.23
20a	olivgrün	420, 560	2.90, 3.44
16b	rot	478	3.22
17b ⁶⁾	rot	490	3.42
18b	rot	486	3.38
19b	rot	484	3.31
20b	olivgrün	480, 570	3.16, 3.48
16c	rot	470	3.42
17c ⁷⁾	rotviolett	424, 535	3.12, 3.58
18c	rot	478	3.51
19c	rot	474	3.48
20c	olivgrün	460, 530	3.21, 3.69
16d	rot	480	3.32
17d ⁹⁾	rot	494	3.46
18d	rot	490	3.41
19d	rot	480	3.38
20d	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 α - α - und β - β -Substitution*) ein Unterschied, nicht dagegen bei α - β -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.

*) α und β 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-xanthe 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-xanthe, 9-Benzyliden-dibenzo-xanthe und 9-Aryl-dibenzo-xanthrole^{a)}

Dibenzo-xanthon Grignard-Reagens	Produkt	Schmp. ^{b)} % Ausb.	Farbe in konz. Schwefelsäure	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse
2 CH ₃ MgJ	9-Methylen-1.2.7.8-dibenzo-xanthen (7)	156° ^{c)} 90	orange	C ₂₂ H ₁₄ O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.97 4.74
3 CH ₃ MgJ	9-Methylen-1.2.6.7-dibenzo-xanthen (8a)	179° 55	rot	C ₂₂ H ₁₄ O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.90 5.08
4 CH ₃ MgJ	9-Methylen-1.2.5.6-dibenzo-xanthen (9a)	184° 52	orange	C ₂₂ H ₁₄ O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.80 4.80
5 CH ₃ MgJ	9-Methylen-2.3.5.6-dibenzo-xanthen (10a)	142° 50	grün	C ₂₂ H ₁₄ O (294.2)	Ber. 89.84 4.83 Gef. 89.60 4.64
1 C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl	9-Benzyliden-3.4.5.6-dibenzo-xanthen (6b)	185° ^{d)} 72	orange	C ₂₈ H ₁₈ O (370.4)	Ber. 90.70 4.90 Gef. 90.60 5.20
4 C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl	9-Benzyliden-1.2.5.6-dibenzo-xanthen (9b)	152° ^{d)} 72	orange	C ₂₈ H ₁₈ O (370.4)	Ber. 90.70 4.90 Gef. 90.29 4.90
5 C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl	9-Benzyliden-2.3.5.6-dibenzo-xanthen (10b)	187° ^{d)} 58	rotviolett	C ₂₈ H ₁₈ O (370.4)	Ber. 90.70 4.90 Gef. 90.25 5.01
1 CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-3.4.5.6-dibenzo-xanthrol (11a)	165° 55	rot	C ₂₈ H ₂₀ O ₃ (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.50 4.70
2 CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.7.8-dibenzo-xanthrol (12a) ^{e)}	270° 58	rot	C ₂₈ H ₂₀ O ₃ (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.40 4.70
3 CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.6.7-dibenzo-xanthrol (13a)	157° 53	rot	C ₂₈ H ₂₀ O ₃ (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.22 4.85
4 CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.5.6-dibenzo-xanthrol (14a)	158° 55	rot	C ₂₈ H ₂₀ O ₃ (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 83.50 5.12
5 CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	9-[4-Methoxy-phenyl]-2.3.5.6-dibenzo-xanthrol (15a)	169° 55	grün	C ₂₈ H ₂₀ O ₃ (404.5)	Ber. 83.14 4.99 Gef. 82.70 5.17
1 C ₁₀ H ₇ MgBr	9-[α-Naphthyl]-3.4.5.6-dibenzo-xanthrol (11b)	217° 58	rot	C ₃₁ H ₂₀ O ₂ (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 88.10 4.72
2 C ₁₀ H ₇ MgBr	9-[α-Naphthyl]-1.2.7.8-dibenzo-xanthrol (12b) ^{e)}	285° 56	rot	C ₃₁ H ₂₀ O ₂ (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 87.97 5.00
3 C ₁₀ H ₇ MgBr	9-[α-Naphthyl]-1.2.6.7-dibenzo-xanthrol (13b)	198° 59	rot	C ₃₁ H ₂₀ O ₂ (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 87.38 4.73
4 C ₁₀ H ₇ MgBr	9-[α-Naphthyl]-1.2.5.6-dibenzo-xanthrol (14b)	208° 54	rot	C ₃₁ H ₂₀ O ₂ (424.5)	Ber. 87.70 4.74 Gef. 87.70 4.74
5 C ₁₀ H ₇ MgBr	9-[α-Naphthyl]-2.3.5.6-dibenzo-xanthrol (15b)	214° 51	rot	C ₃₁ H ₂₀ O ₂ (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 12a¹⁰⁾ und 12b⁹⁾ wurden früher hergestellt durch Kondensation von β-Naphthol mit 4-Anisaldehyd und α-Naphthaldehyd und nachfolgende Oxydation.

¹⁰⁾ 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 eingetroppt. 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-[α -Naphthyl]-dibenzo-xanthydrole **11b–15b**: Eine Grignard-Lösung aus 7 g *Magnesium*, 14 ccm *α -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-[α -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^{a)}

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

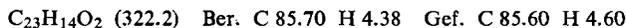
6d, **8d**, **9d** und **10d** sind schwerlöslich in Petroläther und Äther, leichter löslich in Benzol, Toluol und Xylol mit roter Farbe.

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.

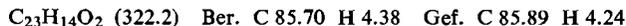
d) ω -Aldehyde

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 Na₂CO₃-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°.



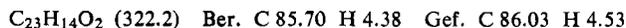
8f ist schwerlöslich in Petroläther, gut löslich in Äthanol, Benzol und Aceton. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe (λ_{max} 246, 400 m μ in Äthanol).

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 (λ_{max} 283 m μ 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 (λ_{max} 260 m μ 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 λ_{\max} (m μ)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
9-Nitromethylen- 1.2.6.7- (8c)	gelb 204° ^{b)}	73	rot	gelb ^{c)} 368	C ₂₂ H ₁₃ NO ₃ (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° ^{b)}	75	rot	gelb ^{c)} 412	C ₂₂ H ₁₃ NO ₃ (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° ^{b)}	69	rot	gelb ^{c)} 404	C ₂₂ H ₁₃ NO ₃ (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 ₃₂ H ₁₈ O ₃ (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.62	4.01	4.20
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 1.2.6.7- (8d)	braunrot 169°	74	rot	rot 494	C ₃₂ H ₁₈ O ₃ (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.17	4.01	4.13
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 1.2.5.6- (9d)	braunrot 235°	78	rot	rot 454	C ₃₂ H ₁₈ O ₃ (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.40	4.01	4.25
9-[Naphthochinon-(1.2)- yl-(4)-methylene]- 2.3.5.6- (10d)	braunrot 187°	67	rot	rot 446	C ₃₂ H ₁₈ O ₃ (450.5)	Ber. 85.31 Gef. 85.03	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 ₂₈ H ₁₃ Cl ₃ O ₃ (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 ₂₈ H ₁₃ Cl ₃ O ₃ (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 ₂₈ H ₁₃ Cl ₃ O ₃ (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 ₂₈ H ₁₃ Cl ₃ O ₃ (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]