

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn und dem Alizarinlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst

## Dehydreniumfarbstoffe, II<sup>1)</sup>

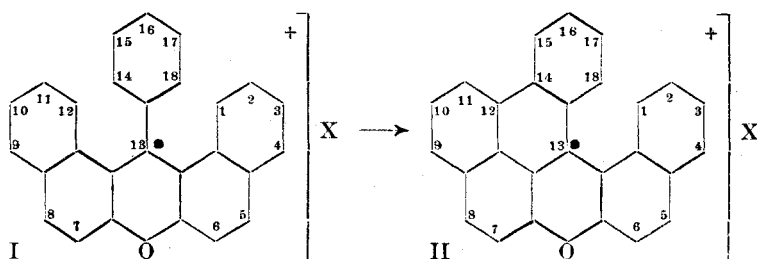
[Pyrenium, XXXII<sup>2)</sup>]

Von W. Dilthey, F. Quint und J. Heinen

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Januar 1939)

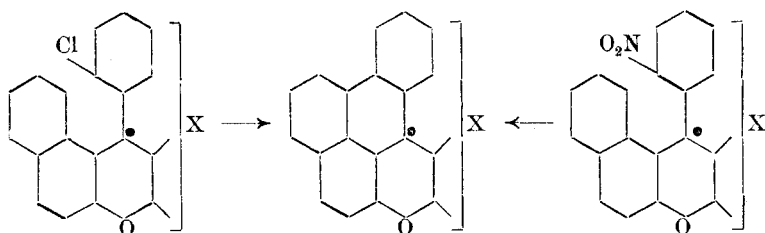
W. Dilthey und F. Quint<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß meso-Aryl-dibenzoxantheniumsals (I) sehr leicht, schon z. B. durch Einwirkung des Sonnenlichts oder durch Aluminiumchloridschmelze dehydriert werden und in Farbsalze der Formel II



übergehen. Die Dehydrierung erfolgt zwischen den C-Atomen 12 und 14, wie unter anderem dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß ein Xantheniumsals aus o-Chlorbenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol, das also in 14 ein Cl-Atom trägt, unter HCl-Verlust leicht zum chlorfreien Salz II dehydriert wird. Desgleichen verhält sich auch eine Nitrogruppe in Stellung 14, sie wird, wie im experimentellen Teil gezeigt ist, bei der Bestrahlung ebenfalls unter Bildung von II beseitigt. Diese zwischen den

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1575 (1936).

<sup>2)</sup> XXXI. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **151**, 25 (1938).



C-Atomen 12 und 14 erfolgende Dehydrierung hat nun eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaftsänderungen zur Folge.

1. Die Salzbeständigkeit nimmt zu.
2. Substantive Farbstoffeigenschaften treten auf.
3. Es zeigt sich ein erheblicher bathochromer Effekt.
4. Eingeführte Auxochrome haben die stärkste Wirkung in m-Stellung des Meso-phenyl-kerns.

Die erstgenannte Zunahme der Salzbeständigkeit ist so augenfällig, daß sich Messungen erübrigen. Während das Ausgangschlorid (I) von Wasser alsbald hydrolysiert wird — sogar mit Alkohol tritt in der Hitze Zersetzung ein —, ist das dehydrierte Chlorid nicht nur in Wasser ohne Zersetzung löslich, sondern hält sogar Siedehitze in wäßriger Lösung aus.

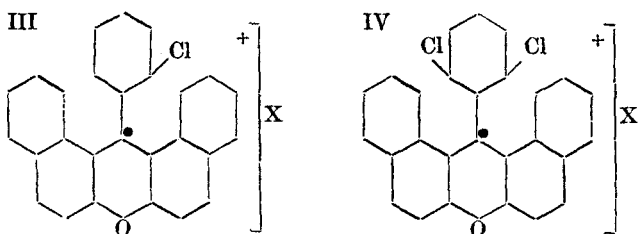
Hiermit geht das unter 2. erwähnte Auftreten substantiven Färbevermögens einher. Allerdings ist ja nicht festgestellt und wohl auch wegen der Hydrolysenunechtheit nicht feststellbar, ob dem ringoffenen Salz nicht auch substantive Eigenschaften zukommen, die vielen  $\beta$ -Naphtholderivaten eigen sind. Somit kann man wohl nicht mit absoluter Sicherheit behaupten, daß hier ein substantiver Charakter neu auftritt. Man wird aber ruhig sagen können, daß er, wenn schon im offenen Chlorid vorhanden, durch die Dehydrierung wesentlich verstärkt wird. Welchen Ursachen verdanken nun diese starken substantiven Eigenschaften ihre Entstehung? Daß man sie nicht auf eine Vergrößerung der Molekel zurückführen kann, ist klar, da diese ja praktisch gleich bleibt bzw. um den Betrag einer  $H_2$ -Molekel abnimmt.

Neuerdings sind Versuche bekannt geworden<sup>1)</sup>, die die substantiven Eigenschaften mit der Länge eines Systems

<sup>1)</sup> H. Krzikalla u. B. Eistert, J. prakt. Chem. [2] **143**, 50 (1935); E. Schirm, J. prakt. Chem. [2] **144**, 69 (1935).

konjugierter Doppelbindungen in Beziehung bringen wollen. Es galt nun zu prüfen, ob in vorliegendem Falle diese Theorie in Betracht komme. Denn es ist ja klar, daß durch die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 12 und 14, durch die zum Naphthalinringsystem noch ein solches des Anthracens und des Phenanthrens hinzukommt, ganz erheblich größere Möglichkeiten für ein langes System konjugierter Doppelbindungen auftreten, als sie in dem Ausgangsstoff vorhanden sind, ganz gleich und ganz abgesehen davon, wie man das konjugierte System anzulegen sich entschließt.

Da man nun der Ansicht war, daß Erhöhung von Salzbeständigkeit und Substantivität parallel gehen könnten, wurde erstgenannte Eigenschaft ohne Ringschluß zu steigern versucht und nachher ein solches Salz auf substantive Eigenschaften untersucht. Bekannt ist seit langem, daß o-ständige Substituenten die Salzbeständigkeit von Carbeniumsalzen erhöhen. Dies ist schon bei den Carbeniumsalzen der Fall, die durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol und nachfolgender Oxydation des Xanthans Formel (III) entstehen. Sie sind bedeutend hydrolysenechter als das nicht chlorierte Grundsatz, aber doch gegen Wasser für Färbversuche nicht genügend beständig.

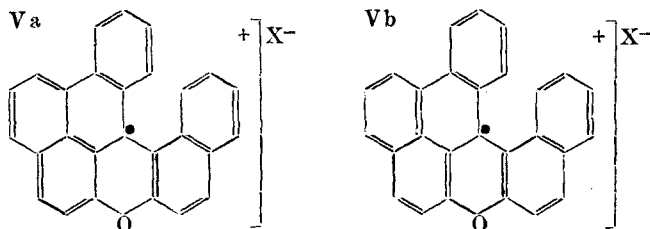


Ganz anders ist dies bei dem aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol leicht erhältlichen 13-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxantheniumsalz (IV). Dieses Salz ist außerordentlich beständig. Es kann aus heißem Wasser ohne Veränderung umkrystallisiert werden, besitzt also alle Bedingungen, um als Farbstoff untersucht werden zu können. Vorversuche zeigten nun, daß er ungebeizte Baumwolle anfärbte. Um sicher zu gehen, baten wir Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein, I. G.-Farbenindustrie AG., Frankfurt (Main)-Höchst, den Farbstoff auf

Substantivität untersuchen zu lassen. Dies geschah mit dem Resultat, daß ganz erhebliche Verwandtschaft zur Faser vorhanden ist!

Diese gesteigerte Substantivität kann nun nicht auf der Verlängerung eines konjugierten Systems beruhen, sondern muß andere Ursachen haben. Als solche sieht man gegenwärtig nur die Erhöhung der Salzbeständigkeit durch Orthosubstitution an. Vielleicht, daß diese auch hauptsächlich für die substantiven Eigenschaften der Dehydrenium-farbstoffe verantwortlich ist.

Anders muß es sich mit dem durch die Dehydrierung auftretenden erheblichen bathochromen Effekt verhalten, der von kreßgelb bis veilblau geht. Hierfür kann die Orthosubstitution im 13-Phenylkern nicht verantwortlich sein, da Orthosubstituenten, auch wenn beide Orthostellen besetzt sind, keinen so wesentlichen bathochromen Effekt mit sich bringen. Als Ursache für diese Farbvertiefung kommt jedenfalls der neue Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 entscheidend in Frage. Durch ihn entstehen neu u. a. ein Anthracen-, ein Phenanthren- und ein Benzanthron-ring. Es hat also eine erhebliche Verdichtung der Ringsysteme stattgefunden, die ja immer von einer verstärkten Lichtabsorption begleitet ist. Hinzu kommt, daß die neuen Ringsysteme in oxydierter Form, also als Anthrachinon- und Phenanthrenchinonsysteme [vgl. z. B. die Formeln V<sup>1)</sup>] vorliegen, deren Einfluß gegenüber den Grund-



körpern auch farbvertiefend sein muß. Der scheinbare Widerspruch mit der von W. Dilthey aufgestellten Farbregele, nach der eine Erhöhung der Salzbeständigkeit mit einem hypsochromen

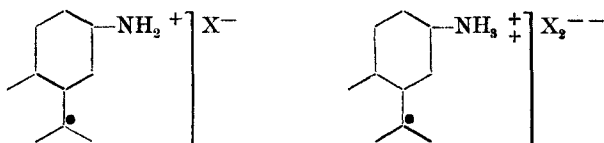
<sup>1)</sup> Man könnte natürlich noch eine ganze Reihe von Formeln mit verschiedener Lage der Lückenbindungen konstruieren.



oder Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich ist und somit sehr wahrscheinlich mit dem schwarzen Rückstand bei der Aluminiumchloridschmelze identisch ist<sup>1)</sup>.

Der Nachweis, daß hier wirklich in der Aluminiumchloridschmelze aus der Nitrogruppe eine Aminogruppe geworden ist, erfolgt auf verschiedene Weise.

1. Zunächst sei festgestellt, daß der grüne Farbstoff das einsäurige Salz vorstellt. Bei Erhöhung der Säurekonzentration schlägt die Farbe in Veil um — durch Salzbildung an der Aminogruppe wird deren auxochrome Wirkung ausgeschaltet und die Salzfarbe des auxochromfreien Grundkörpers erhalten. Es ist also innerhalb des Carbeniumsalzes noch eine zweite basische Stelle vorhanden. Diese kann aber nur durch Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe entstanden sein.



2. Durch Acetylierung. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid, welches das grüne Salz zunächst grün löst, schlägt die Farbe bei eintretender Acetylierung nach Veil um — die  $\text{NH}_2$ -Gruppe wird als Auxochrom ausgeschaltet.

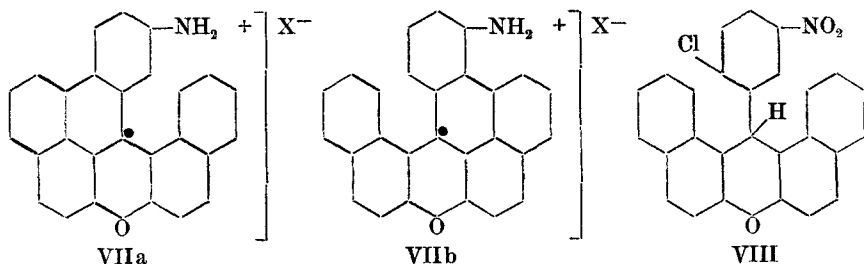
3. Derselbe Farbumschlag tritt beim Kochen des grünen Farbstoffs mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd durch Bildung der Benzal- oder Anisalverbindung ein.

4. Die Aminogruppe ist diazotierbar; das Diazoniumsalz kupplungsfähig.

Durch diese Reaktionen wird erstens erwiesen, daß eine Aminogruppe vorhanden ist, und zweitens, daß ihr auxochrome Eigenschaften zukommen. Nicht bewiesen wird hierdurch ihre Stellung. Denn wenn es auch zunächst wahrscheinlich ist, daß die Dehydrierung in p-Stellung zur Aminogruppe erfolgt und das grüne Chlorid die Formel VIIa hat, so könnte sie doch auch in der o-Stellung erfolgen, was zur Formel VIIb führen müßte.

<sup>1)</sup> Der Stoff bedarf noch näherer Untersuchung, er ist vielleicht beiderseitig dehydriert und ringgeschlossen.

Eine Entscheidung in dieser Frage wurde durch Synthese bzw. Aluminiumchloridschmelze des Xanthans (VIII) zu führen versucht, in der Annahme, daß der Ringschluß durch HCl-Abspaltung zwischen den C-Atomen 12 und 14 statthaben würde und nach Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe der grüne Farbstoff VIIa entstehen und damit seine Konstitution gesichert sein würde. Die Reaktion verlief auch durchaus nach Wunsch. HCl wurde abgespalten, denn es entstand ein im Kern chlorfreies Salz, auch war die Nitro- zur Aminogruppe reduziert worden — aber der erhaltene Farbstoff war nicht das grüne Chlorid, sondern ein etwas blaueres Chlorid, welches, da es im übrigen die Veränderungen der unter 1—4 aufgeführten Reaktionen gab, als ein Isomeres desselben angesehen werden mußte. Man würde nun den Schluß zu ziehen geneigt sein,



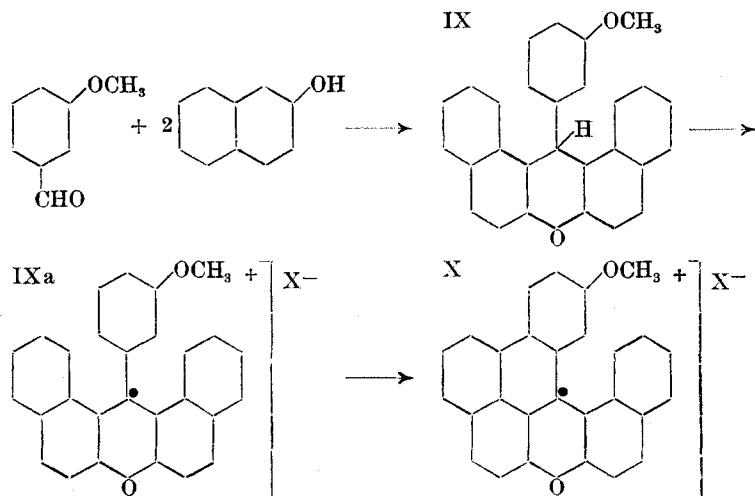
daß eben diesem blauen Salz die Formel VIIa mit der Aminogruppe in der p-Stellung zur Ringverknüpfungsstelle, dem grünen jedoch die Formel VIIb mit o-ständiger Aminogruppe zukomme. Jedoch wird dieser Schluß unsicher durch zwei Erfahrungstatsachen: 1. Durch W. Dilthey und F. Quint<sup>1)</sup> ist bekannt geworden, daß o- oder p-ständige Chlor- oder NO<sub>2</sub>-Gruppen in der AlCl<sub>3</sub>-Schmelze durch H-Atome ersetzt werden können, also ohne daß Ringschluß stattzufinden braucht. Zweitens sollten die Reaktionen (1—4), die mit der Aminogruppe vorgenommen werden können, bei ortho-ständiger Aminogruppe sterisch gehindert sein, also langsamer verlaufen. Das grüne Chlorid reagiert aber in allen Fällen rascher als das blaue, also umgekehrt wie erwartet.

Rein gefühlsmäßig beläßt man daher am besten vorläufig dem grünen Salz Formel VIIa und gibt dem blaugrünen Salz

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1575 (1936).

Formel VIIb. Zu entscheiden wird die Frage vielleicht sein, wenn der unter Belichtung, aber Erhaltung der Nitrogruppe dehydrierte Nitro-dehydrenium-Farbstoff reduziert werden kann. Die Durchführung dieses Versuchs ist auch deswegen von Wichtigkeit, um eine allerdings wenig wahrscheinliche Wanderung der Aminogruppe auszuschließen.

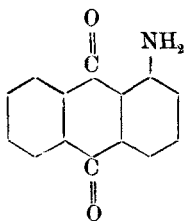
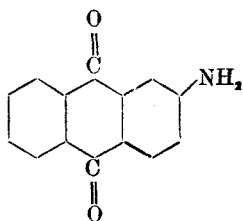
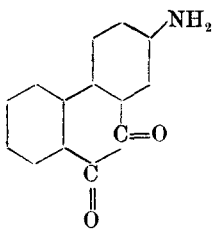
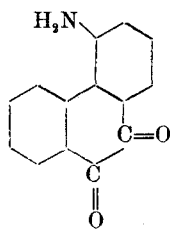
Durch die Auffindung des blaugrünen Isomeren wird die Feststellung der bathochromen Wirkung der Aminogruppe in m-Stellung gestärkt, da auch dieses blaugrüne Salz gegenüber dem Grundkörper entschieden tieferfarbig ist. Um jeden Zweifel auszuschließen — es könnte eine Eigentümlichkeit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe vorliegen —, wurde entsprechend der Formelreihe IX—X eine Methoxygruppe in der m-Stellung eingeführt



und ihre Wirkung auf die Farbe untersucht. Sie war entschieden bathochrom gegenüber dem Grundkörper. Daß es sich hier nicht um einen scheinbaren, sondern um einen echten bathochromen Effekt handelt, ergab sich aus spektrographischen Photoaufnahmen, deren Zustandekommen wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. E. Hertel verdanken, und die weiter unten ausführlich beschrieben sind.

Um die Ursache der starken Auxochromwirkung in m-Stellung zu erkennen, empfiehlt es sich, einen Blick auf die Farbe von Amino-anthrachinonen bzw. -phenanthrenchinonen zu werfen.



1-Amino-anthrachinon, rubinrote Nadeln, in Lösung rotgelb<sup>1)</sup>2-Amino-anthrachinon, rote Nadeln, in Lösung rot<sup>2)</sup>2-Amino-phenanthrenchinon, schwarz-violette Nadeln<sup>3)</sup>4-Amino-phenanthrenchinon, schwarzes Pulver mit rotem Oberflächenglanz<sup>4)</sup>

Gegenüber dem Grundkörper, der gelb bzw. gelborange ist, hat eine wesentliche Farbvertiefung stattgefunden. Da die Dehydreniumfarbstoffe, wie weiter oben schon gesagt ist, ein Phenanthrenchinon- und ein Anthrachinonskelett enthalten, ist es möglich, durch diese Analogien den bathochromen Einfluß der m-Substitution verständlicher zu machen. Dehydreniumfarbstoffe sind vom chemischen Standpunkt aus als Triarylcarbeniumsalze zu betrachten, farbchemisch jedoch kommt außer dem Heterocyclus ein neuer Chromophor hinzu. Da die Einführung einer Aminogruppe in 2,4-Stellung des Phenanthrenchinons — dies sind die entsprechenden Stellen in den Dehydreniumfarbstoffen — eine stärkere bathochrome Wirkung auszuüben scheint als in den entsprechenden Stellen des Anthrachinons, möchte man einer Formel Vb, die ein Phenanthrenchinonskelett hervortreten läßt, den Vorzug geben.

Unabhängig von dieser Überlegung könnte die Tatsache, daß 2-Amino-anthrachinon, welches die Aminogruppe in einer

<sup>1)</sup> Körner, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1790 (1882).

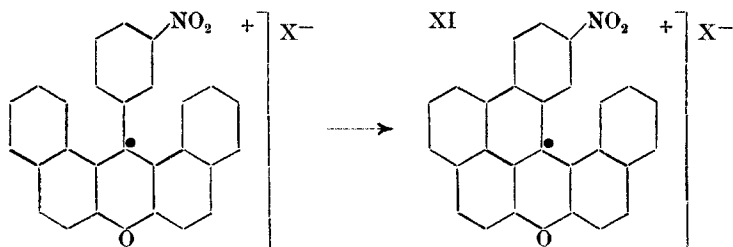
<sup>2)</sup> v. Preger, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1567 (1879).

<sup>3)</sup> A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 321, 248 (1902).

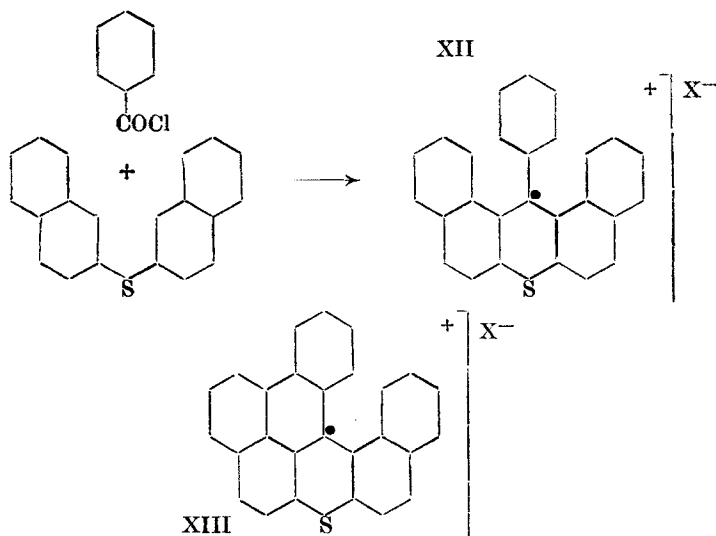
<sup>4)</sup> J. Schmidt u. O. Scheirer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 741 (1911).

mit Farbsalz VIIa vergleichbaren Stellung besitzt, tieferfarbig ist als 2-Amino-anthrachinon, bei dem die Aminogruppe in einer Formel VIIb entsprechenden Stelle steht, als Bestätigung für die gewählte Struktur für die beiden Isomeren VIIa und VIIb angesehen werden.

Um über die Wirkung eines negativierenden Auxochroms in der m-Stellung des 13-Phenylkerns Aufschluß zu erhalten, wurde durch Belichtung des 13-(m-Nitrophenyl)-dibenzoxanthoniumperchlorats Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 herbeigeführt, ohne daß wie bei der Aluminiumchloridschmelze eine Reduktion der Nitrogruppe einhergeht.

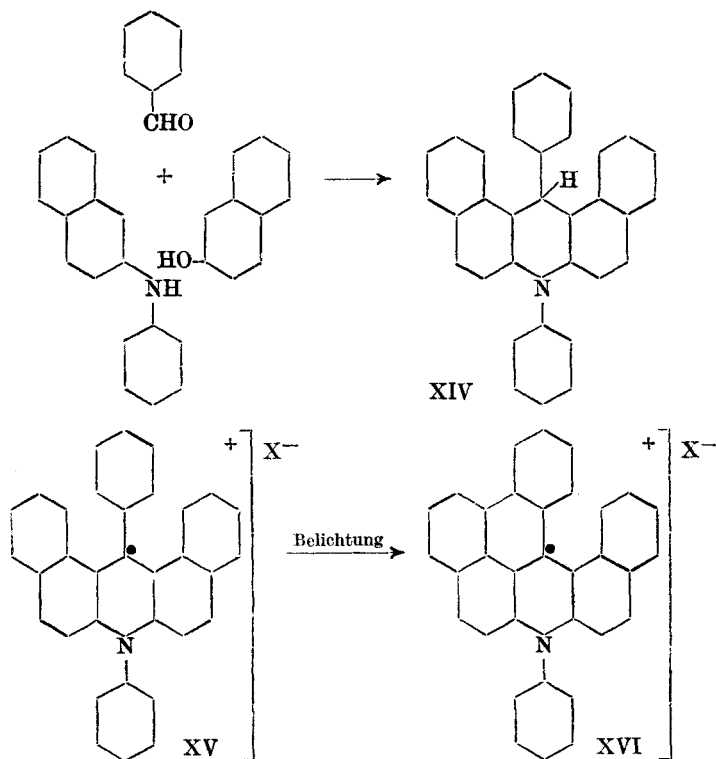


Das entstandene Farbsalz XI besitzt in Lösung violett-Farbe; wie weiter unten ausgeführt wird, liegt hier der erwartete geringe hypsochrome Effekt vor.



Es gelang die Reaktion auf verschiedene Ringisologen des *m*-Aryl-dibenzoxanthans zu übertragen. Unter Abweichung vom üblichen Reaktionsschema konnte nach Formelreihe XII—XIII ein *m*-Phenyl-dibenzo-thio-xantheniumsalz synthetisiert werden, das durch Belichtung in den Dehydreniumfarbstoff XIII übergeht. Außer einem bathochromen Effekt — das Salz XIII ist blau — ist eine Eigenschaftsveränderung gegenüber dem O-Isologen bei allen diesen Verbindungen kaum festzustellen.

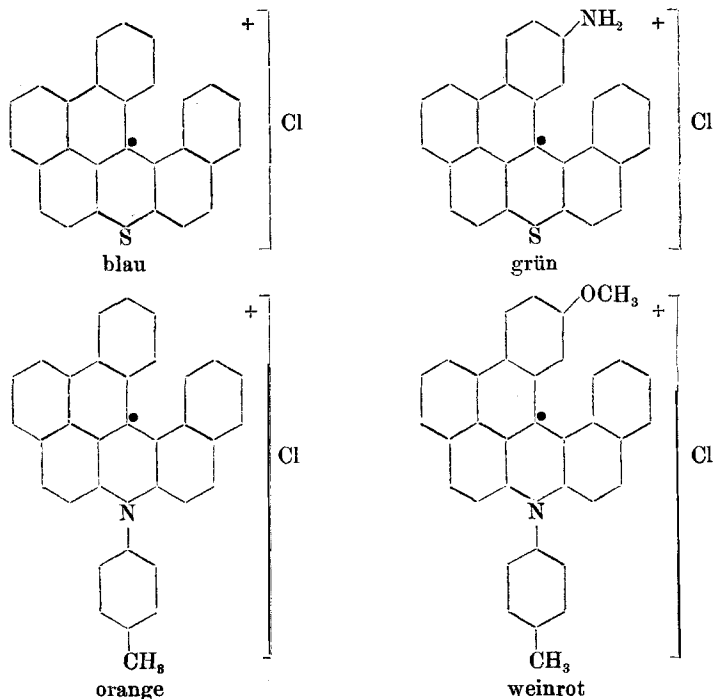
Der Ersatz des Sauerstoffs im Pyranring durch N—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, also der Übergang in die Reihe der Acrideniumfarbstoffe, gelang nach dem Reaktionsschema XIV—XVI.



Neben einem stark hypsochromen Effekt hat der Stickstoffringschluß eine wesentliche Steigerung der Basizität des Farbsalzes XV gegenüber dem Sauerstoffisologen zur Folge. Belichtung bewirkt auch bei ihm Dehydrierung. Der entstehende

Farbstoff XVI besitzt in Lösung bei Durchsicht eine schwach veilrote Farbe, die in der Aufsicht von einer sehr starken gelbgrünen Fluoreszenz überdeckt wird.

Sowohl in der Schwefel- als auch in der Stickstoffreihe zeigt sich die bathochrome Wirkung eines in m-Stellung des 13-Phenylkerns eingeführten Auxochroms. Bei den folgenden Salzpaaren sind die Farben in wäßriger Lösung verglichen.



Über die Wirkung eines positivierenden Auxochroms in p-Stellung, die als hypsochrom anzunehmen ist, soll in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

#### Absorptionsspektren von Dehydreniumfarbstoffen<sup>1)</sup>

Technische Durchführung der Messungen. Zur Messung wurden Lösungen der Farbsalze in Essigsäure-

<sup>1)</sup> Für die Anleitung zur Durchführung und der Beurteilung der optischen Messungen sind wir Herrn Prof. Dr. E. Hertel, Danzig, zu Dank verpflichtet.

anhydrid und, soweit die Chloride vorlagen, in Wasser angewandt. Da bei nur einer Konzentration zur Ausmessung des ganzen Spektrums und zur Erfassung des Maximums der Absorption eine Reduktion der Schichtdicken auf 0,1 cm nötig gewesen wäre, wurde immer mit zwei Lösungen, mit einer 0,00025-normalen und einer auf das 10-fache verdünnten Lösung gearbeitet. Diese Arbeitsweise war statthaft, da sich die Spektren der 1 cm dicken der verdünnten und der 10 cm dicken der konz. Lösung deckten, die Lichtabsorption der Lösungen also dem Beerschen Gesetz folgte. Die durch ein Strichgitter erzeugten Spektren wurden schließlich auf gut durchsensibilisierten Platten photographiert.

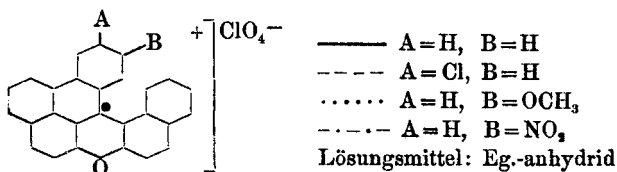
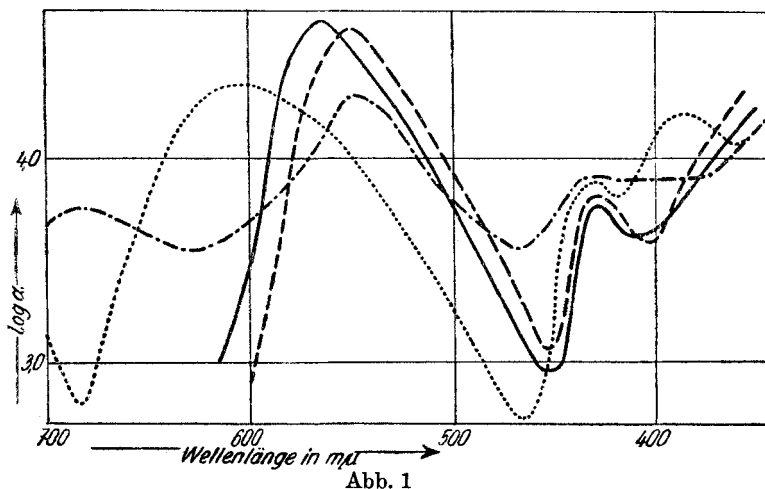
Allgemeiner Charakter der Absorption. Die Absorption der Dehydreniumfarbstoffe besteht im sichtbaren Gebiet aus mehreren, in ihrer Intensität sehr unterschiedlichen Banden. Meistens sind es zwei Banden. Die Farbsalze der *ms*-Aryl-dibenzoxantheniumsalze, also der Ausgangsstoffe, zeigen einen wesentlich einfacheren Verlauf der Absorptionskurve, die nur ein Maximum im Sichtbaren hat.

Einfluß der Auxochrome auf die Absorption (Abb. 1). In der *m*-Stellung des *ms*-Phenylkerns stehende positivierende Auxochrome ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ) verschieben die starke Absorptionsbande nach längeren Wellen, rufen also eine bathochromen Effekt hervor. An der Lage der schwachen Bande ändern sie hingegen nichts. Darüber hinaus macht sich aber auch eine Verbreiterung der Banden bemerkbar.

Die Wirkung eines negativierenden Auxochroms ( $\text{NO}_2$ ) in *m*-Stellung des meso-Phenylkerns ist schwach hypsochrom, da die starke Bande um ein Geringes nach kürzeren Wellen verschoben wird, während die schwache Bande fast an derselben Stelle bleibt. Das im Rot bei etwa  $690 \text{ m}\mu$  auftretende Band beruht, wie sich nachträglich herausstellte, auf einer geringen Beimengung des grünen Aminofarbstoffs, der sich unter dem Einfluß der Bestrahlung durch Reduktion dennoch gebildet hatte. Seine Gegenwart konnte durch Dr. Horst Stephan nachgewiesen werden.

Ein in der *p*-Stellung des *ms*-Phenylkerns befindliches Cl-Atom hat nur sehr geringe Wirkung. Bei sonst vollkommen

gleichem Charakter der Absorption ist eine nur geringe Verschiebung der starken Bande nach kürzeren Wellen eingetreten.



Absorption der Ringsisologen (Abb. 2). Beim Ersatz des Sauerstoffs des Pyranrings durch Schwefel wurde ein blauer Farbstoff erhalten. Die Absorptionskurve zeigt, daß es sich hier um einen echten bathochromen Effekt handelt. Beide Banden sind um einen gleichen Betrag nach längeren Wellen verschoben. Ringschluß durch N-R hat neben einer stark hypochromen Wirkung eine Änderung des Absorptionscharakters zur Folge. Die Kurve verläuft bedeutend steiler und zeigt an einem Ast einen treppenförmigen Abfall, der auf eine Ineinanderschichtung mehrerer Banden schließen läßt.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption (Abb. 3). Die Lösung der Chloride der Dehydreniumfarbstoffe zeigt in Wasser ganz allgemein eine tiefere Farbe als die ihrer Perchlorate in Essigsäureanhydrid. In einem Fall, nämlich beim Dehydro-*ms*-phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorat

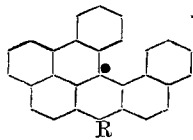
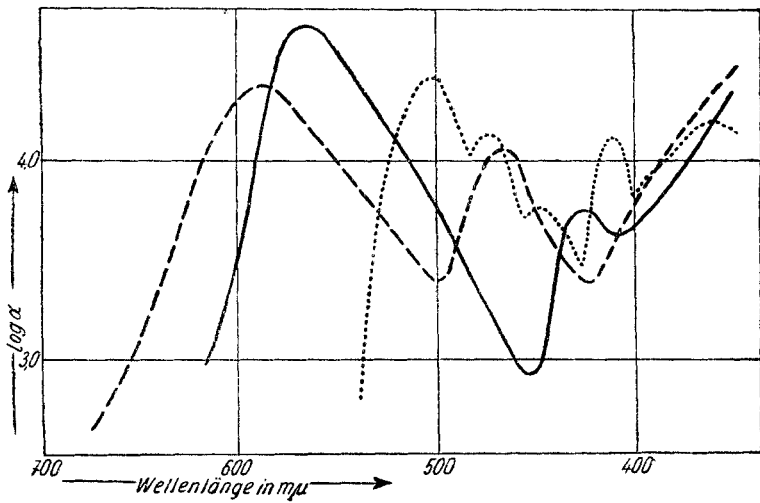


Abb. 2  
 $+ ]ClO_4^-$   
 ——— R = O  
 - - - - R = S  
 ····· R = N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 Lösungsmittel: Eg.-anhydrid

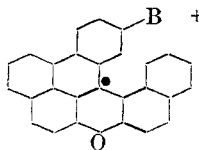
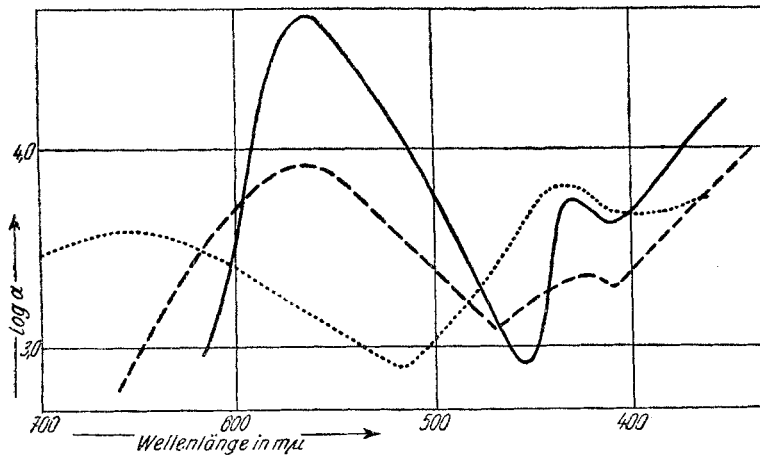


Abb. 3  
 $+ ]Cl^-$   
 - - - - B = H  
 ····· B = NH<sub>2</sub>  
 Lösungsmittel: Wasser  
 ——— B = H  
 aber Perchlorat in Eg.-anhydrid gelöst

und -chlorid wurden beide Spektren vermessen. Hierbei zeigte sich, daß eine Verschiebung der Maxima nicht stattfindet, sondern in Wasser die Absorptionskurve flacher ist und der Abfall der Kurve nach längeren Wellen hin weniger steil ist, so daß in größeren Schichtdicken die Absorption weiter ins Rot hineinreicht.

Absorptionsspektren von *ms*-Aryl-dibenzoxanthenium-salzen (Abb. 4). Bei der Aufnahme von Spektren der

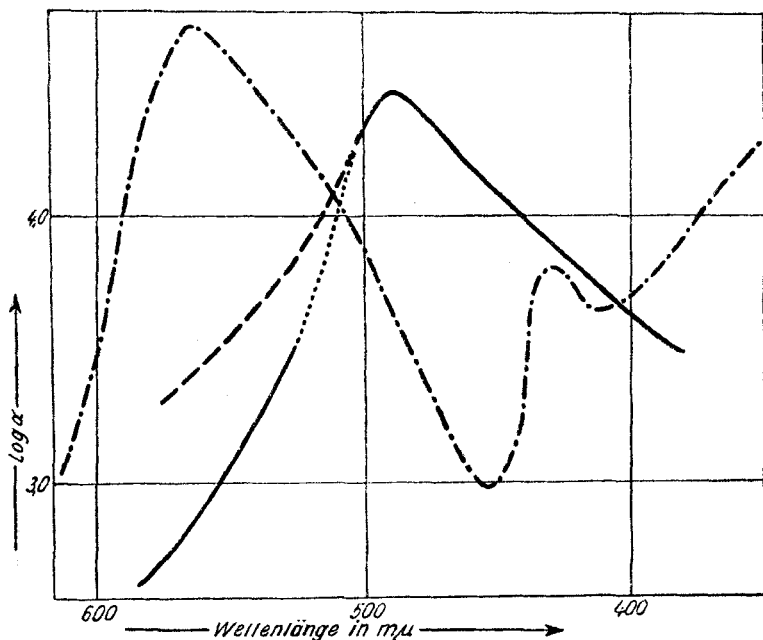


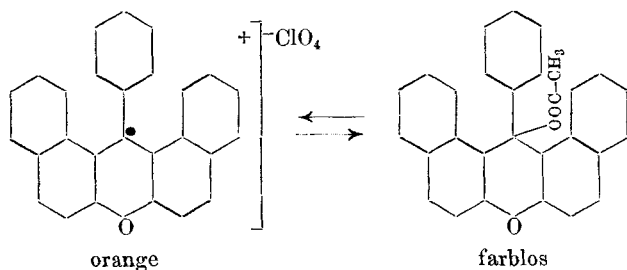
Abb. 4. 9-Phenyl-dibenzoxantheniumperchlorat (Formel I, S. 49)

- gemessene Werte
  - - - gemessene, aber durch Belichtung verschobene Werte
  - ..... wahrscheinlicher Kurvenverlauf bei Ausschluß des Belichtungs-
  - · - · - Dehydro-9-phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorat [effekts
- (Formel II, S. 49)

*ms*-Aryl-dibenzoxantheniumsalze traten Schwierigkeiten auf. Beim Verdünnen der 0,0005*n*-Lösung der Salze in Essigsäureanhydrid oder in Essigsäure trat, wahrscheinlich infolge Esterbildung am Kohlenstoff-Chromophor, entsprechend untenstehender Formulierung, Ausbleichung der Lösung ein. Durch



einen Tropfen 70%iger Perchlorsäure auf 50 ccm der Lösung konnte der Vorgang jedoch rückgängig gemacht werden.



Die spektrale Vermessung einer solchen Lösung zeigte aber, daß die auf das 10-fache verdünnte Lösung farbstärker war, als der Verdünnung entsprochen hätte. Zunächst wurde natürlich angenommen, daß hier ein Verdünnungseffekt vorliege, derart, daß die Dissoziation mit der Verdünnung zunehme. Eine genauere Untersuchung des Phänomens bestätigte diese Ansicht aber nicht. Vielmehr erfolgt während der Aufnahme, die 20—30 Minuten dauert und während der die Lösung von einer starken Lichtquelle bestrahlt wird, eine Umsetzung des *ms*-Aryl-dibenzoxantheniumsalzes zum Dehydreniumfarbstoff. Da dieser aber stärker und bei anderen Wellenlängen absorbiert, ist die scheinbare Zunahme der Farbintensität erklärlich. Bei der konz. Lösung tritt dieser Belichtungseffekt infolge der starken Absorption nicht in Erscheinung.

Diese Auffassung wurde durch einen Versuch, bei dem mehrere Spektren von Lösungen aufgenommen wurden, die 0, 5, 10 usw. Minuten im Balygefäß belichtet worden waren, bewiesen. Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen der Aufnahme merkliche Umsetzung stattfindet, denn die Absorptionskurven nehmen von Aufnahme zu Aufnahme mehr die Gestalt der Kurve des Dehydreniumfarbstoffs an.

Der I. G.-Farbenindustrie A.-G. Frankfurt (Main) Höchst, insbesondere den Herren Dr. Kränzlein, Dr. Pfaffendorf und Dr. Eckert sagen wir für ihre wertvolle Hilfe bei der Bearbeitung dieser neuen Farbstoffklasse unseren verbindlichsten Dank.

### Versuchsergebnisse

Bei der Synthese von meso-Phenyl-dibenzoxanthanen wird meist von Benzaldehyden ausgegangen, die sich in Eisessig oder Alkohol unter der katalytischen Wirkung starker Säuren glatt mit 2 Mol  $\beta$ -Naphthol kondensieren lassen, wobei zugleich in sekundärer Reaktion durch Wasseraustritt zwischen den OH-Gruppen des Naphthols der Pyranring geschlossen wird. In ebenso glatter und einfacher Weise reagiert Benzalchlorid, jedoch ohne Zugabe von Säure, wie folgender Versuch zeigt.

#### m-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthan aus Benzalchlorid und $\beta$ -Naphthol

Eine Mischung von 8 g Benzalchlorid und 15 g  $\beta$ -Naphthol wird auf dem Wasserbad unter Umrühren erwärmt, wobei HCl-Gas entweicht und die Masse gegen Ende der Reaktion erstarrt. Ausbeute 18,0 g = 97% d. Th. Ein Mischschmelzpunkt mit m-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthan 190°, das aus Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol erhalten worden war, zeigt keine Depression.

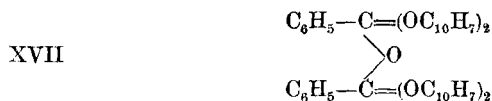
Man kann die Kondensation auch durch 1-stündiges Kochen in äthyl-alkoholischer Lösung vornehmen.

Bei einer Übertragung dieser Reaktion auf Benzotrichlorid müßten Xantheniumsalze erhalten werden. Es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß die Reaktion in anderer Richtung verläuft. Nicht das  $\alpha$ -ständige H-Atom des  $\beta$ -Naphthols tritt mit einem Chloratom des Benzotrichlorids aus, wie beim Benzalchlorid, sondern die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen erweisen sich in diesem Fall, wie der folgende Versuch wahrscheinlich macht, als reaktionsfähiger.

O. Doebner<sup>1)</sup> ließ Benzotrichlorid auf  $\beta$ -Naphthol (1:2) ohne Lösungsmittel unter Erhitzen auf dem Wasserbad aufeinander einwirken. Er erhielt einen farblosen Körper, der über 350° schmelzen soll, in Alkohol und in Benzol fast unlöslich ist und mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie gibt, vielmehr von ihr in Benzoesäure und  $\beta$ -Naphthol zerlegt wird. Doebner faßt ihn auf Grund seiner Analysen und

<sup>1)</sup> O. Doebner, Liebigs Ann. Chem. 257, 59 (1890).

dieser Eigenschaften als das Anhydrid eines Orthobenzoesäure- $\beta$ -naphthylesters auf (Formel XVII).

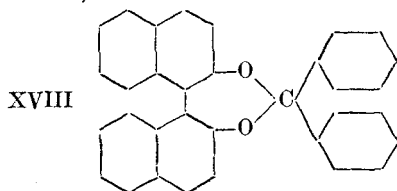


Die Wiederholung des Doebnerschen Versuchs ergab einen Körper mit den beschriebenen Eigenschaften. Eine Differenz in den Schmelzpunkten — gefunden  $335^\circ$  — liegt darin begründet, daß der Doebnersche Wert geschätzt ist.

38,21 mg Subst.: 118,38 mg  $\text{CO}_2$ , 17,58 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1174 g Subst.: 15,214 g Phenanthren,  $d = 0,117^\circ$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_5$	Ber. C 84,57	H 5,00	M 766
	Gef. „ 84,49	„ 5,15	„ 792

Eine gewisse Bestätigung für die Doebnersche Formulierung kann man in folgendem Versuch sehen, in dem aus Dinaphthol und Benzphenon-dichlorid sich zweifellos ein Ketonacetal, das Benzophenon- $\alpha, \alpha'$ -di-naphthol- $\beta, \beta'$ -acetal, bildet (Formel XVIII).



2,8 g Dinaphthol und 2,4 g Benzophenondichlorid wurden in Mischung in einem offenen Kolben im Ölbad auf  $130^\circ$  erhitzt, wobei  $\text{HCl}$ -Gasentwicklung eintrat. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf  $145-150^\circ$  läßt man erkalten. Das erstarrte harzähnliche Reaktionsprodukt wird in Aceton aufgenommen, aus dem sich innerhalb eines Tages schwach gelbe Krystalle ausscheiden. Erhalten 2,2 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol Schmp.  $238^\circ$ .

Die Substanz ist unlöslich in starker Natronlauge, in Alkohol und in Ligroin. Sie löst sich in Toluol, schwerer in Benzol. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie keine Halochromie.

4,932 mg Subst.: 15,930 mg  $\text{CO}_2$ , 2,220 mg  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>. — 91,0, 200,3 mg Subst.: 25,58 g Benzol,  $d = 0,427^\circ$ ,  $0,930^\circ$ .

<sup>1)</sup> Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

$C_{33}H_{22}O_2$	Ber. C 87,96	H 4,97	M 450
	Gef. „ 88,08	„ 5,04	„ 425, 430

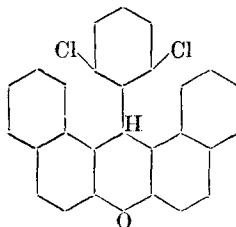
Auch in Gegenwart von  $AlCl_3$  verläuft die Reaktion in derselben Richtung. Es liegt hier ein äußerst beständiger Siebenring vor.

### Kondensation von Benzotrichlorid und $\beta$ -Naphthol in Äthanol

4 g Benzotrichlorid und 8 g  $\beta$ -Naphthol werden in 75 ccm Äthylalkohol gelöst und die Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der noch warmen Lösung fällt ein farbloser, krystalliner Körper aus, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $189^\circ$  schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt mit m-Phenyl-dibenzoxanthan zeigt keine Depression. Das Benzotrichlorid muß also durch den Alkohol zum Benzalchlorid reduziert worden sein, das dann seinerseits mit  $\beta$ -Naphthol in Reaktion trat.

Bei der Frage, welche Stellen des  $\beta$ -Naphthols bei der Kondensation mit Benzaldehyden oder Benzalchlorid in Reaktion treten, brauchen wir nur auf die  $\alpha$ - und die  $\beta'$ -Stellung des die OH-Gruppe tragenden Benzolkerns des  $\beta$ -Naphthols einen Verdacht zu hegen, da andere Stellen, wegen des in sekundärer Reaktion sich bildenden Pyranrings, von vornherein ausscheiden. Einen Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, daß der Eingriff in  $\alpha$ -Stellung erfolgt, kann der negative Verlauf der Versuche geben, die darauf abzielten, Benzalchlorid mit 2-Oxy-1-Naphthoesäure oder 1-Brom-2-Naphthol zu kondensieren.

### 9-(2,6-Dichlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan



3 g 2,6-Dichlorbenzaldehyd und 4,9 g  $\beta$ -Naphthol (Molv. 1:2) werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 10 ccm einer 30%igen Lösung von HBr in Eisessig versetzt. Nach

2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad hat sich ein farbloser, krystalliner Körper abgeschieden. Die Kondensation verläuft innerhalb von 24 Stunden auch bei Zimmertemperatur. Man kann unter sonst gleichen Bedingungen die Kondensation auch durch Sättigen der Lösung mit HCl-Gas herbeiführen.

Erhalten: 6,5 g, 88<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d.Th. Der Körper ist unlöslich in verd. NaOH und in Alkohol. Er löst sich in Benzol, in Ligroin und schwerer in Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst erst in der Hitze gelb mit grüner Fluorescenz. Sein Schmelzpunkt liegt nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 264<sup>0</sup> bis 265<sup>0</sup>.

105,9 mg Subst.: 295,5 mg CO<sub>2</sub>, 34,8 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 0,1073 g Subst.: 0,2980 g CO<sub>2</sub>, 0,0371 g H<sub>2</sub>O. — 121,2 mg Subst.: 81,6 mg AgCl.

C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> OCl <sub>2</sub>	Ber. C 75,88	H 3,8	Cl 16,6
	Gef. „ 76,1, 75,7	„ 3,7, 3,9	„ 16,6

#### Salze des 9-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthanols (Formel IV)

Chlorid (Formel IV). (Oxydation des Methankörpers.) 4 g des Methankörpers werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 1,2 g (0,5 Mol Überschuß) Braunstein versetzt. Leitet man nun in die siedende Lösung HCl-Gas ein, so färbt sich die Lösung rot und nach einigen Minuten beginnt sich das Oxydationsprodukt in Form seines gut krystallisierenden Chlorids abzuscheiden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Chlorid bildet gut ausgebildete rote prismatische Krystalle, die sich in Aceton, in Alkohol, in Eisessig und in Wasser mit roter Farbe lösen. Die wäßrige Lösung zeigt auch beim Erhitzen auf die Siedetemperatur keine Veränderung.

Perchlorat (Formel IV): Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat als amorpher, roter Niederschlag aus. Bei vorsichtiger Zugabe der Säure gelingt es jedoch, das Salz sofort in krystalliner Form, nämlich als feine, rote Nadelchen zu erhalten. Das Salz wird aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert. Um ein Produkt zu erhalten, das richtige

<sup>1)</sup> C-H-Bestimmung: cand. chem. K. Hess.

Analysenwerte gibt, muß man die Mutterlauge sehr langsam erkalten lassen. Es kommt so in roten Stäbchen heraus, die bei 293—295° u. Zers. schmelzen. Die Halochromie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. ist gelb mit grüner Fluoreszenz.

0,14475 g Subst.: 0,3264 g CO<sub>2</sub>, 0,0385 g H<sub>2</sub>O. — 105,8 mg Subst.: 86,8 mg AgCl.

C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	Ber.	C 61,7	H 2,9	Cl 20,2
	Gef.	„ 61,5	„ 3,0	„ 20,3

Farbreaktion der Salze mit Alkali. Die Lösung der Salze des 9(2,6-Dichlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenols in Pyridin färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen verd. NaOH oder methylalkoholischem Kali tiefgrün. Mit Ammoniak oder mit Aminen in Pyridin tritt diese Farbreaktion nicht ein.

Nitrierung von m-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthan

2 g des Pyrandervivats werden in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) aufgeschlämmt und die Mischung unter öfterem Aufrühren auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nitrose Gase entweichen und die Lösung sich rot färbt. Nachdem der Körper nach etwa 2 Stunden in Lösung gegangen ist, wird die erkaltete Lösung mit Äther überschichtet und mäßig stark turbiniert. Es fällt ein roter krystalliner Körper, das Nitrat des nitrierten Produktes, aus. Erhalten 1,2 g.

Durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Perchlorsäure gewinnt man ein Perchlorat, das sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Stoffe zerlegen läßt.

1. Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 308—312°. Lösen sich in Eisessig mit orange-gelber Farbe.

10,691 mg Subst.: 0,420 ccm N<sub>2</sub> (13°, 750 mm).

C <sub>27</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Ber.	N 4,55	Gef.	N 4,68
---	------	--------	------	--------

2. Gelbe Blättchen vom Schmp. 275—280°. Lösen sich in Eisessig mit gelber Farbe.

11,641 mg Subst.: 0,613 ccm N<sub>2</sub> (13°, 757).

C <sub>27</sub> H <sub>12</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	Ber.	N 6,36	Gef.	N 6,26
--	------	--------	------	--------

Die Salze lösen sich in Pyridin mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Natriummethylat schlägt die Farbe in Rot um.

Die Stellung der Nitrogruppen ist ungewiß. Man geht aber wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß sie an die

Naphthalinkerne herangetreten sind. O. Dischendorfer<sup>1)</sup> erhielt bei der Nitrierung des Grundkörpers ebenfalls di- und trinitrierte Produkte, bei denen er bezüglich der Stellung der Nitrogruppen dieselbe Annahme machte. Die nähere Untersuchung dieser Stoffe steht noch aus.

### 2,6-Dichlorbenzoesäurechlorid

50 g Dichlorbenzaldehyd werden einem Rundkolben auf dem Wasserbad zum Schmelzen gebracht und in die Schmelze ein mäßig starker Strom von Chlorgas eingeleitet, während die Reaktionsmischung von einer 700 Watt Nitraphotlampe bestrahlt wird. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung, so daß ein weiteres Erhitzen unnötig ist. Das Säurechlorid wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 126—128° bei 18 mm. Erhalten 38 g = 58% d. Th. Von Cohen und Briggs<sup>2)</sup> ist ein Siedepunkt von 142—143°/21 mm angegeben. Zur Klärung wurde das Amid der Säure dargestellt, für das ein Schmelzpunkt von 198° gefunden wurde, während er von S. Reich<sup>3)</sup> mit 202° angegeben ist. Eine Analyse des Amids ergab:

47,64 mg Subst.: 76,86 mg CO<sub>2</sub>, 12,38 mg H<sub>2</sub>O. — 8,33 mg Subst.: 0,530 ccm N (22°, 743 mm).

C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OCl <sub>2</sub> N	Ber. C 44,2	H 2,6	N 7,37
	Gef. „ 44,0	„ 2,9	„ 7,47

Trotz den Differenzen darf wohl angenommen werden, daß hier das gewünschte Chlorid vorliegt<sup>4)</sup>, zumal man auch auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation des Aldehyds, zur Säure und nachfolgende Behandlung dieser Säure mit Thionylchlorid zum selben Produkt kam.

Die Darstellung aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd durch Chlorierung wurde von Cand. chem. Helmut Wetzler wiederholt. Die Hauptfraktion seines Produktes ging bei 123—125° bei 13,5 mm über.

<sup>1)</sup> O. Dischendorfer, Mh. Chem. 50, 16 (1929).

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. London 83, 1214 (1903).

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 21, 223 (1917).

<sup>4)</sup> Eine noch eingehendere Untersuchung ist beabsichtigt.

## 2,6-Dichlorbenzaldehyd + Thionaphthol

3 g Aldehyd und 5,5 g  $\beta$ -Thionaphthol wurden unter Erhitzen in Eisessig gelöst und mit 10 ccm 20%iger HBr in Eisessig versetzt. Nach einigen Minuten begann sich ein farbloses Öl abzuscheiden, das 24 Stunden später erstarrt war, während aus der erkalteten Lösung ebenfalls Kondensationsprodukt in krystalliner Form ausgefallen war. Ausbeute 7,2 g. Aus Ligroin wird die Substanz bei 94—95° glasig, bräunt sich erst über 200°. Die Substanz gibt mit konz. Schwefelsäure nach einigen Minuten eine rote Farbe, die aber nur wenige Stunden beständig ist.

59,01 mg Subst.: 147,57 mg CO<sub>2</sub>, 21,20 mg H<sub>2</sub>O. — 134,2 mg Subst.: 133,4 mg BaSO<sub>4</sub>. — 10,12 mg Subst. gaben in 188,0 mg Campher eine Depression von 4,4°.

C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ber.	C 67,9	H 3,8	S 13,4	M 477
	Gef.	„ 68,1	„ 4,0	„ 13,6	„ 489

Formeln seien nicht diskutiert.

2,6-Dichlor-5-nitro-benzaldehyd +  $\beta$ -Naphthol

In eine Lösung von 8 g Aldehyd und 10,6 g  $\beta$ -Naphthol in 100 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur 2 Minuten lang ein mäßig starker Strom von HCl-Gas eingeleitet. Nach 12 Stunden hat sich das gelbe Kondensationsprodukt (12 g) in krystalliner Form ausgeschieden. Schmp. 246—247° u. Zers. aus Eisessig ungelöst. In konz. Schwefelsäure färbt er sich in ganz kurzer Zeit rot.

Die Analysen stimmen aber nicht auf das gewünschte Produkt, sondern auf einen Körper, indem bei sonst gleicher Konstitution ein Cl-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist.

45,40 mg Subst.: 119,2 mg CO<sub>2</sub>, 13,40 mg H<sub>2</sub>O. — 4,525 mg Subst.: 11,880 mg CO<sub>2</sub>, 1,640 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 8,394 mg Subst.: 0,223 ccm N (19°, 760 mm). — 153,4 mg Subst.: 47,9 mg AgCl.

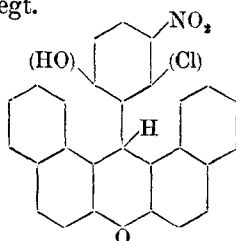
C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> NCl	Ber.	C 71,47	H 3,54	N 3,1	Cl 7,8
	Gef.	„ 71,61, 71,60	„ 3,30, 4,07	„ 3,1	„ 7,7

Auf Grund dieser Analysen und der später beschriebenen Acetylierung darf man annehmen, daß bei der Kondensation ein Chloratom, welches ist ungewiß, durch eine OH-Gruppe

<sup>1)</sup> Analyse Dr. Schoeller, Berlin.



ersetzt worden ist, also ein 9-(x-Oxy-x-chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthan vorliegt.



Die Substanz vermag mit 1 Mol Pyridin zu krystallisieren. Sie kommt aus Pyridin in schönen, schwachgelben Prismen heraus, die bei 160—180° bei gewöhnlichem Druck, und unter 140° i. V. ihr Pyridin verlieren.

7,293 mg Subst.: 0,332 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{32}H_{21}O_4N_2Cl$  Ber. N 5,26 Gef. N 5,36

554,8 mg Subst. nahmen beim Trocknen i. V. bei 140° 85,0 mg ab.

Ber. Pyridin 14,8 Gef. Pyridin 15,2

Vergeblich wurde versucht, das Carbinol oder ein Salz aus dem Körper herzustellen.

Acetylderivat. Der Xanthankörper, Schmp. 240°, wird in heißem Essigsäure-anhydrid mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbt sich rot, verblaßt aber nach einigen Minuten wieder, wobei sich das Acetylierungsprodukt in prächtigen, farblosen Blättchen und nahezu quantitativer Ausbeute abscheidet. Der Schmelzpunkt der Substanz, die sich mit konz. Schwefelsäure im Verlauf einiger Minuten rot färbt, liegt bei 318—320° (u. Zers.).

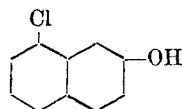
Löslich in: Xylol und Toluol. Unlöslich in: Eisessig, verd. Natronlauge und Alkohol.

47,88 mg Subst.: 122,86 mg CO<sub>2</sub>, 15,90 mg H<sub>2</sub>O. — 8,134 mg Subst.: 0,210 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{29}H_{18}O_3NCl$  Ber. C 70,2 H 3,65 N 2,8  
Gef. „ 70,0 „ 3,72 „ 3,0

Diese Stoffe werden noch weiter untersucht.

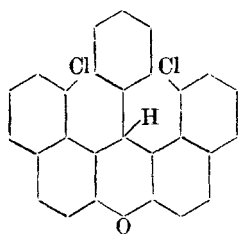
Darstellung von 2-Oxy-8-chlor-naphthalin aus 2-Oxy-8-amino-naphthalin



Eine Aufschlammung von 50 g 2-Oxy-8-amino-naphthalin

in 600 ccm rauchender Salzsäure wird unter Kühlung (Eis-Kochsalzgemisch) innerhalb 2—3 Stunden mit einer Lösung von 21 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser diazotiert. Hierauf läßt man die Diazolösung langsam in eine Kupferchlorürlösung einfließen, die man nach H. Meyer<sup>1)</sup> aus 25 g Kupfersulfat, 13 g Kupfer, 12 g Natriumchlorid und 50 ccm Wasser hergestellt hat, wobei sich unter Aufschäumen ein schwarzes, bald verharzendes Öl abscheidet. Bei der nun anschließenden Wasserdampfdestillation mit überhitztem Dampf von 200—230° geht das Chlornaphthol langsam in reiner Form über. Verfilzte farblose Nadelchen vom Schmp. 101°, die alle Eigenschaften des in der Literatur beschriebenen Produktes<sup>2)</sup> besitzen, welches aus der Croceinsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhalten wurde.

Kondensation von 2-Oxy-8-chlor-naphthalin mit Benzaldehyd



2 g 2-Oxy-8-chlor-naphthalin und 1 g Benzaldehyd werden in einem verschlossenen Fläschchen mit 7 ccm einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt, wobei dunkle Rotfärbung auftritt. Im Verlauf 1 Stunde beginnen farblose Nadelchen auszufallen, die sich rasch vermehren, so daß die Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Nach 24 Stunden wird auf einer Sinternutsche abgesaugt und mehrmals mit Eisessig gewaschen. Der Körper ist analysenrein, da einmaliges Umlösen aus Aceton den Schmelzpunkt nur unwesentlich verändert. Er liegt bei 213—214,5°. Ausbeute 1,8 g. Farblose Nadeln, die, in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, sich beim Erwärmen mit braunroter Farbe ohne Fluorescenz lösen. Sie lösen sich leicht in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol; in Natronlauge lösen sie sich nicht.

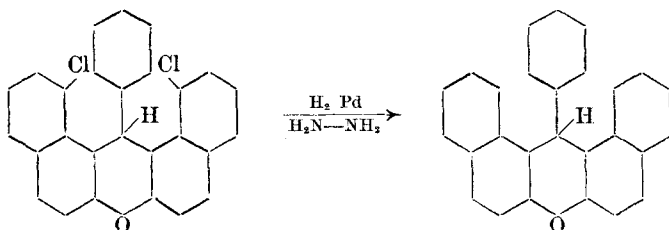
<sup>1)</sup> H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 6. A. S. 649.

<sup>2)</sup> Ad. Claus u. O. Volz, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 3154 (1885).

0,0911 g Subst.: 0,2540 g CO<sub>2</sub>, 0,0314 g H<sub>2</sub>O. — 0,1416 g Subst.:  
0,0966 g AgCl.

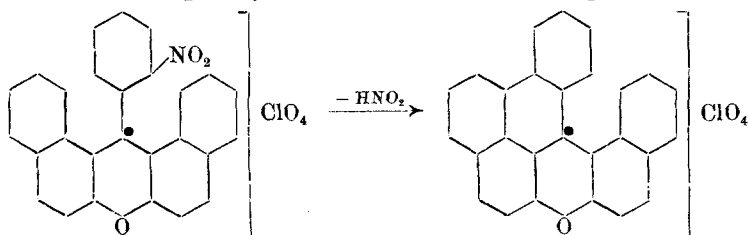
C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> OCl <sub>2</sub>	Ber. C 75,87	H 3,78	Cl 16,6
	Gef. „ 76,0	„ 3,86	„ 16,8

Dechlorierung des ms-Phenyl-dichlor-dibenzo-xanthans nach der Methode von Busch<sup>1)</sup>



Zu einer siedenden Lösung von 0,3 g obigen Dichlor-methans in 100 ccm Alkohol fügt man 3 g 1<sup>o</sup>-%igen Paladium-Bariumsulfatkatalysator, 3 ccm Hydrazinhydrat (Handelsprodukt) und 10 ccm 10<sup>o</sup>-%ige Kalilauge. Nachdem man etwa 15 Minuten lang gekocht hat, filtriert man vom Katalysator ab, und bringt das noch heiße Filtrat durch Anspritzen mit Wasser zur Kry-stallisation. Es fallen farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 189—190<sup>o</sup>, die einem ms-Phenyl-dibenzo-xanthan, welches nach der üblichen Methode synthetisiert wurde, keine Depression gaben. Ausbeute 0,2 g.

Dehydrierung des  
ms-o-Nitro-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats



Die in üblicher Weise durchgeführte Sonnenbestrahlung des oben angeführten Salzes<sup>2)</sup> ergab violette verfilzte Nadelchen

<sup>1)</sup> M. Busch, Chemiker-Ztg. 44, 751 (1920).

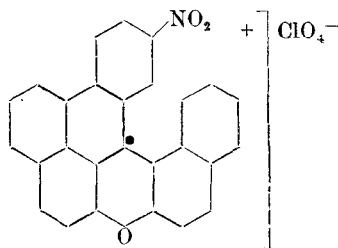
<sup>2)</sup> O. Dischendorfer, Mh. Chem. 48, 550 (1927). Die Lichtempfindlichkeit des Methans wurde schon von O. Dischendorfer beobachtet.

mit bronzenem Oberflächenglanz, die in allem mit den aus Ms-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorat gewonnenen übereinstimmen. Wie die Analyse zeigt, ist entgegen aller Erwartung die Nitrogruppe abgespalten worden. Aus 0,5 g wurden 0,35 g Dehydrokörper erhalten.

0,05702 g Subst.: 0,1487 g CO<sub>2</sub>, 0,01538 g H<sub>2</sub>O. — 0,07045 g Subst.: 0,02098 g AgCl.

C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Cl	Ber. C 71,2	H 3,3	Cl 7,80
	Gef. „ 71,1	„ 3,0	„ 7,4

Dehydro-9-(3-nitrophenyl)-  
1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat



0,5 g des nach O. Dischendorfer<sup>1)</sup> dargestellten 9(3-Nitrophenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorats werden in 100 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit einer 700-Watt-Nitraphotlampe aus einer Entfernung von 20 cm ohne Reflektor bestrahlt. Nach etwa 2 Stunden wird der gebildete mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit heißem Eisessig und mit Äther gewaschen. Die Mutterlauge wird nach jedesmaligem Entfernen des Niederschlags weiteren Bestrahlungen unterworfen, bis sich kein Reaktionsprodukt mehr ausscheidet. Bei intensiver Bestrahlung mit Sonnenlicht verläuft die Dehydrierung wesentlich rascher.

Man erhält 0,25—0,3 g eines blauschwarzen Pulvers, das in heißem Eisessig nur sehr schwer löslich ist, während es in heißes Essigsäure-anhydrid mit violetter Farbe und roter Fluorescenz in Lösung geht. Die Substanz ist nicht kristallin und besitzt keinen Schmelzpunkt.

86,2 mg Subst. verbrauchten 1,70 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

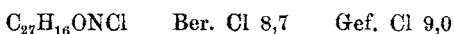
C <sub>27</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> NCl	Ber. Cl 7,10	Gef. Cl 6,99
--	--------------	--------------

<sup>1)</sup> O. Dischendorfer, Mh. Chem. **49**, 133 (1928).

Das belichtete Produkt unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich vom nichtdehydrierten Salz, das aus Eisessig in gelbroten, nadelförmigen Krystallen herauskommt, die bei 307° schmelzen.<sup>1)</sup>

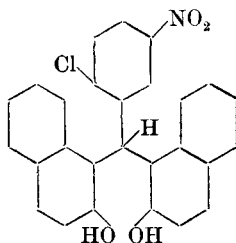
Aluminiumchloridschmelze des m-(3-nitrophenyl)-dinaphtho-pyrans (vgl. Formeln VI und VII)

Entsprechend der Patentvorschrift<sup>2)</sup> wurde das m-Nitropyran (Formel VI) in einem Aluminiumchlorid-Kochsalz-Gemisch geschmolzen, die schwarzgrüne Schmelze in viel Wasser eingetragen. Das grüne Filtrat wurde heiß mit wenig Salzsäure versetzt, worauf der grüne Farbstoff ausfällt. Zur Reinigung wurde mehrfach in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das amorphe grüne Pulver ist ein einsäuriges Chlorid.



Die Ausbeute an Farbstoff betrug bei vielen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen nie wesentlich mehr als die Hälfte des angewandten Pyrans. Die andere Hälfte bestand hauptsächlich aus einem in Wasser und auch sonst unlöslichen, schwarzen Produkt, welches sich nur in konz. Schwefel- und Salpetersäure mit violetter Farbe auflösen ließ. Es stellt ein Oxydationsprodukt des grünen Farbstoffs dar, denn es kann aus diesem, in Wasser gelöst, durch Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffperoxyd erhalten werden.

2-Chlor-5-nitro-benzal-  
di- $\beta$ -naphthol



In eine Lösung von 4 g 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd und 6,5 g  $\beta$ -Naphthol in 100 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur einige Minuten lang ein mäßig starker Strom von HCl-Gas eingeleitet. Im Verlauf einiger Stunden scheidet sich das

<sup>1)</sup> Die Reduktion des Nitrofarbstoffs mit Zink und Salzsäure führte zum grünen Aminofarbstoff.

<sup>2)</sup> Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1575 (1936) u. a.

Kondensationsprodukt als farbloser krystalliner Niederschlag aus. Ausbeute 7,5 g = 80% d. Th. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 240°. Mit konz. Schwefelsäure wird sie rot; beim Verdünnen mit Eisessig tritt grüne Fluoreszenz auf.

Da die Eigenschaften und selbst die Analysendaten dieses Körpers denen des Kondensationsproduktes von 2,6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol sehr ähnlich sind, wurde ein Mischschmelzpunkt genommen. Das Gemisch schmilzt 20° niedriger als die reinen Stoffe.

32,97 mg Subst.: 86,14 mg CO<sub>2</sub>, 11,91 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NCl Ber. C 71,15 H 3,98 Gef. C 71,25 H 4,04

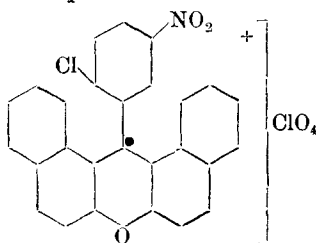
9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan  
(Formel VIII),

Die Schließung des Pyranrings gelingt auf folgendem Wege. 2 g des 2-Chlor-5-nitro-benzal-di- $\beta$ -naphthols werden in 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer Mischung von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Acet-anhydrid versetzt. Die Lösung färbt sich graugrün und es tritt eine schwach grüne Fluoreszenz auf. Nach 10 Minuten läßt man erkalten, wobei das Xanthanderivat auskrystallisiert. Es schmilzt bei 248° ohne Zersetzung, ist gegen kalte konz. Schwefelsäure beständig und läßt sich aus Benzol, Toluol oder Eisessig, aus denen es in farblosen Krystallen herauskommt, umkrystallisieren.

55,85 mg Subst.: 151,31 mg CO<sub>2</sub>, 18,20 mg H<sub>2</sub>O. — 9,931 mg Subst.: 0,292 ccm N (16°, 758 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl Ber. C 74,0 H 3,6 N 3,2  
Gef. „ 73,9 „ 3,6 „ 3,45

9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthanium-  
perchlorat



2 g Xanthankörper werden in der mehrfach beschriebenen Weise mit Mangandioxyd und Salzsäure-Gas in Eisessig oxydiert. Aus der Lösung fallen blaurote, messingglänzende Nadeln des Chlorids aus, die an der Luft rasch verwittern und in Wasser, in dem sie sich beim Erhitzen entfärben, schwer löslich sind. Aus dem Chlorid läßt sich durch Lösen in Eisessig und Zusetzen von Perchlorsäure unschwer das Perchlorat darstellen. Aus Essigsäure umkrystallisiert bildet es rote grün-schillernde Blättchen, die bei 298° schmelzen und in Eisessig mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung gehen. In Alkohol tritt beim Erhitzen Entfärbung ein.

84,1 mg Subst.: 44,6 mg AgCl.

$C_{27}H_{15}O_7NCl_2$  Ber. Cl 13,2 Gef. Cl 13,1

#### Aluminiumchloridschmelze

des 9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthans  
(Formeln VII und VIII)

2 g des Methankörpers werden portionsweise in eine im Ölbad auf 135° erhitze Schmelze von 8 g Aluminiumchlorid und 2 g Natriumchlorid innerhalb von 5 Minuten unter häufigem Umrühren eingetragen. Die intensiv violett gefärbte Schmelze wird 6 Stunden lang auf der obigen Temperatur gehalten und dann in 500 ccm Wasser eingegossen. Das Reaktionsprodukt wird nun 3-mal mit 500 ccm Wasser 10 Minuten lang ausgekocht. Als Rückstand bleibt 1 g eines grünscharzen Pulvers, das nur sehr wenig Asche enthält, von dessen weiterer Untersuchung aber Abstand genommen wurde. Aus dem blaugrünen wäßrigen Auszug fällt auf Zusatz wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat des Farbstoffs als voluminöse blauschwarze Masse aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es mikroskopische, blauschwarze, zur Verfilzung neigende Nadelchen, die bei 270° unter Aufschäumen schmelzen. Das Maximum der Absorption liegt bei der Wellenlänge 580 m $\mu$ . Jedoch ist auch an den Enden des sichtbaren Spektrums, wenn auch nur schwach, eine Absorption bemerkbar.

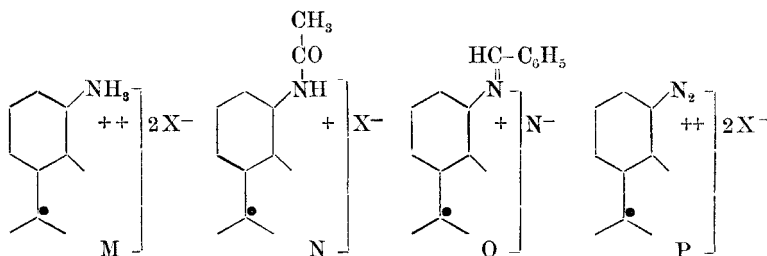
Aus den im folgenden Abschnitt näher beschriebenen Farb-reaktionen läßt sich der Schluß ziehen, daß durch den Schmelz-prozeß die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe reduziert worden ist.

## Analyse des Pikrats:

7,985 mg Subst.: 0,650 ccm N (18°, 768 mm).

 $C_{33}H_{18}O_8N_4$  Ber. N 9,36 Gef. N 9,65

## Reaktionen zum Nachweis der Aminogruppe

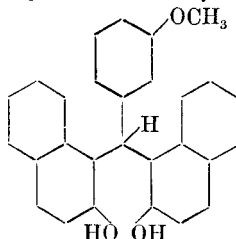


1. Die Substanz gibt mit konz. Schwefelsäure eine weinrote Halochromie. Durch Bildung eines Ammoniums Salzes wird die auxochrome Wirkung der Aminogruppe aufgehoben (Formel M).

2. In heißem Essigsäureanhydrid geht die Substanz mit blauer Farbe in Lösung. Auf Zusatz eines Tropfens einer starken Säure tritt infolge Acetylierung der Aminogruppe Umschlag der Farbe von Blau nach Rot ein (Formel N).

3. Behandelt man die Substanz einige Minuten mit siedendem Benzaldehyd oder Anisaldehyd, so schlägt ebenfalls die Farbe von Blau nach Rot um. Durch Bildung eines Azomethins haben wir hier die Farbe des auxochromfreien Grundsystems erhalten (Formel O).

4. Läßt man die Lösung des Chlorids in Wasser mit einigen Tropfen konz. Salzsäure an und gibt dann Natriumnitritlösung zu, so schlägt die Farbe nach Rot um (Formel P).

3-Methoxy-benzal-di- $\beta$ -naphthol

4g m-Methoxy-benzaldehyd und 8,5g  $\beta$ -Naphthol werden in 75 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur



mit 10 ccm einer 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igen HBr-Eisessiglösung versetzt. Nach etwa 2 Stunden beginnt die Abscheidung von farblosen Krystallen, die nach 12 Stunden beendet ist. Ausbeute: 10,2 g = 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 157–159<sup>0</sup>. Analyse: Substanz bei 60<sup>0</sup> getrocknet; krystallisiert mit 1 Mol Essigsäure.

46,06 mg Subst.: 129,98 mg CO<sub>2</sub>, 23,15 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 77,2 H 5,6 Gef. C 76,9 H 5,6

Wird die Substanz bei 130<sup>0</sup> 2 Stunden i. V. getrocknet, so zerfallen die Krystalle, und der Schmelzpunkt steigt auf 203<sup>0</sup>. Die Gewichtsabnahme betrug 13,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, berechnet für 1 Mol CH<sub>3</sub>COOH = 12,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die Substanz ist in Alkohol, in Benzol und in verd. siedender NaOH löslich; unlöslich in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure wird sie rotviolett.

34,93 mg Subst.: 106,33 mg CO<sub>2</sub>, 17,53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 82,7 H 5,4 Gef. 83,0 H 5,6

### 9-(3-Methoxy-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan(Formel IX)

Eine Lösung von 4 g 3-Methoxy-benzaldehyd und 8 g β-Naphthol in 100 ccm Eisessig wird auf dem Wasserbad unter Einleiten von Salzsäure-Gas erhitzt. Nach etwa 30 Minuten, wenn das Kondensationsprodukt sich abzuschneiden beginnt, wird das Einleiten unterbrochen, aber noch weitere 3 Stunden erhitzt.

Ausbeute: 10 g = 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th. eines Körpers, der aus Ligroin in farblosen Drusen herauskommt. Schmp. 176–177<sup>0</sup>.

Der Stoff löst sich leicht in Benzol, schwer in Eisessig und in Ligroin; in Äther und in Alkohol ist er fast unlöslich. Gegen konz. Schwefelsäure ist er mehrere Stunden beständig, wird aber schließlich schwach rot.

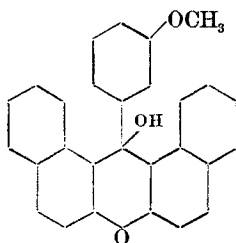
42,00 mg Subst.: 132,97 mg CO<sub>2</sub>, 20,07 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 86,6 H 5,19 Gef. C 86,36 H 5,36

### 9-(3-Methoxy-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthanol (vgl. nächste Formel)

3 g Methankörper werden fein gepulvert, mit 1,5 g Mangandioxyd vermischt und in 75 ccm Eisessig aufgeschlämmt. In

diese Mischung leitet man bis zur Sättigung Salzsäure-Gas ein, wobei der Methankörper unter Aufoxydierung zum Carbinol



in Lösung geht. Nachdem man von Resten nichtzersetzen Braunsteins abfiltriert hat, gießt man in Wasser.

Das so erhaltene rötliche Carbinol widersetzte sich allen Versuchen, es umzukristallisieren. Es wurde deshalb in folgender Weise über sein Chlorid gereinigt. Man kocht es mit 25%-iger wäßriger Salzsäure auf und filtriert heiß vom ungelöst gebliebenen ab. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid in haarfeinen, roten Nadeln ab, die sich beim Trocknen jedoch unter Abgabe von Salzsäure entfärben. Man löst sie in Aceton und versetzt die Lösung tropfenweise mit Wasser, wobei das Carbinol in farblosen Krystallen ausfällt. Aus Benzol-Ligroin-Gemisch, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 230—231°.

Die Substanz wird mit konz. Schwefelsäure rot. In heißem Eisessig löst sie sich mit roter Farbe.

40,87 mg Subst.: 124,51 mg CO<sub>2</sub>, 18,46 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 83,2 H 5,0 Gef. C 83,1 H 5,05

#### Salze des 9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthanols (Formel IXa)

Perchlorat. Aus der heißen Lösung des rohen Carbinols in 25%-iger wäßriger Salzsäure fällt auf tropfenweisen Zusatz von 70%-iger Perchlorsäure das Perchlorat in Form roter, grün-schillernder Blättchen aus. Nach 4-maligem Umkristallisieren aus Eisessig, Schmp. 289° u. Zers. (sintert ab 282°). Das Salz ist leicht hydrolysierbar.

120,2 mg Subst.: 2,56 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Cl Ber. Cl 7,29 Gef. Cl 7,55

**Ferrichlorid-Doppelsalz.** Aus der Lösung des Carbinols in Eisessig fällt auf Zusatz von Ferrichlorid das Doppelsalz in Form braunroter Krystalle aus, die bei 222—224° schmelzen.

201,5 mg Subst.: 26,2 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$  Ber. Fe 9,55 Gef. Fe 9,09

**Dehydro-9-(3-methoxy-phenyl)-  
dibenzoxanthenium-perchlorat (Formel X)**

Eine Lösung von 1 g 9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat, 300 ccm Eisessig, wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit einer 700-Watt-Nitraphotlampe, die sich ohne Reflektor in einer Entfernung von 20 cm befindet, bestrahlt. Nach mehreren Stunden hat sich das Dehydrierungsprodukt in Form feiner blauer Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, mit heißem Eisessig und dann mit Äther gewaschen werden. Erhalten 0,5 g. Schwer löslich in heißem Eisessig, leichter in heißem Essigsäureanhydrid mit blauer Farbe und roter Fluorescenz.

165,6 mg Subst. verbrauchten 3,38 ccm n/10- $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$  Ber. Cl 7,3 Gef. Cl 7,2

**Versuch zur Dehydrierung von 9-(4-Methoxyphenyl)-  
1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat**

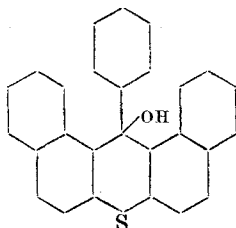
Das nach M. Gomberg und Li. H. Cone<sup>1)</sup> dargestellte 9-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan wurde in der mehrfach beschriebenen Weise in Eisessig mit  $\text{MnO}_2$  und Salzsäure-Gas oxydiert, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei das Carbinol entstand, das in das Perchlorat übergeführt wurde. W. Dilthey und F. Dahm<sup>2)</sup>, die in Eisessig mit Bleidioxid oxydierten, erhielten das gleiche Produkt. Das Salz bildet violettrote Nadeln vom Schmp. 275°.

Durch eine in den vorhergehenden Beispielen beschriebene Bestrahlung der Lösung des Salzes konnte die Dehydrierung nicht erzielt werden. Auch beim Durchsaugen von Luft durch die Lösung während der Bestrahlung trat die Reaktion nicht ein.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **370**, 172 (1909).

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] **141**, 63 (1934).

## ms-Phenyl-dibenzo-thioxanthenol



Zu einer Aufschlämmung von 50 g  $\beta,\beta$ -Dinaphthylsulfid in 90 g Benzoylchlorid gibt man unter Turbinieren portionsweise 35 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, so daß die Temperatur  $60^\circ$  nicht übersteigt. Unter lebhafter HCl-Entwicklung und gleichzeitiger Rotfärbung wird die Masse, die man noch 3 Stunden bei derselben Temperatur nachrührt, nach und nach dickbreiig. Nach Stehen über Nacht trägt man in kochende, verdünnte Salzsäure ein und kocht zur Entfernung von gleichzeitig entstandenem blauem Dehydreniumfarbstoff noch 2-mal mit viel Wasser aus. Das so erhaltene bräunlich-gelbe Pulver besteht aus fast reinem Carbinol, das nach Umkrystallisieren aus Aceton oder Chlorbenzol (Tierkohle) in Form farbloser, perlmuttglänzender Blättchen oder derber Würfel anfällt, die bei  $240\text{--}241^\circ$  unter Bräunung schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst sie orange mit blaß rosafarbenem Ablauf. Ausbeute 50 g.

$C_{27}H_{15}OS$	Ber. C 83,03	H 4,65	S 8,22
	Gef. „ 82,93	„ 4,69	„ 8,46

Chlorid und Ferrichlorid-Doppelsalz des  
9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxantheniums (Formel XII)

In eine Lösung von 1,5 g rohem Carbinol in Benzol wird Salzsäure eingeleitet. Das rote, krystalline Chlorid fällt augenblicklich aus. Ausbeute 1 g. Schmp.  $180^\circ$ .

Das Salz löst sich in Eisessig rot mit blaurotem Ablauf; in Wasser rot, wird aber beim Erwärmen hydrolysiert.

Das Ferrichlorid-Doppelsalz, das sich beim Versetzen der Eisessiglösung des Chlorids mit Ferrichlorid leicht bildet, wurde analysiert. Rote Stäbchen aus Eisessig, Schmelzpunkt  $255^\circ$ .

131,5 mg Subst.: 17,9 mg  $Fe_2O_3$ .

$C_{27}H_{15}Cl_4FeS$	Ber. Fe 9,77	Cl 24,85	Gef. Fe 9,52	Cl 25,11
-----------------------	--------------	----------	--------------	----------

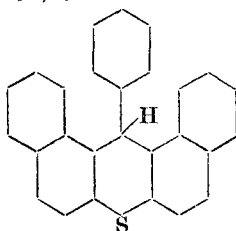
9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthenium-  
perchlorat (Formel XII)

Das rohe Carbinol (2 g) wird in Benzol gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Perchlorsäure (wasserfrei, in Eisessig gelöst) versetzt und heftig geschüttelt. Das Perchlorat fällt in Form roter Stäbchen aus. Ausbeute 1,6 g Perchlorat. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 295 bis 296° unter Aufschäumen; 10° niedriger beginnt es zu sintern.

110,0 mg Subst. verbrauchten 2,33 ccm 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>ClS Ber. Cl 7,5 Gef. Cl 7,5

9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthan



2 g 9-Phenyl-dibenzothioxanthenium-chlorid werden in 10 ccm Eisessig gelöst, ein großer Überschuß an Zinkstaub zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten hat sich die Lösung entfärbt. Es wird nun vom überschüssigen Zinkstaub in Wasser gegossen. Man erhält durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter jedesmaligem Zusatz von etwas Zn-Staub 1 g nicht ganz farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 230—231°.

Gegen konz. Schwefelsäure sind sie in der Kälte beständig; bei vorsichtigem Erwärmen gehen sie mit roter Farbe in Lösung. Die Substanz hielt die letzten Reste von Lösungsmittel sehr fest, so daß 8 Stunden im Vakuum bei 130° getrocknet werden mußte.

40,93 mg Subst.: 129,61 mg CO<sub>2</sub>, 18,02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>S Ber. C 86,6 H 4,85 Gef. C 86,4 H 4,9

Dehydro-ms-phenyl-dibenzo-thioxanthenium-  
chlorid (XIII)

Man trägt innerhalb 20—30 Minuten 38 g ms-Phenyl-dibenzo-thioxanthanol in 200 g Natrium-Aluminiumchlorid-

schmelze 1:4 bei 130° ein und rührt noch 3 Stunden bei 140° bis 150° nach. Die blauschwarze Schmelze wird mit 5—6 Liter Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate bei 50—60° allmählich mit 200 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei der Farbstoff in Nadelchen ausfällt. Aus Alkohol erhält man verfilzte, dunkelviolette Nadelchen mit bronzenem Oberflächen-glanz, die der Analyse nach 4 Mol Wasser enthalten. Ausbeute 16—20 g. Während sie sich in Wasser spielend mit kobaltblauer Farbe ohne Fluorescenz lösen, zeigen Alkohol- und Eisessiglösungen grünblaue Farbe mit leuchtend roter Fluorescenz. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: grünblau mit schwachroter Fluorescenz. Sie besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzen sich oberhalb 300°.

$C_{27}H_{15}Cl$	Ber. C 67,68	H 4,8	Cl 7,4
	Gef. „ 67,99	„ 4,9	„ 7,25

Perchlorat. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von 70% iger Perchlorsäure das belichtete Perchlorat als voluminöser, amorpher Niederschlag aus, während die überstehende Lösung farblos wird. Das Salz kann aber durch Belichtung des Phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorats in kristalliner Form erhalten werden. Durchgeführt wird die Dehydrierung in derselben Weise wie beim Chlorid. Aus 2 g Perchlorat (unbel.) konnten auch durch Verlängerung der Reaktionsdauer nicht mehr als 1 g Dehydroperchlorat erhalten werden. Da sich die Ausbeute also nicht über 50% steigern ließ, lag der Verdacht nahe, daß hier die restlichen 50% als Wasserstoffempfänger dienen und zum Methan reduziert werden. Tatsächlich konnten aus der Mutterlauge 0,75 g als Methankörper isoliert werden.

Das Perchlorat bildet tiefblaue Nadelchen, die keinen Schmelzpunkt besitzen. Es ist spurenweise löslich in Wasser und in Eisessig und nur sehr schwer in siedendem Acetanhydrid, gut jedoch in Aceton. In organischen Lösungsmitteln tritt rote Fluorescenz auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau mit roter Fluorescenz.

110,0 mg Subst. verbrauchten 2,40 ccm 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>.

$C_{27}H_{15}O_4ClS$	Ber. Cl 7,5	Gef. Cl 7,7
----------------------	-------------	-------------

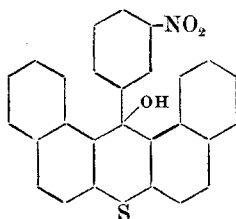
Das Pikrat kann sowohl aus dem zuvor isolierten Carbinol als auch aus der Aluminiumchloridschmelze des

$\beta, \beta$ -Dinaphthylsulfids und Benzoylchlorids direkt gewonnen werden. In letzterem Falle verfährt man wie folgt: 1 g Dinaphthylsulfid und 2 g Benzoylchlorid werden innerhalb 5 Minuten mit 3 g Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch noch  $1\frac{1}{2}$  Stunde im Ölbad auf  $200^\circ$  erhitzt. Die blauschwarze Schmelze wird mit 150 ccm Wasser ausgekocht und der tintenblaue Auszug nach Zugabe der gleichen Menge Eisessig in der Hitze mit einer Eisessiglösung von Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in haarfeinen blauschwarzen Nadelchen ab. Zur Entfernung überschüssiger Pikrinsäure werden sie mit viel Äther ausgewaschen. Ausbeute 0,5 g. In wäbrigem Aceton, Eisessig, Alkohol und konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe und roter Fluorescenz.

0,02749 g Subst.: 1,71 ccm N ( $20^\circ$ , 766).

$C_{38}H_{17}O_7N_3S$  Ber. N 7,01 Gef. N 7,31

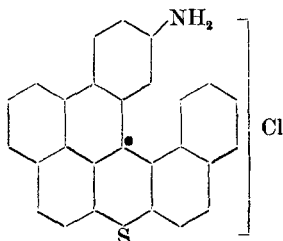
### ms-m-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthenol



In eine Lösung von 20 g  $\beta, \beta$ -Dinaphthylsulfid in 40 g m-Nitrobenzoylchlorid (an Stelle des Überschusses von Nitrobenzoylchlorid, können die gebräuchlichen Lösungsmittel verwandt werden), trägt man innerhalb 2 Stunden bei  $70^\circ$  15 g Aluminiumchlorid ein und rührt noch 2 Stunden bei derselben Temperatur nach, bis die Masse zähflüssig geworden ist. Nach dem Zersetzen kocht man 2-mal mit verd. Salzsäure aus und krystallisiert den grauen, bröckligen Rückstand aus Aceton (Tierkohle!) um. Das Carbinol krystallisiert in farblosen, glänzenden Prismen, die sich unter vorangehender Schwärzung bei  $305\text{--}306^\circ$  zersetzen. Konz. Schwefelsäure löst sie orange mit rosa Ablauf. Ausbeute 17 g.

$C_{27}H_{17}O_3NS$	Ber. C 74,4	H 3,9	N 3,2	S 7,4
	Gef. „ 74,2	„ 4,1	„ 3,4	„ 7,6

Dehydro-ms-m-aminophenyl-dibenzo-  
thioxanthenium-chlorid

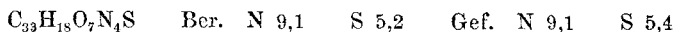


Man trägt 10 g ms-m-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthenol bei 120—130° in 50 g Natrium-Aluminiumchloridschmelze ein und rührt unter allmählicher Temperatursteigerung auf 150° noch 2 Stunden nach. Hierauf zieht man den Farbstoff mit heißem Wasser aus und fällt ihn mit konz. Salzsäure. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 800 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und in der Siedehitze mit 200 ccm heißem Wasser versetzt. Der Farbstoff fällt als mikrokristallines, grünlich-schwarzes Pulver, das sich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit smaragdgrüner Farbe löst. Konz. Salzsäure löst ihn rotstichig violett, konz. Schwefelsäure violettstichig rot. Ausbeute 7,2 g.



Pikrat. 1 g des voranstehenden Chlorids wird in 250 ccm 66% iger Essigsäure und 10 ccm konz. Salzsäure siedend gelöst und nach Zugabe einer heißen Lösung von 0,6 g Pikrinsäure in 20 ccm Wasser kurze Zeit gekocht. Das Pikrat fällt schon in der Hitze in verfilzten, olivgrünen Nadelchen aus, die heiß abgesaugt und nacheinander mit heißem Wasser, Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen werden. Zur Analyse wurden sie aus der 12fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Stahlblaue Nadelchen, unlöslich in Wasser, schwer in Eisessig, etwas leichter in verd. Essigsäure. Die Lösungsfarbe ist smaragdgrün. Halochromie mit konz. Schwefelsäure violett mit geringer, roter Fluoreszenz.

22,06 mg Subst.: 1,74 ccm N (20°, 750 mm).





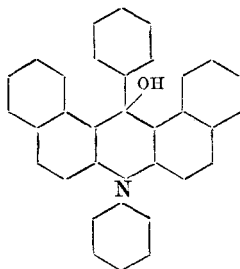
9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-dihydroacridin<sup>1)</sup>  
(Formel XIV)

14 g  $\beta$ -Phenyl-naphthalin, 9,4 g  $\beta$ -Naphthol und 6,8 g Benzaldehyd werden in 130 ccm Eisessig gelöst und 12 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach je 4 Stunden wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, um ein allzu starkes Stoßen zu vermeiden. Man erhält bis zu 10,5 g eines kristallinen, farblosen Körpers, der, 2-mal aus Toluol umkristallisiert, bei 303—304° schmilzt. Er ist schwer löslich in Eisessig und in Benzol, leichter in Acetanhydrid. Konz. Schwefelsäure färbt er nach einiger Zeit rot.

28,49, 40,30 mg Subst.: 95,32, 134,68 mg CO<sub>2</sub>, 14,12, 19,54 mg H<sub>2</sub>O.  
— 86,93 mg Subst.: 2,42 ccm N<sub>2</sub> (21°, 751 mm).

C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> N	Ber. C 91,4	H 5,35	N 3,2
	Gef. „ 91,24, 91,15	„ 5,5, 5,4	„ 3,2

## N-Phenyl-ms-phenyl-dibenzo-acridanol



5 g Phenyl-ms-phenyl-dibenzo-dihydroacridin werden in 250 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 g Braunstein unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff etwa 1 Stunde rückfließend gekocht. Während der Operation ist für Ausschluß des Lichtes zu sorgen, da das Acridin sowie das entstehende Salz äußerst lichtempfindlich sind. Es wird noch heiß von Spuren unverbrauchtem Mangandioxyd abfiltriert und das Salz mit Äther gefällt. Zur Reinigung wird es in heißem Wasser gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und mit Ammoniak die Base ausgefällt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Pyridin oder Aceton, in letzterem ist sie bedeutend schwerer löslich, bei

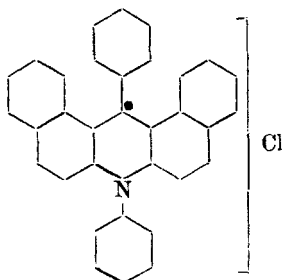
<sup>1)</sup> Die Darstellung erfolgte nach unveröffentlichten Angaben von Werner Schommer. Bonn 1932.

Gegenwart von etwas Ammoniak (Tierkohle) erhält man farblose Krystalle, die sich unter vorangehender Schwärzung bei 278—279° zersetzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich ohne Fluorescenz mit blaß grünlich-gelber Farbe. Ausbeute 3,5—4 g.

37,13, 40,84 mg Subst.: 120,17, 131,50 mg CO<sub>2</sub>, 16,30, 18,54 mg H<sub>2</sub>O. — 0,1214 g Subst.: 3,53 ccm N (20°, 768 mm).

C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> ON	Ber. C 88,16	H 5,16	N 3,1
	Gef. „ 88,2, 87,8	„ 4,9, 5,1	„ 3,4

### N-Phenyl-ms-phenyl-dibenzo-acridenium-chlorid



Aus Essigsäurelösung voranstehenden Carbinols läßt sich nach Zugabe weniger Tropfen konz. Salzsäure das Chlorid mit Äther in Form feiner gelber Nadelchen ausfällen. Sie lassen sich aus Wasser oder Eisessig umkrystallisieren, worin sie sich mit gelber Farbe ohne Fluorescenz lösen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit grünlich-gelber Farbe ohne Fluorescenz auf. Selbst in fester Form ist das Salz sehr lichtempfindlich; beim Aufbewahren im braunen Exsiccator zeigte sich nach einigen Tagen deutlich rötlicher Anflug. Es schmilzt klebrig bei 199° bis 200°, ohne zusammenzufießen.

0,0321 g Subst.: 0,88 ccm N (21°, 761 mm).

C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> NCl	Ber. N 3,0	Gef. N 3,15
-------------------------------------	------------	-------------

Perchlorat. Aus dem Acridanol oder auch direkt aus der Eisessiglösung des Rohchlorids gelbe Nadelchen. Schmelzpunkt 325° u. Zers. Löst sich in Eisessig und Wasser mit grünstichig gelber Farbe ohne Fluorescenz.

101,8 mg Subst.: 2,0 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> NCl	Ber. Cl 6,7	Gef. Cl 6,9
--	-------------	-------------

Dehydrierung des N-phenyl-ms-phenyl-dibenzo-  
acrideniumchlorids (Formel XV)

Eine Eisessiglösung des Chlorids wird 8 Tage bei teilweise sonnigem Wetter im Freien aufbewahrt. Allmählich vertieft sich die Lösungsfarbe nach Braunrot, wobei die anfänglich grüne Fluoreszenz fast ganz verschwindet. Man fällt mit Äther das nunmehr dehydrierte Salz als glänzende braune Blättchen aus. Sie müssen auf der Nutsche sofort mit Äther ausgewaschen werden, da sie leicht zerfließen. Aus Essigsäureanhydrid erhält man glänzende orangerote Blättchen, die sich im Trockenschrank bei 120° braun färben und bei 350° eingeführt, bei 377—378° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich spielend orangefarben in Wasser (Ablauf rosa), worin sie auch die gleiche Fluoreszenz zeigen, die in Eisessig oder Aceton leuchtend gelbgrün ist. Zugabe von Ammoniak zur wäßrigen Lösung bringt keine Änderung des Farbtons und der Fluoreszenz hervor; erst nach längerem Stehen scheiden sich braune Flocken ab.

Dehydro-9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-  
acridenium-perchlorat (Formel XVI)

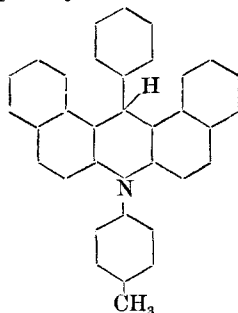
2 g 9-Phenyl-N-phenyl-dibenzo-acridenium-perchlorat werden in 150 ccm Eisessig gelöst, und unter Durchsaugen von Luft und Bestrahlen mit einer 700-Watt-Nitraphotlampe (ohne Reflektor in 20 cm Entfernung) wird die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden hat sich ein rotbrauner, kristalliner Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit heißem Eisessig gewaschen wird. Das Perchlorat des Dehydrokörpers stellt rotbraune Nadelchen dar, die sich aus Eisessig umkristallisieren lassen und bei etwa 380° u. Zers. schmelzen. Ausbeute 0,8 g. Seine Lösung in Eisessig ist orange mit gelbgrüner Fluoreszenz. (Die Lösung des unbelichteten Produktes fluoresziert nicht.) In Wasser ist es unlöslich, während es sich in Methylalkohol mit gelber Farbe löst.

Sorgt man bei der Dehydrierung nicht für eine gute Durchlüftung der Lösung, so verläuft die Reaktion sehr viel langsamer, um bald ganz zum Stillstand zu kommen.

105,4 mg Subst. verbrauchten 2,02 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NCl Ber. Cl 6,7 Gef. Cl 6,8

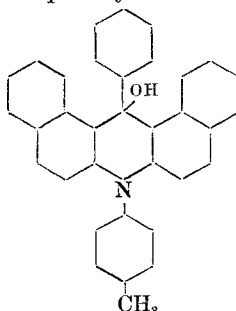
## N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-dihydro-acridin



46,6 g p-Tolyl-naphthylamin, 28,8 g  $\beta$ -Naphthol und 25 g Benzaldehyd werden in 200 ccm Eisessig 7—8 Stunden unter Rühren gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt das Kondensationsprodukt in derben Würfeln auszufallen. Sie werden heiß filtriert und mit Eisessig gewaschen. Ausbeute: 59 g. Sie lösen sich schwer in Eisessig und Alkohol, leicht mit violetter Fluorescenz in Dioxan. Sie schmelzen bei 279—280° und lösen sich orangefarben in konz. Schwefelsäure.

$C_{34}H_{25}N$	Ber. C 91,23	H 5,64	N 3,13
	Gef. „ 90,97	„ 5,8	„ 3,16

## N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridanol



50 g Methan werden mit 50 g Bleidioxyd in Chlorbenzol fein verkugelt, die Paste auf insgesamt 250 ccm Chlorbenzol verdünnt und im Emaillekolben (Ausschluß von Licht!) unter Rühren und Rückfluß zum Sieden gebracht. Innerhalb 40 Min. läßt man 100 ccm Eisessig zutropfen und rührt noch 10 Min. nach. Nach Abblasen des Eisessigs und Chlorbenzols hinterbleibt das Carbinol als blaßgelbes Pulver, das aus Chlorbenzol

(Tierkohle) in blaßgelben Blättchen krystallisiert, die sich unter vorangehender Schwärzung bei 242—243° zersetzen und mit konz. Schwefelsäure eine grünlichgelbe Halochromie geben.

$C_{34}H_{25}ON$  Ber. C 88,1 H 5,4 Gef. C 87,8 H 5,8

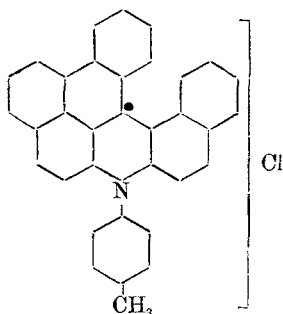
N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridenium-perchlorat

Das in üblicher Weise aus dem Carbinol bereitete Perchlorat bildete leuchtend grünlich-gelbe Nadelchen, die sich im Sonnenlicht orange färben und bei 295—296° unter vorangehender Sinterung und Bräunung schmelzen.

Der Analyse nach liegt ein saures Salz vor.

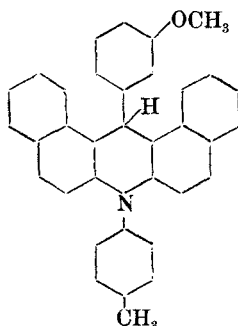
$C_{34}H_{24}O_4NCl.HClO_4$  Ber. Cl 10,97 Gef. Cl 11,11

Dehydro-N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridenium-chlorid



3 g N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridanol werden in 200 ccm Eisessig gelöst und dann die heiße Lösung in offener Schale 2—3 Stunden intensivem Sonnenlicht ausgesetzt. Hierbei färbt sich die gelbe Lösung orangerot. Nachdem man den verdunsteten Eisessig ersetzt und erneut zum Sieden gebracht hat, gibt man 20 ccm heiße konz. Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in verfilzten, glänzenden, orangefarbenen Nadelchen ab. Zur Reinigung werden sie in Wasser mit Tierkohle ausgekocht und mit Kochsalz ausgesalzen. Orange-gelbe, verfilzte Nadelchen, die sich spielend in Wasser lösen mit oranger Farbe, rosa Ablauf und oranger Fluorescenz. Die Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure ist gelb mit rosa Ablauf und grüner Fluorescenz. Sie zersetzen sich bei 385—386°, wenn man bei 350° einführt. Es handelt sich um ein saures Salz mit 11—12% Chlorgehalt.

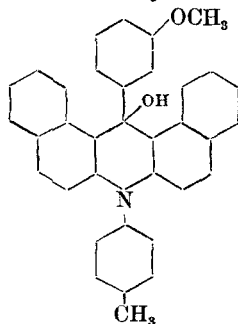
## N-p-Tolyl-ms-3-methoxyphenyl-dibenzo-dihydro-acridin



46,6 g p-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin, 28,8 g  $\beta$ -Naphthol und 27 g m-Methoxybenzaldehyd werden in 200 ccm Eisessig 10 Stdn. lang unter kräftigem Durchrühren rückfließend gekocht. Das Kondensationsprodukt beginnt schon nach kurzer Zeit aus der siedenden Lösung auszukristallisieren. Es wird heiß abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und stellt verwachsene, farblose Kristalle dar, die zur Analyse aus Dioxan-Alkohol umkristallisiert werden. Sie schmelzen unter vorangehender Verfärbung und Sinterung bei 269—270° und lösen sich orangefarben in konz. Schwefelsäure.

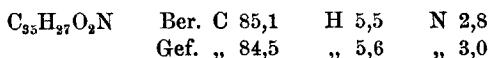
$C_{35}H_{27}ON$	Ber. C 88,0	H 5,7	N 2,9
	Gef. „ 87,7	„ 6,0	„ 3,0

## N-p-Tolyl-ms-3-methoxy-dibenzo-acridanol



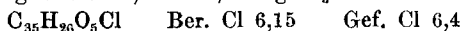
50 g N-p-Tolyl-ms-3-methoxy-dibenzo-dehydro-acridin und 50 g Bleidioxyd werden in 250 ccm Chlorbenzol verkugelt und im Emailekolben rückfließend unter Rühren zum Sieden er-

hitzt. Innerhalb 40 Minuten läßt man 100 ccm Eisessig zutropfen und krystallisiert den nach Abblasen des Chlorbenzols und Eisessigs hinterbleibenden Rückstand aus Chlorbenzol um. Farblose, glänzende Blättchen, die sich ab 260° verfärben, bei 285—286° unter Schwärzung zersetzen und mit konz. Schwefelsäure eine grüngelbe Halochromie geben. In Chlorbenzol lösen sie sich farblos mit schwach violetter Fluorescenz, in Eisessig gelb ohne Fluorescenz.

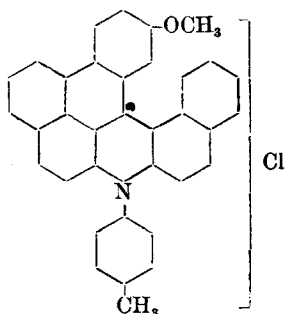


Das Perchlorat bildet gelbe Nadelchen, die bei 297° bis 298° schmelzen.

0,105 g Subst. : 1,9 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

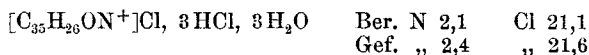


Dehydro-N-p-tolyl-  
ms-3-methoxy-dibenzo-  
acridenium-chlorid



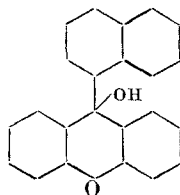
10 g N-p-Tolyl-ms-3-methoxy-phenyl-dibenzo-acridanol werden in 500 ccm Eisessig gelöst und in offener Schale mehrere Stunden intensivem Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Lösung eine kirschrote Farbe mit roter Fluorescenz angenommen hat. Durch Einleiten von Salzsäure wird das Bestrahlungsprodukt in roten, verfilzten Nadelchen abgeschieden, die auf der Nutsche gesammelt und schnell mit Äther gewaschen und trocken gesaugt werden, da sie feucht leicht zerfließen. Zur Reinigung werden sie in wäßriger Lösung mit so viel Tierkohle ausgekocht, bis Probefärbungen auf erschwerter Seide gleichen Reinheitsgrad aufweisen. Hierauf wird die Tierkohle sorgfältig abfiltriert, das Filtrat bis auf etwa 40 ccm eingengt und nach Zugabe von 300 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Entfernt man nun den Wasserüberschuß durch tropfenweise Zugabe von Acetylchlorid zur siedenden Farbstofflösung, so beginnt schon in der Hitze

der Farbstoff in feinen, roten Nadelchen auszukristallisieren. Ausbeute: 4 g. Spielend löslich in Wasser mit bordeauxroter Farbe. Das isolierte feste Salz ist ein saures Chlorid von vielleicht folgender Formel:



Saure Salze sind in diesen Reihen keine Seltenheit.

ms- $\alpha$ -Naphthyl-  
xanthanol<sup>1)</sup>

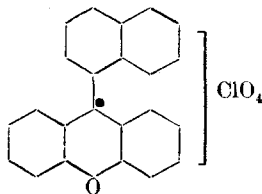


Zu einer  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromidlösung aus 15 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin ( $1\frac{1}{2}$  Mol) und 1,8 Magnesium in 70 ccm Äther, läßt man eine warme Lösung von 10 g Xanthon in 250 ccm Benzol fließen und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad. Hierbei scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, den man, ohne von der Lösung zu trennen, mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Dann macht man alkalisch, kocht kurz auf und trennt die Äther-Benzolschicht ab. Aus dieser fällt man nach kurzem Erwärmen mit 50 ccm Anhydrid und 150 ccm Eisessig das Perchlorat. Dieses liefert bei der Hydrolyse in Aceton farblose glänzende Blättchen des Carbinols vom Schmelzpunkt  $194\text{--}195^\circ$  u. Zers. Ausbeute 13 g. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiver, roter Farbe.

48,69 mg Subst.: 151,7 mg  $\text{CO}_2$ , 21,46 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. C 85,15 H 4,97 Gef. C 84,97 H 4,93

Ms-naphthyl-xanthenium-  
perchlorat



Aus voranstehendem Carbinol in bekannter Weise als ockergelbe Blättchen erhalten, die unter vorangehender Sinterung

<sup>1)</sup> Vgl. Adolf Kovache, C. 1919, I, 1021.



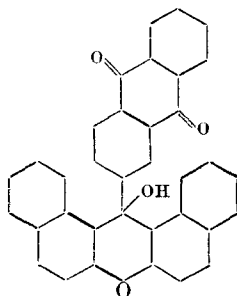
bei 274—275° schmelzen. Halochromie mit konz. Schwefelsäure rot.

56,8 mg Subst.: 140,3 mg CO<sub>2</sub>, 19,6 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>Cl Ber. C 67,88 H 3,72 Gef. C 67,37 H 3,86

Versuche, obiges Perchlorat durch Bestrahlung zu dehydrieren, verliefen ergebnislos. Eine Eisessiglösung veränderte sich weder an der Sonne noch unter Quecksilberlampe. Mit Aluminiumchlorid ließ sich ein Dehydrierungsprodukt erhalten.

Kondensation von  
Anthrachinon- $\beta$ -aldehyd  
mit  $\beta$ -Naphthol



Zu einer 60—70° warmen Eisessiglösung, die 5 g Anthrachinon- $\beta$ -aldehyd und 6,1 g  $\beta$ -Naphthol enthält, gibt man die handwarme Mischung von 50 ccm Eisessig und 11 ccm konz. Schwefelsäure. Beim Erkalten wird das Kondensationsprodukt als bröcklige, orangegelbe Masse abgeschieden. Ausbeute 10,2 g. Aus Essigsäureanhydrid erhält man blaßgelbe Nadelchen oder flache, etwas schwerer lösliche Rechtecke, die bei 273—274° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Benzol, Toluol und Nitrobenzol, schwer in Eisessig. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

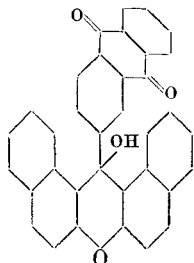
0,0933 g Subst.: 0,2952 g CO<sub>2</sub>, 0,0398 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>35</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 86,0 H 4,1 Gef. C 86,3 H 4,7

Ms- $\beta$ -anthrachinoyl-dibenzo-xanthenol  
(vgl. nächste Formel)

10 g  $\beta$ -Anthrachinoyl-dibenzo-xanthenol werden in 300 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, und nach Zugabe von 10 g feinpulverisiertem Braunstein wird in die siedende Lösung 1 Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Nach 5—10 Minuten beginnen orangerote Nadelchen auszufallen, die man noch heiß auf einer

Glassinternutsche sammelt und mit Eisessig auswäscht. Zur Reinigung und Trennung von unverbrauchtem Mangandioxyd löst man in Aceton und hydrolysiert mit wenig Wasser filtriert,

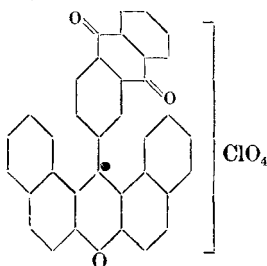


kocht mit Tierkohle aus und fällt in der Hitze das Carbinol mit Wasser aus. Da der Mangandioxydrückstand noch in Aceton schwer lösliches Carbinol enthält, wird er mit Toluol extrahiert, aus dem man das Carbinol mit Petroläther fällt. Gesamtmenge 4—5 g. Das Carbinol krystallisiert in Nadelchen oder Blättchen von hellgelber Farbe, die sich gut aus Nitrobenzol umlösen lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 301—302°. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich orangerot mit violettem Ablauf.

0,1177 g Subst.: 0,0584 g CO<sub>2</sub>, 0,0452 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>35</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 83,3 H 3,9 Gef. C 83,0 H 4,2

#### Ms-β-anthrachinoyl-dibenzo-xanthenium-perchlorat



Orangerote mikrokrystalline Nadelchen, die sich schwer in Eisessig, leicht in Essigsäureanhydrid lösen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 324—325°.

0,0924 g Subst.: 0,2421 g CO<sub>2</sub>, 0,0297 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>35</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>Cl Ber. C 71,60 H 3,26 Gef. C 71,46 H 3,60