

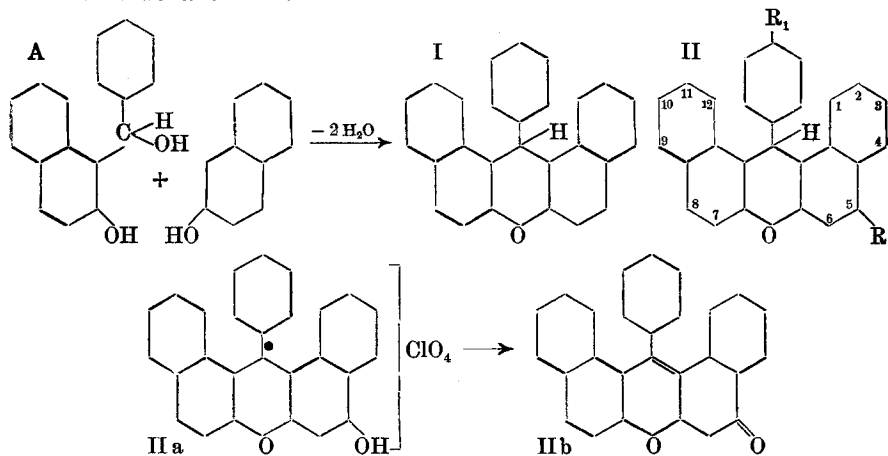
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Unsymmetrisch substituierte
Dibenzo-xanthane und -xantheniumsalze**
**Konstitutionsbeweis für die 1,2-Verknüpfung beider
Naphthalinkerne**
[Pyrenium, XXIX¹⁾]

Von **W. Dilthey** und **O. Dornheim**

(Eingegangen am 14. Oktober 1937)

In den beiden vorausgegangenen Mitteilungen konnte die Reduktion der 1-Aroyl-2-naphthole zu den sekundären Alkoholen beschrieben werden. Es wurde erwähnt, daß man durch Kondensation dieser Hydrole mit 2-Naphtholen zu Dibenzo-xanthanen kommen kann. Aus 1-Benzhydryl-2-naphthol (A) erhält man z. B. das bekannte bei 189—190° schmelzende Phenyl-dibenzo-xanthan I.

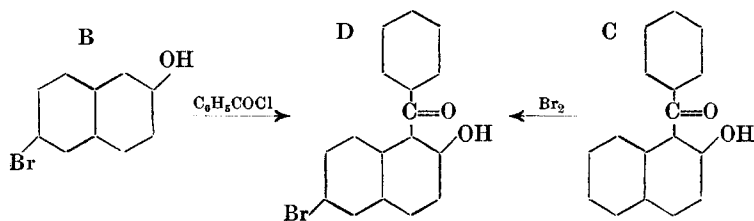


¹⁾ XXVIII. u. XXVII. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 149, 55 und 148, 210 (1937).

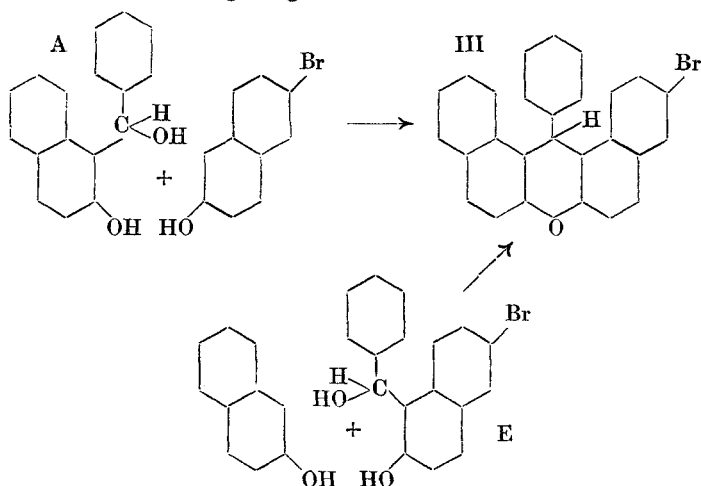
Hierdurch war nun auch die Möglichkeit an die Hand gegeben, verschiedenartig substituierte Dibenzoxanthane zu bereiten, indem dem Hydrol oder dem Naphthol, oder beiden vor der Kondensation Substituenten eingefügt werden, deren Stellung im Kondensationsprodukt dann gesichert ist. Kondensiert wurde das Hydrol A z. B. mit 2,4-Dioxynaphthalin und 2-Oxy-4-aminonaphthalin. Die erhaltenen Dibenzoxanthane wurden in acylierter Form zur Analyse gebracht und zu den entsprechenden Carbinolen bzw. Dibenzoxantheniumsalsen oder deren Anhydrobasen oxydiert. Die Oxydation verläuft bei diesen Xanthenen leicht, sie geben beim Aufbewahren oder Erwärmen in konz. Schwefelsäure oder manchmal sogar in Eisessig-Überchlorsäure die Halochromie der Carbinole. Die Dehydrierung derartiger Carbeniumsalsen wird durch die Substitution in 5-Stellung der Naphtholkomponente nicht behindert, vielleicht sogar etwas gefördert und verläuft bei Belichtung mit sichtbarer Geschwindigkeit. Dibenzoxantheniumsalsen mit Methoxylgruppe in p-Stellung des Mesophenylkerns (Formel II, $R_1 = \text{OCH}_3$) konnten entsprechend früheren Erfahrungen nicht in Dehydreniumsalsen verwandelt werden.

Diese Kondensationsmöglichkeiten führten nun auch zum endgültigen Konstitutionsbeweis für die 1,2-Stellung des Pyranringes in beiden Naphthalinkernen. Daß der eine Naphthalinkern in gewinkelter Form vorliegt, wurde dadurch bewiesen, daß das Hydrol A, dem nach seiner Synthese aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd die Formel A zukommt, leicht und mit der erforderlichen Ausbeute mit einer zweiten Molekel 2-Naphthol zum Phenyl-dibenzoxanthan I zusammengefügt werden kann. Daß der Eingriff des Hydrols in die α -Stellung der zweiten 2-Naphtholmolekel erfolgt, wurde nun folgendermaßen bewiesen.

Durch Benzoylieren von 6-Brom-2-naphthol B erhält man 1-Benzoyl-6-brom-2-naphthol D, dessen Konstitution dadurch gesichert ist, daß es auch aus 1-Benzoyl-2-naphthol mit Brom entsteht. Nach Reduktion der Ketogruppe erhält man das



Hydrol E, das mit 2-Naphthol zu demselben 3-Brom-meso-phenyldibenzoxanthan kondensiert werden kann, das auch aus 1-Benzhydryl-2-naphthol A mit 6-Brom-2-naphthol B erhalten wird. Die gewinkelte Form beider Naphthalinkerne ist somit hier bewiesen. Nun gelang es nach der Methode von M. Busch¹⁾



leicht aus diesem Bromxanthan das Brom zu entfernen und den Grundkörper zu erhalten, der bei 189° schmolz und in jeder Beziehung auch der Mischprobe nach mit dem aus Benzaldehyd und zwei Molekeln 2-Naphthol direkt bereiteten m-Phenyldibenzoxanthan identisch war. Damit ist die gewinkelte Lage beider Naphthalinkerne bewiesen.

Der I. G. Farbenindustrie A.G. Werk Höchst (Direktor Dr. G. Kränzlein) sagen wir für freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial verbindlichsten Dank.

Versuchsergebnisse

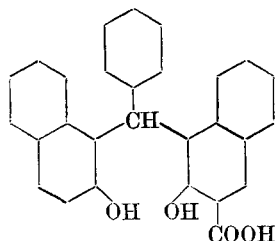
Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol(A) mit 2-Naphthol (I)

0,5 g Carbinol (118°) und 0,3 g 2-Naphthol werden in Eisessig gelöst und mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die farblose Lösung färbt sich rotbraun. Nach Stehen über Nacht filtriert man von ausgeschiedenen Krystallen ab, die aus Ligroin umkrystallisiert werden. Ausbeute 0,65 g. Schmp. 189°.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2612 (1929).

Im Vergleich mit *ms*-Phenyl-dibenzo-xanthan — dargestellt aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol 2-Naphthol — zeigten sich keine Unterschiede.

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol mit 2-Oxy-3-naphthalincarbonsäure,



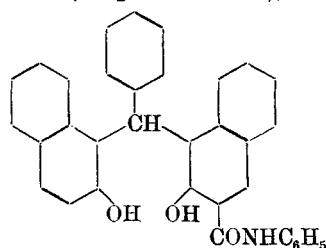
1 g Carbinol wird mit 0,8 g der Oxynaphthalincarbonsäure in 20 ccm Eisessig 5 Stunden gekocht. Dann fällt man mit wenig Wasser graue, voluminöse Flocken, die mehrmals aus verd. Essigsäure umkristallisiert werden. Schmp. 222—225°; löslich in Natronlauge. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: nach und nach rot. Mischschmelzpunktserniedrigung mit 2-Oxy-3-naphthalincarbonsäure 21°.

47,22 mg Subst.: 138,01 mg CO₂, 19,51 mg H₂O.

C₂₈H₂₀O₄ Ber. C 79,96 H 4,80 Gef. C 79,71 H 4,62

Die Formel ist als vorläufig anzusehen.

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol mit dem Anilid der 2-Oxy-3-naphthalincarbonsäure (Naphthol A. S.),



1 g Carbinol (118°) und 1 g Naphthol A. S. werden in 90 ccm Eisessig gelöst. Nach 2-stündigem Kochen beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, das durch Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser oder *o*-Dichlorbenzol gereinigt wird. Ausbeute etwa 35%. Schwachgelbe Prismen vom

Schmp. 242—246°. Ein Mischschmelzpunkt mit Naphthol A. S. ergab eine Depression von 13°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure rotviolett; unlöslich in Natronlauge, Essigsäure, Benzol, Alkohol. Die Formel ist vorläufig.

37,02 mg Subst.: 111,78 mg CO₂, 17,31 mg H₂O. — 8,860 mg Subst.: 0,255 ccm N [24°, 745 mm unkorrr.¹⁾].

C ₃₄ H ₂₆ O ₃ N	Ber.	C 82,39	H 5,09	N 2,84
	Gef.	„ 82,35	„ 5,23	„ 3,24

Die Darstellung dieser Substanz gelingt auch ausgehend von 1-(1-Piperidyl-benzyl)-2-naphthol und Naphthol A. S.

1 g Naphthol A. S. wird in der Hitze in 90 ccm Eisessig gelöst und dann mit 1,25 g des Piperidinadduktes²⁾ gekocht. Nach etwa 5 Stunden beginnt die Abscheidung des gelben Kondensationsproduktes, das sich in allen Punkten als identisch erwies mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt aus Carbinol (118°) und Naphthol A. S. Das Reaktionsprodukt kuppelt mit diazotiertem Anilin nur noch ganz schwach.

Versuche, mit wasserabspaltenden Mitteln den Pyranring zu schließen, sind noch nicht abgeschlossen.

ms-Phenyl-5-acetoxy-dibenzoxanthan

(Formel II, R₁ = H₁ R = OCOCH₃) durch Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol mit 2,4-Dioxynaphthalin

1 g Carbinol (118°) wird mit 0,7 g Dioxynaphthalin 4 Stunden in Eisessig unter Rückfluß gekocht. Dann fällt man mit 200 ccm Wasser. Der schmutzig-graue, amorphe Niederschlag läßt sich aus Ligroin umlösen. Schmp. 225—233°. Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft bald unansehnlich und färben sich braun. Halochromie mit konz. Schwefelsäure langsam gelb, besonders beim Erwärmen mit grüner Fluorescenz. Bei einsetzender Dehydrierung werden Farbe und Fluorescenz röter. Analysiert wurden Acetyl- und p-Nitrobenzoylderivat.

Acetylderivat. Das Reaktionsprodukt wird in 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Minuten erwärmt. Nach Stehen über Nacht haben sich Krystalle abgeschieden, die aus Pyridin und Wasser 2-mal umgelöst werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 271—273° u. Zers. Ausbeute aus 1 g Carbinol 1,4 g. Das Acetylderivat

¹⁾ Analyse von Dr. G. v. Bank.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 1658 (1930).

färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme gelb mit grüner Fluorescenz (Oxydation).

50,15 mg Subst.: 153,51 mg CO₂, 20,60 mg H₂O.

C₂₉H₂₀O₃ Ber. C 83,61 H 4,84 Gef. C 83,51 H 4,60

Ausgehend von 1-(1-Piperidyl-benzyl)-2-naphthol und 2,4-Dioxynaphthalin in Eisessig gelangt man nach Behandeln mit Essigsäureanhydrid zu derselben Substanz (271^o).

p-Nitrobenzoylderivat [II, R=OCOC₆H₄NO₂(p), R₁=H]. 1 g des Oxypyrens wird in wasserfreiem Aceton gelöst und mit 2—3 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 1 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man erhitzt 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser ein Öl, das an der Luft nach einiger Zeit erstarrt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig haben die Krystalle (zu Sternen vereinigte Nadeln) einen Schmelzpunkt von 277—279°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme gelb mit grüner Fluorescenz.

9,852 mg Subst.: 0,235 ccm N (19°, 762 mm)¹).

C₃₄H₄₁O₅N Ber. N 2,68 Gef. N 2,80

ms-Phenyl-5-oxy-dibenzoxantheniumperchlorat (IIa) durch Oxydation des Xanthans (Schmp. 271^o) mit Chlor

In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und Gasleitungsrohr gibt man 0,5 g des Acetylproduktes, 0,2 g gepulverten Braunstein und 50 ccm Eisessig. Unter gelindem Erwärmen leitet man etwa 30 Minuten Salzsäuregas ein. Aus der sich rot färbenden Lösung fällt das Chlorid bald in schönen roten Krystallen mit grünem Oberflächenglanz aus.

Zur Überführung in das Perchlorat löst man das rohe Chlorid in warmem Eisessig und fügt Überchlorsäure (70^o/_o) im Überschuß zu. Das entacetylierte Perchlorat fällt in orangefarbenen, glänzenden, zu Sternen vereinigten Nadeln aus. Schmelzpunkt 290—293° u. Zers.

269,5 mg Subst.: 76,60 mg AgCl.

C₂₇H₁₆O₂, HClO₄ Ber. Cl 7,5 Gef. Cl 7,03

Das Perchlorat löst sich in kaltem Eisessig oder Acetanhydrid gelb. Beim Kochen im Tageslicht wird die Lösung

¹) Mikroanalyse von Herrn cand. chem. J. Heinen.

infolge Bildung des Dihydreniumsalzes rot bei rotgelber Fluoreszenz. Der Zugabe von Wasser folgt veilblaue Farbe.

Meso-Phenyl-dibenzoxanthenon-5 (IIb). Löst man das Perchlorat in Pyridin oder Dioxan und fällt vorsichtig mit Wasser, so fallen orangerote Nadeln aus, die durch Umkrystallisieren in Pyridin und Wasser gereinigt werden. Schmp. 294 bis 295°. Die Substanz ist chlorfrei. Halochromie mit konz. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluoreszenz. Die Lösung des Produktes¹⁾ in Eisessig gibt mit Überchlorsäure wieder das Perchlorat.

4,812 mg Subst.: 15,270 mg CO₂, 1,890 mg H₂O. Spur Rest²⁾.

C₂₇H₁₈O₂ Ber. C 87,06 H 4,3 Gef. C 86,57 H 4,4

ms-Phenyl-5-acetamino-dibenzoxanthan
(II, R₁=H, R=NHCOCH₃) durch Kondensation von Phenyl-1-naphthol(2)-carbinol (118°) mit 4-Acetamino-2-naphthol

1 g Carbinol (118°) wird mit 1 g Acetaminonaphthol in Eisessig unter Rückfluß 4 Stunden gekocht. Nach etwa 1 Stunde beginnt die krystalline Abscheidung des farblosen Kondensationsproduktes. Ausbeute 1,2 g. Umkrystallisiert aus Pyridin und Wasser. Farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen vom Schmp. 326° u. Zers. Halochromie mit konz. Schwefelsäure nach und nach rötlich-gelb mit grüner Fluoreszenz.

37,17 mg Subst.: 113,97 mg CO₂, 17,20 mg H₂O³⁾. — 5,585, 60,20 mg Subst.: 0,173 (20°, 760 mm⁴⁾), 1,84 (21°, 753 mm⁵⁾) cem N.

C₂₉H₂₁O₂N Ber. C 83,83 H 5,10 N 3,38
Gef. „ 83,61 „ 5,18 „ 3,60, 3,31

Durch Kochen von 1-(1-Piperidylbenzyl)-2-naphthol mit 4-Acetamino-2-naphthol in Eisessig entsteht dieselbe Substanz vom Schmp. 326°.

ms-Phenyl-5-acetamino-dibenzoxantheniumperchlorat
durch Oxydation des Xanthans mit Chlor

Das Xanthan wird in der üblichen Weise durch Braunstein und Salzsäure in Eisessig oxydiert. Die Lösung färbt sich

¹⁾ Die Angaben über das Carbinol in der Dissertation des einen von uns sind irrtümlich.

²⁾ Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

³⁾ Analyse von Herrn cand. chem. H. Stephan.

⁴⁾ Mikroanalyse von Herrn cand. chem. J. Heinen.

intensiv dunkelrot. Dann fällt man mit Wasser einen pulverigen, orangeroten Niederschlag aus. Diesen löst man in wenig Eisessig und versetzt mit Überchlorsäure (70%). Nach einiger Zeit fallen dunkelrote Prismen mit grünem Oberflächenglanz aus, die ab 270° sintern und unter 300° verpuffen.

Analyse: Sodaaufschluß, potentiometrische Titration.

183,3 mg Subst.: 3,40 ccm 0,1 n-AgNO₃.

C₂₂H₂₀O₆NCl Ber. Cl 6,9 Gef. Cl 6,6

Das Perchlorat und das Chlorid lassen sich durch Sonnenlicht in Eisessiglösung dehydrieren.

Das Dehydro-chlorid löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Bei Zugabe von wäßriger Überchlorsäure fällt das in Wasser unlösliche Perchlorat in violetten amorphen Flocken aus. Diese Stoffe werden noch weiter untersucht.

ms-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan

(II, X und R=H, R₁=OCH₃)

aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol und 2-Naphthol

0,5 g Carbinol (106°) und 0,3 g 2-Naphthol werden durch Kochen in Eisessig in gewohnter Weise kondensiert. Nach 3 Stunden fällt man vorsichtig mit Wasser Krystalle, die zur weiteren Reinigung aus Essigsäure umkrystallisiert werden. Tafeln vom Schmp. 205°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme langsam gelbrot mit grügelber Fluoreszenz.

Diese Substanz ist bereits von Rogow¹⁾ aus Anisaldehyd und 2-Naphthol dargestellt worden. Ein Vergleich der beiden Substanzen zeigte vollkommene Identität in Krystallform, Halochromie und Löslichkeit; ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

ms-(4-Methoxyphenyl)-3-acetoxy-1,2,7,8-dibenzoxanthan

aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol

und 2,4-Dioxynaphthalin

Es wird in gewohnter Weise kondensiert. Dann fällt man mit Wasser ein amorphes Pulver, das mit Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure acetyliert wird. 1 g Dioxynaphthalin gibt 1,35 g Kondensationsprodukt. Farblose Tafeln mit schwach rötlichem Anflug vom Schmp. 235—236°. Halochromie mit

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3537 (1900).

konz. Schwefelsäure in der Wärme gelborange mit grüner Fluorescenz. Das Xanthan läßt sich mit Chlor in Eisessig oxydieren.

31,18 mg Subst.: 91,93 mg CO₂, 13,78 mg H₂O¹⁾.

C₃₀H₂₂O₄ Ber. C 80,69 H 4,97 Gef. C 80,42 H 4,95

ms-(4-Methoxyphenyl)-8-acetamino-
1,2,7,8-dibenzoxanthan
aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol
und 4-Acetamino-2-naphthol

Es wird in gewohnter Weise kondensiert. 1 g Acetaminonaphthol liefert 0,85 g Kondensationsprodukt. Fast farblose Krystalle aus Pyridin und Wasser vom Schmp. 358°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme rot mit gelbgrüner Fluorescenz. Das Xanthan läßt sich mit Chlor in Eisessig oxydieren (tiefrote Lösung).

25,75 mg Subst.: 75,60 mg CO₂, 12,45 mg H₂O¹⁾. — 21,56 mg Subst.: 0,64 ccm N [20°, 761 mm unkorrt.²⁾].

C₃₀H₂₃O₃N Ber. C 80,85 H 5,21 N 3,15
Gef. „ 80,38 „ 5,41 „ 3,26

Das ms-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan läßt sich auch darstellen aus 1-(1-Piperidyl-p-methoxybenzyl)-2-naphthol. Die Kondensationen mit 2-Naphthol und auch mit 2,4-Dioxy-naphthalin oder 4-Acetamino-2-naphthol werden in der üblichen Weise in Eisessig vorgenommen. Die Reaktionsprodukte sind mit denen aus dem Carbinol (106°) erhaltenen in allen Punkten identisch.

Das Piperidinaddukt wurde dargestellt nach W. Dilthey und H. Steinborn³⁾ aus 2-Naphthol, Anisaldehyd und Piperidin in Äthanol. Es läßt sich aus Äthanol umkrystallisieren und bildet farblose Krystalle vom Schmp. 113°, während die genannten Autoren den Schmp. 138° angeben. Wurde die Substanz vom Schmp. 113° beim Umkrystallisieren mit einer Spur der Substanz vom Schmp. 138° (von H. Steinborn überlassen) geimpft, so stieg der Schmelzpunkt sofort auf 138°. Die Substanz krystallisiert also in 2 Formen.

¹⁾ Analyse von Herrn cand. chem. H. Stephan.

²⁾ Analyse von Frl. cand. chem. M. Hilbers.

³⁾ J. prakt. Chem. [2] 133, 255 (1932).

29,45, 24,16 mg Subst.: 85,48, 70,28 mg CO₂, 18,68 mg H₂O¹⁾. —
57,13 mg Subst.: 2,06 ccm N [21°, 761 mm uncorr.²⁾].

C ₂₃ H ₂₅ O ₂ N	Ber. C 79,49	H 7,26	N 4,03
	Gef. „ 79,15, 79,34	„ 7,10	„ 3,99

1-Benzoyl-2-oxy-6-bromnaphthalin (Formel D)

1. Aus 1-Benzoyl-2-naphthol durch Bromieren

Zu einer Lösung von 17 g Benzoylnaphthol in 80 ccm Eisessig läßt man unter dauerndem Schütteln ohne zu kühlen 11 g Brom zutropfen und erwärmt anschließend auf dem Wasserbad bis die anfangs stürmische Entwicklung von HBr nachgelassen hat. Danach versetzt man mit etwa 50 ccm verd. Ammoniak und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser einen Schmelzpunkt von 125°; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Halochromie mit H₂SO₄ orange.

28,16 mg Subst.: 64,34 mg CO₂, 8,20 mg H₂O. — 117,5 mg Subst.: 3,56 ccm 0,1 n-AgNO₃.

C ₁₇ H ₁₁ O ₂ Br	Ber. C 62,37	H 3,39	Br 24,4
	Gef. „ 62,32	„ 3,26	„ 24,2

2. Nach Friedel-Crafts aus 6-Brom-2-naphthol und Benzoylchlorid

Zu einer Mischung von 15 g Bromnaphthol³⁾, 100 g CS₂ und 20 g AlCl₃ gibt man langsam 10 g Benzoylchlorid. Sobald die Entwicklung von HCl nachgelassen hat, erhitzt man rückfließend 6 Stunden auf dem Wasserbad, zersetzt mit Eiswasser, dampft den CS₂ ab. Das feste, gelbe Reaktionsgut wird mit verd. Natronlauge ausgezogen, wobei ein Teil mit gelber Farbe in Lösung geht. Der Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 121° und erwies sich als Benzoessäureester des 6-Brom-2-naphthols. Farblose Blätter.

25,26 mg Subst.: 57,60 mg CO₂, 7,54 mg H₂O.

C ₁₇ H ₁₁ O ₂ Br	Ber. C 62,37	H 3,39	Gef. C 62,19	H 3,34
---	--------------	--------	--------------	--------

Die gelbe, alkalische Lösung wird mit verd. H₂SO₄ angesäuert, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Diese gelbe Substanz war identisch mit dem nach 1. erhaltenen Produkt. Ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

¹⁾ Analyse von Herrn cand. chem. H. Stephan.

²⁾ Analyse von Frl. cand. chem. M. Hilbers.

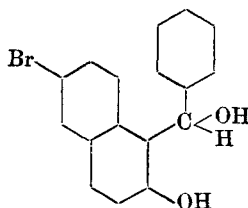
³⁾ J. prakt. Chem. [2] 103, 368 (1921).

Acetylderivat. 1 g des Oxyketons (Schmp. 125°) wird in Aceton gelöst, mit wasserfreiem K_2CO_3 und 2 g Acetylchlorid versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion zersetzt man mit verd. Natronlauge und krystallisiert die erhaltene feste Reaktionsmasse aus Aceton-Wasser um. Zarte, glänzende, farblose Blätter vom Schmp. 136—137°. Halochromie mit H_2SO_4 orangerot.

23,81 mg Subst.: 53,93 mg CO_2 , 7,59 mg H_2O .

$C_{19}H_{18}O_3Br$ Ber. C 61,79 H 3,55 Gef. C 61,78 H 3,57

Phenyl-(6-brom-2-oxynaphthyl)-1-carbinol,



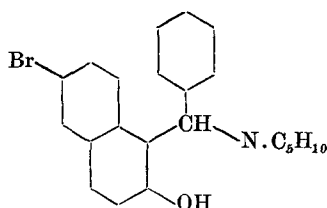
In wäßrig-alkalischer Lösung läßt sich das Keton (Schmelzpunkt 125°) mit Aluminiumamalgam leicht zum sekundären Alkohol reduzieren. Sobald eine schwach violette Fluoreszenz auftritt, ist die Reduktion beendet. Mit verd. H_2SO_4 fällt man einen grauen, amorphen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt werden kann. Fast farblose Krystalle vom Schmp. 159—161° u. Zers. Halochromie mit H_2SO_4 bläulich rot.

25,16, 23,70 mg Subst.: 57,34, 53,97 mg CO_2 , 8,81, 8,67 mg H_2O .

$C_{17}H_{18}O_2Br$ Ber. C 62,00 H 3,98

Gef. „ 62,15, 62,10 „ 3,92, 4,09

1-(α -1-Piperidyl-benzyl)-6-brom-2-naphthol,



11 g 6-Brom-2-naphthol werden in 5,5 g Benzaldehyd und 25 ccm Methanol gelöst. Dazu gibt man 5 g Piperidin langsam hinzu, wobei sich die Flüssigkeit unter Rotfärbung leicht er-

wärmt. Nach einigem Stehen haben sich farblose Prismen ausgeschieden, die bei 164° zu gelber Masse schmelzen. Die Substanz löst sich in heißem Eisessig mit gelber Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet.

27,13 mg Subst.: 66,04 mg CO_2 , 13,29 mg H_2O . — 40,52 mg Subst.: 1,318 ccm N (18° , 749 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ONBr}$	Ber. C	66,64	H	5,6	N	3,54
	Gef. „	66,38	„	5,5	„	3,72

ms-Phenyl-3-brom-dibenzoxanthan (III)

1. Aus Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol + 6-Brom-2-naphthol
2. Aus 1-(α -1-Piperidyl-benzyl)-2-naphthol + 6-Brom-2-naphthol
3. Aus Phenyl-(6-brom-2-oxynaphthyl)-1-carbinol + 2-Naphthol
4. Aus 1-(α -1-Piperidyl-benzyl)-6-brom-2-naphthol + 2-Naphthol

Molare Mengen der betreffenden Ausgangsmaterialien werden in Eisessig etwa 40 Minuten gekocht, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser ein bald erstarrendes Harz, das sich aus Pyridin-Wasser umkrystallisieren läßt. Farblose Prismen, Schmp. 205° . Halochromie mit H_2SO_4 in der Hitze orange mit grüner Fluorescenz. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte sind identisch; ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung.

25,72 mg Subst.: 69,82 mg CO_2 , 9,06 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{OBr}$	Ber. C	74,14	H	3,92	Gef. C	74,03	H	3,94
--	--------	-------	---	------	--------	-------	---	------

Verwandlung des m-Phenyl-dibenzo-bromxanthans in Meso-phenyl-dibenzoxanthan

0,7 g Bromxanthan (Schmp. 205°) werden in amyalkoholischer Lösung mit 5 g palladiniertem Bariumsulfat, 4 g Ätzkali (in Methanol) und 2 ccm Hydrazinhydrat 2 Stunden gekocht. Aus dem heißen Filtrat schieden sich 0,4 g farblose, bromfreie Krystalle ab, die nach einmaligem Umlösen aus Ligroin bei 188 — 189° schmolzen und in der Mischprobe mit einem aus Benzaldehyd und β -Naphthol hergestellten Phenyl-dibenzo-xanthan keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.