

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

## Die Wirkung der Auxochrome in m- und p-Stellung bei Dehydreniumfarbstoffen

[Dehydrenium, III. Mitteilung<sup>1)</sup>]

[Pyreniumsalze, XXXIII<sup>1)</sup>]

Von **W. Dilthey, F. Quint** und **H. Stephan**<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 4. Februar 1939)

Im Verlauf der Untersuchung der von W. Dilthey und F. Quint<sup>3)</sup> entdeckten Dehydreniumfarbstoffe hatte sich gezeigt, daß durch Einführung einer Methoxygruppe in p-Stellung des ms-Phenylkerns (I,  $-\text{OCH}_3$  statt  $-\text{OCO.R}$ ) die Dehydrierung durch Licht verhindert wird<sup>4)</sup>. Positivierende Auxochrome mit schwächerer Wirkung sind ohne Einfluß auf die Dehydrierungsreaktion: Dehydreniumsalze des Typs (II) mit  $\text{CH}_3$  und Cl in p-Stellung des ms-Phenylkerns ließen sich ohne Schwierigkeiten herstellen.

Die Wirkung der Methoxygruppe auf die Dehydrierungsreaktion beruht offenbar darauf, daß durch Negativierung das H-Atom an  $\text{C}'$  (I) so unbeweglich wird, daß es in einer Lichtreaktion nicht mehr abgespalten werden kann. Da die auf  $\text{C}'$  positivierende und dadurch Ringschluß verhütende Wirkung des p-ständigen Hydroxyls durch Acylierung wesentlich geschwächt werden müßte, war zu erwarten, daß die acylierten Xantheniumsalze (I) leicht dehydrierbar sein würden. Diese

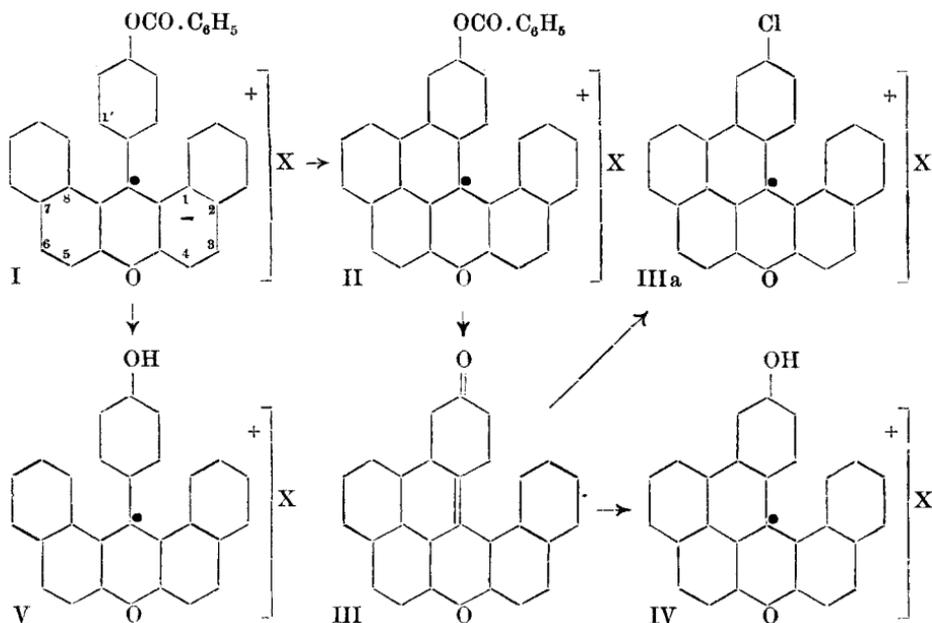
<sup>1)</sup> XXXII. Mitteilung: Dehydrenium, II in J. prakt. Chem. (2) **152**, 49 (1939).

<sup>2)</sup> D 5.

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1575 (1936).

<sup>4)</sup> W. Dilthey u. O. Dornheim, J. prakt. Chem. (2) **150**, 46 (1937); W. Dilthey, F. Quint u. J. Heinen, Dehydrenium, II, a. a. O.

Erwartung hat sich bestätigt: während der nicht acylierte Oxykörper (V) beim Belichten nicht verändert wird, sind die acetylierten oder benzoilylierten Xantheniumsals (I) leicht dehydrierbar.

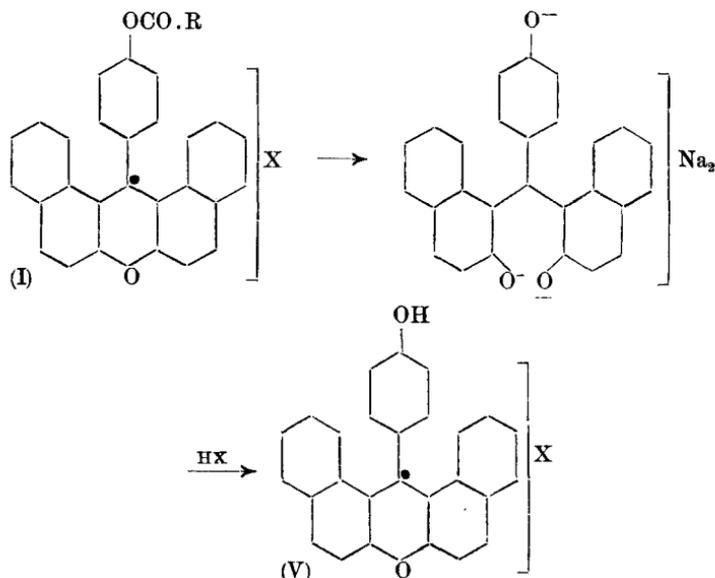


Durch Abspaltung des Acylrestes aus (II) konnte der in p-Stellung durch ein Hydroxyl substituierte Körper (IV) zugänglich gemacht werden. Die Einführung des Hydroxyls ist hier nun von einem stark hypsochromen Effekt begleitet. Die Lösung des Dehydreniumsalzes (IV) in Eisessig ist rot und fluoresciert orange, die des auxochromfreien Grundkörpers ist violett mit roter Fluorescenz. Nach Acylierung des Hydroxyls geht der hypsochrome Effekt etwas zurück: die Lösungsfarbe von (II) ist blautichig-rot. Die hypsochrome Wirkung des acylierten Hydroxyls ist aber wesentlich stärker als die eines p-ständigen Cl-Atoms (Formel III a).

Bei der Abspaltung des Acylrestes aus dem Dehydreniumsalz (II), die durch ein Gemisch gleicher Teile 20%-iger Natronlauge und Alkohol vorgenommen wurde, entstand ein tiefvioletter Körper, dessen Eigenschaften und Analyse auf die

Formel des Violons (III)<sup>1)</sup> deuten. Die permanganatfarbene Lösung des Körpers in Alkohol wird durch Säurezusatz rot: die Säure wird unter Bildung des Salzes (IV) addiert.

Auch das nicht dehydrierte Xantheniumsalz (I) ist in einem Gemisch aus Natronlauge und Alkohol löslich. In dieser blauen Lösung kann ein analoges Violon wohl nicht angenommen werden. Während nämlich im Fall des dehydrierten Salzes (II) die Bildung des permanganatfarbenen Violons in Alkohol oder Pyridinlösung auch bei der Hydrolyse durch Ammoniak erfolgt, erhält man die blaue Lösung der nicht dehydrierten Xantheniumverbindung nur unter dem Einfluß von Ätznatron. Es ist anzunehmen, daß hier eine Ringaufspaltung am Heterosauerstoffatom unter Aufnahme von NaOH eintritt, wodurch die Bedingungen für die Bildung eines farbigen Phenolats gegeben sind:

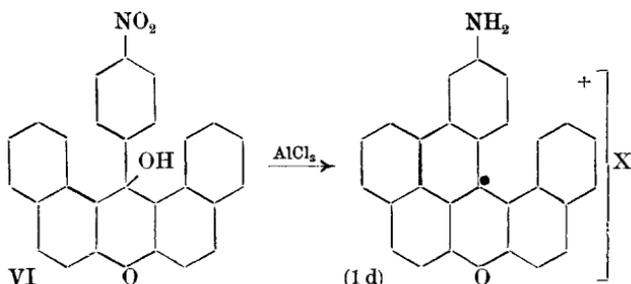


Beim Verdünnen der blauen Lösung mit Wasser wird ein farbloser Körper ausgeschieden, der wohl ein durch Hydrolyse des Phenolats und  $\text{H}_2\text{O}$ -Addition gebildetes Carbinol dar-

<sup>1)</sup> Violon ist als Sammelname für alle meist violetten Anhydrobasen gedacht, die aus p- oder o-Oxypyreniumsalzen jeder Art durch Wegnahme der Säure entstehen können.

stellt, leider aber auf keine Weise in krystalline Form zu bringen war. Mit Perchlorsäure bildet er das gut krystallisierende Perchlorat (V). — Ein analoger Fall der Ringaufspaltung ist beim Fluorescein bekannt. Seine blauviolette Lösung in konz. Natronlauge — in der also der Xanthanring aufgespalten ist — bildet beim Eingießen in Wasser nach wenigen Sekunden die grün fluoreszierende Farbstofflösung zurück.

Während somit die Herstellung von p-Oxy-phenyldehydreniumsalzen auf dem beschriebenen, längeren Weg möglich war, gelang die Darstellung der p-Aminoverbindungen sehr viel weniger umständlich entsprechend dem in der m-Reihe angewandten Verfahren<sup>1)</sup> durch Aluminiumchloridschmelze des p-Nitrophenyldibenzoxanthanols, wobei der abgespaltene Wasser-



stoff die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe mit bewirkt.

Dasselbe Verfahren ließ sich auch in der Schwefelreihe anwenden, so daß auch hier Vertreter mit p-ständiger Aminogruppe vorliegen.

Es ist somit jetzt möglich, die Wirkung von Auxochromen in m- und p-Stellung in der Sauerstoff- und Schwefelreihe vergleichend zu betrachten.

Durch die Arbeiten der Herren Dr. Eckert und Dr. Hilpert im Laboratorium von Herrn Direktor Dr. G. Kränzlein, Höchst<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, daß Einführung positiverer Auxochrome in m-Stellung des ms-Phenylkerns einen stark bathochromen Effekt zur Folge hat. Von den bisher zwei

<sup>1)</sup> Vgl. die XXXII. Mitteilung a. a. O.

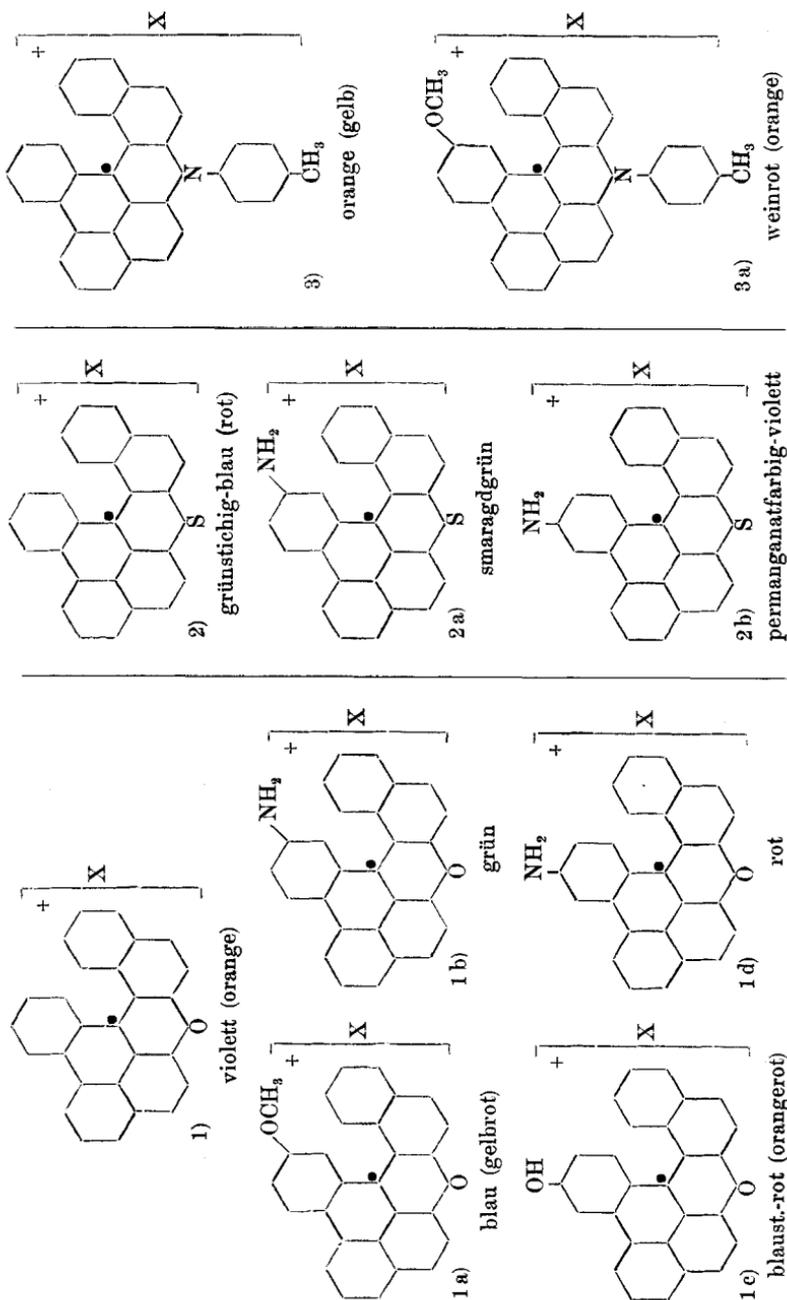
<sup>2)</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G., C. 1936, I, 648. Vgl. auch W. Dilthey, F. Quint u. J. Heinen, Dehydrenium, II, a. a. O.

bekannten in p-Stellung substituierten Vertretern des Typs (II) ( $\text{CH}_3$  und Cl statt  $\text{OCO.R}$ ) unterscheidet sich der p-Tolylkörper in Farbe und Fluorescenz von der nicht substituierten Verbindung kaum, während Einführung von Cl als p-Substituent von einem schwach hypsochromen Effekt begleitet ist. Erst bei ausgesprochen positivierend wirkenden Auxochromen tritt die hypsochrome Wirkung in der p-Stellung klar hervor.

Die folgende Tabelle zeigt in der ersten Horizontalreihe zunächst die Wirkung des den heterocyclischen Ring schließenden Atoms. Man erkennt, daß Schwefel gegenüber Sauerstoff einen bathochromen,  $\text{ArN} <$  jedoch einen hypsochromen Effekt hervorbringt und stellt fest, daß diese Farbänderung bei den nicht dehydrierten Ausgangssalzen (Farbangaben in Klammern) gleichsinnig, wenn auch bei kürzeren Wellenlängen (der Ringschluß durch Dehydrierung wirkt stets kräftig bathochrom) verläuft (1–3).

In der zweiten Horizontalen sind Farbstoffe mit m-ständigem Auxochrom aufgeführt. Gleichgültig, ob es sich um  $\text{OCH}_3$  oder  $\text{NH}_2$  als Auxochrom handelt — in allen bis jetzt bekannten Fällen ist stets ein starker bathochromer Effekt des m-ständigem Auxochroms erkennbar. In der Xantheniumreihe sind beide Vertreter bekannt. Das Methoxyderivat (1a) ist gegenüber dem violetten Grundkörper (1) blau, das Aminoderivat (1b) sogar grün. In der Thioreihe geht der Farbsprung vom blauen Grundkörper (1) zum grünen m-Aminovertreter (2a), und in der Acrideniumreihe ändert sich der Farbton von Orange (3) nach Weinrot bei der m-Methoxyverbindung (3a).

Die dritte Reihe bringt nun OH- und  $\text{NH}_2$ -Beispiele aus der Parareihe. Ein Hydroxyl in p-Stellung des Mesophenylkerns (1c) zeigt mit seiner roten Farbe nicht allein einen starken Farbrückgang gegenüber dem  $\text{OCH}_3$  der m-Stellung (1a) (OH in Metastellung fehlt noch, doch dürfte der Farbvergleich zulässig sein), sondern es zeigt sich auch sogar eine deutliche hypsochrome Verschiebung gegenüber dem auxochromfreien Grundkörper (1). Bei den Farbstoffen mit Aminogruppen wird das Bild noch deutlicher: Grundkörper violett (1), m-Amino-(1b)-grün, p-Amino-(1d)-rot. Das Auxochrom  $\text{NH}_2$  hat eine stärkere Wirkung als OH, somit ist sein hypsochromer Effekt in der p-Stellung (rot) auch stärker als derjenige von OH (blau-stichig-rot).



In dieser Tabelle sind die Farblösungen der Chloride in Wasser verglichen. Die Farbangaben in Klammern beziehen sich auf das nicht dehydrierte Ausgangssalz

Bei den Thioxantheniumsalzen ist das Bild genau das gleiche: Grundkörper-(2)-blau, m-Amino-(2a)-grün, p-Amino-(2b)-violett. Farbstoff mit OH-Gruppen fehlen hier noch, ebenso wie die Acrideniumreihe noch ausgebaut werden muß.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei Dehydreniumfarbstoffen in p-Stellung des ms-Phenylkerns eingeführte Auxochrome einen hypsochromen, in m-Stellung einen bathochromen Effekt auf die Farbe ausüben.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, insbesondere Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein und Dr. Eckert danken wir für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit.

### Versuchsergebnisse

#### Benzoyl-4-oxybenzaldehyd

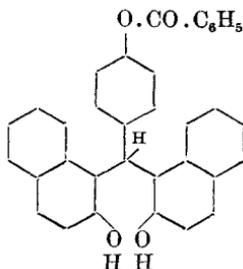
Zu einer Lösung von 26 g p-Oxybenzaldehyd in 150 ccm Aceton gibt man 60 g pulverisiertes, wasserfreies Kaliumcarbonat und versetzt nach und nach unter häufigem Schütteln mit 40 g Benzoylchlorid. Man hält auf dem Wasserbad im Sieden, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist und gießt dann in Wasser. — Da sich der Benzoyl-p-oxybenzaldehyd in Lösung (schnell in der Schmelze bei höherer Temperatur) an der Luft oxydiert, ist die Reinigung durch Umkrystallisieren umständlich. Zur Analyse wurde schmelzpunktreiner Aldehyd benzyliert, das Rohprodukt in kaltem Aceton gelöst, in verd. Ammoniak gegossen, abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmp. 90°. In zugeschmolzenen Röhrchen bleibt der Schmelzpunkt nach Erstarren und beliebig oft wiederholtem Versuch konstant bei 90°, auch wenn die Schmelze zwischen- durch auf gegen 200° erhitzt wurde. In offenen Röhrchen steigt er rasch an, da sich die Säure bildet. Der von K. Koop<sup>1)</sup> angegebene Schmp. 72° ist nicht beobachtet worden (der benzylierte Aldehyd schmilzt bei 72°).

35,40 mg Subst.: 96,06 mg CO<sub>2</sub>, 14,30 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 74,3 H 4,4 Gef. C 74,0 H 4,5

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 277, 350 (1893).

**Kondensation von Benzoyl-4-oxybenzaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol**  
 ms-(4-Benzoxyphenyl)-di-(2-oxynaphthyl-1)-methan



Eine Lösung von 48 g Benzoyl-4-oxybenzaldehyd und 64 g  $\beta$ -Naphthol in 150 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur mit HCl gesättigt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, und das Kondensationsprodukt mit Eisessig gewaschen (91 g). Nach 2-maligem Umfällen aus Benzol-Schwerligroin liegt der Schmelzpunkt bei 213—214°, unter Braunrotfärbung; zuweilen, besonders bei langsamem Erhitzen, tritt schon ab etwa 205° Zersetzung ein.

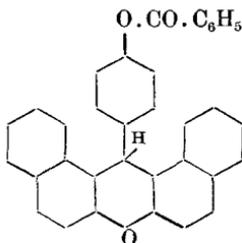
Löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol.

Halochromie: blaviolett. In einer Mischung aus Alkohol und Natronlauge, auch in verd. siedender Natronlauge löslich.

35,55 mg Subst.: 106,9 mg CO<sub>2</sub>, 15,87 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 82,2 H 4,8 Gef. C 82,0 H 4,9

ms-(p-Benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan



80 g des obigen Kondensationsproduktes werden in 400 ccm Eisessig nach Zusatz von 2 ccm konz. Schwefelsäure 1 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und die kristalline Substanz mit Eisessig gewaschen (57 g). Winzige,

farblose Nadeln aus Benzol-Schwerligroin. Schmp. 277—278°. Die Substanz ist schon von M. Rogow beschrieben<sup>1)</sup>.

34,87 mg Subst.: 109,04 mg CO<sub>2</sub>, 14,87 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 85,4 H 4,6 Gef. C 85,3 H 4,7

ms-(p-Benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthanol

25 g des voranstehenden Xanthans werden in 850 ccm siedenden Eisessig mit 25 g Bleisuperoxyd oxydiert, das man in kleinen Portionen einträgt. Ist alles zugesetzt, hält man noch 1 Stunde im Sieden. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann ab (16 g) und reinigt durch mehrfaches Umfällen aus Benzol-Ligroin.

Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton. Halochromie: orange, schwach grüne Fluorescenz. Die Substanz zersetzt sich ab etwa 270° und schmilzt bald darauf unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung zusammen.

35,46 mg Subst.: 107,02 mg CO<sub>2</sub>, 14,61 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 82,6 H 4,4 Gef. C 82,5 H 4,6

Aus der Mutterlauge kann man mit Überchlorsäure noch etwas Perchlorat fällen (vgl. unten).

ms-(p-Benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat (entsprechend Formel I)

1,2 g Xanthanol werden in 130 ccm siedendem Eisessig gelöst und zu der — wenn nötig filtrierten — Lösung 20 ccm 25%<sub>0</sub>-ige Perchlorsäure zugegeben. Nach 1-tägigem Stehen (im Dunkeln!) ist das Perchlorat in roten, grün glänzenden Nadeln auskrystallisiert (1 g). Schmp. 290—291° u. Zers. In Nitrobenzol, schwerer in Eisessig, Acetanhydrid, Acetan mit rotbrauner Farbe löslich. Das Salz löst sich mit blauer Farbe in einer Mischung aus Natronlauge und Alkohol. (Das Carbinol ist in Natronlauge + Alkohol und in alkoholischem Kali selbst in der Siedehitze nicht löslich.)

200,0 mg Subst.: 47,5 mg AgCl.

C<sub>34</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>·ClO<sub>4</sub> Ber. Cl 6,1 Gef. Cl 5,9

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 72, 320 (1905).

## ms-(4-Oxyphenyl)-dibenzoxantheniumperchlorat (V)

3 g Perchlorat I werden in einer Mischung aus 60 ccm 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Natronlauge und 60 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird durch eine Glas-sinternutsche (Porenweite 3) filtriert und in 500 ccm Wasser gegossen. Nach einigen Tagen wird der abgeschiedene farblose Körper (wohl das Carbinol) in 75 ccm siedendem Eisessig gelöst, filtriert und mit 1 ccm 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Perchlorsäure versetzt. Das bald ausfallende Perchlorat (V) wird aus Eisessig umkristallisiert. Hellrote, goldglänzende Blättchen. Schm. 320 bis 321<sup>0</sup> u. Zers.. Die gelborange Lösung des Perchlorats in Alkohol + Natronlauge wird langsam blaßblau.

135,3 mg Subst.: 38,99 mg AgCl.

$C_{27}H_{17}O_3 \cdot ClO_4$  Ber. Cl 7,50 Gef. Cl 7,13

Die rotorange Lösung dieses Perchlorats wird auch bei tagelangem Bestrahlen im Sonnenlicht kaum dehydriert. Daß doch eine sehr langsame Reaktion erfolgt, sieht man am besten beim Bestrahlen einer dünnen, kaum angefärbten Lösung in Aceton, die sich langsam nach bläulich-rot verfärbt und rot-orange zu fluorescieren beginnt. — Nach Acetylierung des Hydroxyls geht die Dehydrierung durch Licht leicht vor sich.

## Dehydro-ms-(p-acetoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxantheniumperchlorat (entsprechend Formel II)

0,5 g des Perchlorats (V) werden in 25 ccm siedendem Acetanhydrid gelöst. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wird die filtrierte Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 1—2 Tagen hat sich der dehydrierte Körper in dunklen, violett-roten Blättchen abgeschieden. Das Salz entspricht in Farbe und Löslichkeit dem benzoilylierten Dehydro-perchlorat.

126,36 mg Subst.: 35,00 mg AgCl.

$C_{29}H_{17}O_3 \cdot ClO_4$  Ber. Cl 7.1 Gef. Cl 6,8

## Dehydro-ms-(p-benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxantheniumperchlorat (Formel II)

1 g des Carbinols wird in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst. Die heiße — wenn nötig filtrierte — Lösung wird mit 2 ccm 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Perchlorsäure versetzt und mehrere Tage im Sonnenlicht bestrahlt. Dabei kocht man die Lösung zweck-

mäßig täglich 1—2-mal auf. Nach beendeter Dehydrierung wird abgesaugt und das Salz zur Entfernung des gebildeten Xanthans mit Benzol mehrmals ausgekocht. Man erhält 0,45 g Dehydreniumsalz als dunkle, kleine violette Nadeln. Schmelzpunkt 327—328° u. Zers. Halochromie: Rot mit oranger Fluorescenz. Löslich in Nitrobenzol, schwer in Eisessig, Acetanhydrid, Aceton mit blautichig-roter Farbe und intensiv oranger Fluorescenz. In Natronlauge + Alkohol mit Permanganatfarbe löslich.

166,5 mg Subst.: 40,5 mg AgCl.

$C_{34}H_{19}O_3 \cdot ClO_4$  Ber. Cl 6,17 Gef. Cl 6,0

Abspaltung des Benzoylrestes aus dem Dehydreniumperchlorat (II). Bildung des Violons (III)

1 g Perchlorat (II) wird in einer Mischung aus 20 ccm 20%iger Natronlauge und 20 ccm Alkohol gelöst. Die violette Lösung gießt man in 50 ccm Wasser und wäscht die nach einiger Zeit abgesaugte amorphe, violette Substanz gründlich aus (650 mg). Zur Reinigung löst man in Alkohol, filtriert und fällt mit Äther. — Aus der permanganatfarbenen Lösung in Alkohol fallen Mineralsäuren nach Farbumschlag nach Rot die entsprechenden Salze. In Eisessig tiefrot löslich, Säuren fallen die entsprechenden Salze. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Eisessiglösung klar, nach Zusatz von etwas NaCl,  $ZnCl_2$  usw. tritt Ausflockung ein. — Bis 420° nicht geschmolzen.

31,80 mg Subst.: 101,51 mg  $CO_2$ , 10,57 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{14}O_2$  Ber. C 87,5 H 3,8 Gef. C 87,1 H 3,7.

Dehydro-ms-(p-oxyphenyl)-  
1,2,7,8-dibenzoxantheniumchlorid (IV)

Das Chlorid fällt mit HCl sofort aus der Lösung des Violons (III) in Alkohol oder Eisessig aus. Zur Reinigung kann es aus Eisessig umkrystallisiert werden. Rote, bronze-glänzende, mikroskopische Nadeln. Mäßig löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol mit roter, im Vergleich mit dem am Hydroxyl acylierten Körper nicht blautichiger Farbe und oranger Fluorescenz.

226,6 mg Subst.: 79,7 mg AgCl.

$C_{27}H_{18}O_2 \cdot Cl$  Ber. Cl 8,7 Gef. Cl 8,7

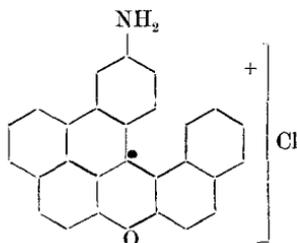
Dehydro-ms-(p-chlorphenyl)-  
1,2,7,8-dibenzoxantheniumperchlorat (Formel IIIa)

1 g des Violons (III) wird mit 1,5 g  $\text{PCl}_5$   $\frac{1}{2}$  Stde in 10 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt man das Chlorid mit 20 ccm Benzol, saugt ab und wäscht mit Benzol gut aus. Aus der Lösung des Chlorids in Eisessig erhält man das Perchlorat nach Perchlorsäurezusatz in mikroskopischen, dunkelvioletten Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaurot, schwach rotorange Fluorescenz. In Nitrobenzol mit blauroter Farbe und roter Fluorescenz löslich. In heißem Eisessig mit rotstichig-violetter Farbe und rotgelber Fluorescenz mäßig löslich. Das Salz ist identisch mit dem durch Bestrahlung des ms-p-Chlorphenyl-dibenzoxantheniumperchlorats erhaltene Produkt.

170,5 mg Subst.: 102,0 mg AgCl.

$[\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{OCl}] \cdot \text{ClO}_4$  Ber. Cl 14,5 Gef. Cl 14,8

Dehydro-ms-p-aminophenyl-  
dibenzoxantheniumchlorid



Dieses Salz wird dargestellt durch Schmelzen des entsprechenden offenen Nitrocarbinols mit Aluminiumchlorid. Seine Reinigung erfolgte durch Lösen der Schmelze in Wasser und Fällen mit konz. Salzsäure. Dabei werden schwarzviolette undeutliche Krystalle erhalten, die ein saures Salz vorstellen.

0,1087 g Subst.: 5,03 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

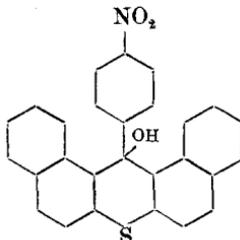
$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$  Ber. Cl 16,1 Gef. Cl 16,4

Sie lösen sich sehr leicht in Wasser mit fuchsinroter Farbe. Da sich die Lösungsfarbe auf Zusatz von wenig Alkali nicht ändert, dürfte die Lösung das einsäurige Salz enthalten. In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz blauviolett mit roter Fluorescenz.

**Pikrat.** Wird aus der heißen wäßrigen Lösung des Chlorids mit Pikrinsäure in schwarzroten Krystallen erhalten, die in Wasser unlöslich sind.

Ber. N 9,3    Gef. N 8,7

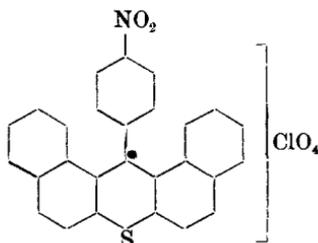
ms-p-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthanol



Zu der Lösung von 14,3 g  $\beta,\beta$ -Dinaphthylsulfid und 11,25 g p-Nitrobenzoylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man innerhalb 10 Minuten 10 g feingepulvertes Aluminiumchlorid und hält noch 5—6 Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Zersetzen und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Natronlauge ausgekocht und aus Aceton oder Chlorbenzol (Tierkohle) umkrystallisiert. Blaßgelbe Blättchen oder Rhomben, die sich bei 280° zersetzen, wenn man das Röhrchen in das auf 275° vorgewärmte Bad einführt. Konz. Schwefelsäure löst orange mit rosa Ablauf.

$C_{27}H_{15}O_3NS$	Ber. C 74,79	H 3,49	N 3,23	S 7,40
	Gef. „ 74,52	„ 3,79	„ 3,12	„ 7,46

ms-p-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthenium-perchlorat



Das in üblicher Weise aus dem Carbinol bereitete Perchlorat krystallisiert in orangeroten, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 292—93°.

106,1 mg Subst.: 2,11 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

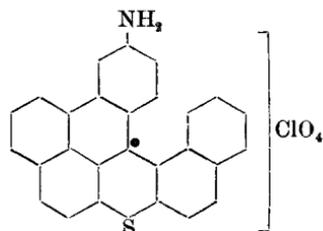
$C_{27}H_{16}O_6NSCl$	Ber. Cl 6,85	Gef. Cl 7,0
-----------------------	--------------	-------------

## Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxanthanium-chlorid (Formel 2b)

Man trägt 10 g ms-p-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthanol bei 130° in 50 g Natrium-Aluminiumchloridschmelze 1:4 ein und rührt noch 2—3 Stunden bei 130—40° nach. Der Schmelze wird der Farbstoff mit heißem Wasser entzogen. Die vereinigten Auszüge werden heiß mit konz. Salzsäure versetzt, worauf sich beim Erkalten verfilzte, bronzeglänzende Nadelchen abscheiden, die sich spielend in H<sub>2</sub>O permanganatfarben lösen. In Eisessig und Alkohol lösen sie sich nur schwer, leichter in Methanol mit rotvioletter Farbe ohne Fluorescenz. Konz. Salzsäure löst blauviolett, konz. Schwefelsäure rot mit violettem Ablauf.

Ausbeute: 6—7 g. Zur Reinigung wird in Wasser gelöst und mit Tierkohle ausgekocht. Aus konz. Salzsäure umkristallisiert, erhält man violette Nadelchen mit bronzem Oberflächen-glanz. Sie stellen ein saures Salz dar, das der Analyse nach ein saures Salz mit 12—15% Cl darstellt.

## Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxanthenium-perchlorat



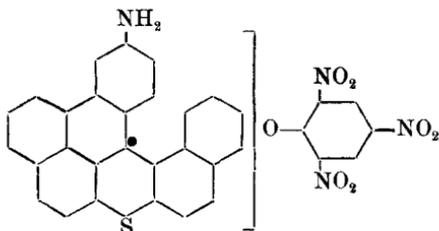
Zur Darstellung des Perchlorats werden 0,25 g des voranstehenden Chlorids in 250 ccm 66%iger Essigsäure gelöst, dann wird während 1/2 Stunde eine Mischung von 5 Tropfen 70%iger Perchlorsäure in 25 ccm Eisessig zugetropft. Das Perchlorat fällt in der Hitze in glänzenden, violetten, verfilzten Nadelchen aus.

$C_{27}H_{16}O_4NSCl$  Ber. N 2,88 S 6,6 Gef. N 3,22 S 6,7

## Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxanthenium-pikrat (vgl. nächste Formel)

1 g Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxanthenium-chlorid wird in 250 ccm 66%iger Essigsäure und 10 ccm konz.

Salzsäure gelöst und zur siedenden Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 1,5 g Pikrinsäure in 50 ccm Wasser gegeben. Man rührt noch 1 Stunde nach und läßt erkalten, wobei das Pikrat in



verfilzten, violetten, bronzeglänzenden Nadelchen auskristallisiert. Sie lassen sich aus der 300-fachen Menge Nitrobenzol umkristallisieren.

0,0265 g Subst.: 2,12 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{38}H_{18}O_7N_4S$  Ber. N 9,12 Gef. N 9,13