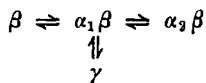


Nachdem derart die richtigen Versuchsbedingungen der Brom-Titration des Diacetbernsteinsäure-esters gefunden waren, konnte die Methode von K. H. Meyer mit bestem Erfolg zur Feststellung der Mengen des $\alpha_1\beta$ -Esters herangezogen werden. Da letzterer keine Eisenchlorid-Reaktion gibt, das Dienol außerdem im alkoholischen Gleichgewicht nicht vorhanden ist, so gestattete die Kombination der Brom-Titration und der kolorimetrischen Methode eine exakte Bestimmung der Mengenverhältnisse des $\alpha_1\beta$ -, $\alpha_2\beta$ - und β - + γ -Esters im alkoholischen Gleichgewicht. Die Untersuchung der Einstellung desselben zeigte außerdem, daß alle Isomeren bei ihrer Umlagerung den $\alpha_1\beta$ -Ester als Zwischenglied nehmen, wie aus folgender Darstellung ersichtlich:



Die Zusammensetzung des Gleichgewichts aus den abgewogenen Mengen der einzelnen Isomeren ergab die Richtigkeit der ermittelten Werte.

Unsere jetzigen Versuche übertragen die gemachten Erfahrungen auf andere Gleichgewichte und auch auf den Dibenzoyl-bernsteinsäure-ester. Der Einfluß des Wassers und die Verwendung alkoholischer Natriumjodid-Lösung bei der indirekten Titration wird an anderen desmotrop-isomeren Substanzen zurzeit geprüft.

254. Karl Ziegler und Curt Ochs: Über Diaryl-styryl-carbinole und ihre Umwandlungsprodukte. (2. Mitteilung¹⁾ über mehrfach aryl-substituierte Vinyl carbinole und ihre Derivate.)

(Eingegangen am 20. April 1922.)

Vor kurzem hat der eine von uns in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ über »Halochromie-Erscheinungen bei Diaryl-styryl-carbinolen« berichtet. Die Untersuchungen sind fortgesetzt worden und haben eine Reihe von bemerkenswerten Resultaten ergeben, deren Veröffentlichung uns schon jetzt geboten erscheint, nachdem die Arbeit von K. H. Meyer und K. Schuster²⁾ über denselben Gegenstand und die von S. Skraup und Freundlich³⁾ über ein ähnliches Problem erschienen sind.

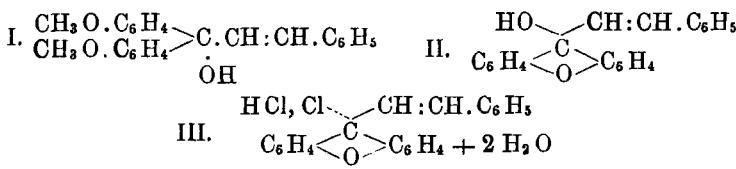
¹⁾ 1. Mitt.: B. 54, 3003 [1921].

²⁾ B. 55, 815 [1922].

³⁾ B. 55, 1073 [1922].

Wir haben zunächst durch Hydrolyse des früher beschriebenen Di-*p*-anisyl-styryl-methylperchlorats und [9-Styryl-xanthyl]-perchlorats¹⁾ die entsprechenden Carbinole erhalten. Das Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol (I.) ist ein amorphes, gelbliches Pulver, anscheinend von geringer Krystallisationsfähigkeit, das 9-Styryl-xanthenol (II.) ein farbloser, schön krystallisierender Körper vom Schmp. 158°. Bei der Darstellung des letzteren Carbinols entsteht meist nebenher der zugehörige Di-[9-styryl-xanthyl]-äther, ja, diese Substanz bildet oft das Hauptprodukt der Hydrolyse, wenn die Aufarbeitung nicht besonders sorgfältig geleitet wird.

Alle drei liefern in ätherischer Lösung mit Überchlorsäure die zugehörigen Perchlorate in vorzüglicher Reinheit und mit dem richtigen Schmelzpunkt zurück. Konz. Salzsäure löst das Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol mit fuchsinroter, die beiden Styryl-xanthen-Derivate mit tief orangeroter Farbe. Die letzteren Lösung scheidet nach einigem Stehen prächtige Krystalle eines krystallwasserhaltigen²⁾ 9-Styryl-xanthylchlorid-Hydrochlorides (III.) ab.



Dieser Körper lässt sich zweckmäßig auch zur Abscheidung der Styryl-xanthen-Derivate an Stelle des früher benutzten Perchlorates verwenden. Ein entsprechender Körper kann auch mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten werden.

Beide geben in halogenwasserstoffsaurer oder Eisessig-Lösung mit Schwermetallhalogeniden tiefgefärbte Niederschläge der entsprechenden Doppelhalogenide, die z. T., wie das Zinkchlorid- und Eisenchlorid-Salz, hübsch krystallisiert und analysesrein er-

¹⁾ Wir möchten den damals gewählten Namen Styryl-xanthenolperchlorat durch den in analogen Fällen gebräuchlicheren Styryl-xanthylperchlorat ersetzen. Wir fassen diese Salze in dieser Arbeit grundsätzlich als Carbenium-Salze (Hantzsch, B. 54, 2573 [1921]) auf, um damit die diesen ganz analoge Reaktionsfähigkeit zum Ausdruck zu bringen. Es geschieht dies lediglich aus Gründen der Zweckmäßigkeit und ohne damit die in neuerer Zeit besonders von Kehrmann verteidigte Oxoniumformel ausschließen zu wollen.

²⁾ Wir weisen auf die Analogie mit dem von Fosse, Bl. [3] 27, 515 [1902], gefundenen krystallwasser-haltigen Dinaphtho-xanthylchlorid-Hydrochlorid hin, dessen Existenz von Gomberg, A. 376, 196 [1910], angezweifelt wird.

halten wurden. Weiter konnten wir eine Reihe von Perhalogeniden fassen, so ein 9-Styryl-xanthylchlorid-Perchlorid, -Chlorid-perbromid und -Bromid-perbromid.

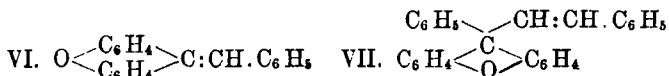
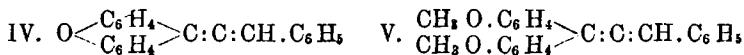
Auch aus der fuchsinroten, salzauren Lösung des Di-*p*-anisyl-styryl-carbinols lassen sich mit Ferrichlorid und Antimon-trichlorid tiefgefärbte Doppelsalze ausfällen.

Aus dem Chlorid III. entsteht mit Alkohol in der Kälte zunächst der gut krystallisierende, farblose [9-Styryl-xanthyl]-äthyl-äther vom Schmp. 168—169°. Erhitzt man diesen sofort mit dem säurehaltigen Alkohol, so geht er zunächst mit roter Farbe wieder in Lösung. Dann erst scheidet die Flüssigkeit beim Kochen das 9-Styryl-xanthen ab. Dieses konnte auch durch Reduktion mit Methyl-, *n*-und *i*-Propyl-, Isobutylalkohol, sowie mit Zink und Eisessig erhalten werden. Damit ist seine Konstitution wohl genügend begründet, obwohl Molekulargewichts-Bestimmungen, vielleicht infolge von Assoziation, zu dem nach dem Sauerstoffgehalt unmöglichen 1½-fachen der theoretischen Molekulargröße führten.

Bei der Einwirkung von Brom auf 9-Styryl-xanthen in verd. Eisessiglösung entsteht ein tiefgefärbtes Perbromid, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Das Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol ist im Gegensatz zum 9-Styryl-xanthenol gegen kochenden, säurehaltigen Alkohol beständig. Jedenfalls wird es nicht mit derselben Leichtigkeit reduziert, sondern höchstens in den Äther übergeführt, da die Fähigkeit der Lösung, mit Säuren in die gefärbten Salze überzugehen, auch nach längerem Kochen nicht verschwindet.

Dagegen verhalten sich in anderer Hinsicht die beiden Carbinole wieder völlig gleich: Sie werden bei kurzem Kochen in Eisessig glatt in zwei neue Substanzen übergeführt, von denen das Xanthen-Derivat bei 241—242°, das andere bei 188° schmilzt. Ihre Zusammensetzung stimmt auf die Formel der beiden Allen-Derivate IV. und V. Doch scheint uns diese Formulierung mindestens sehr un-



wahrscheinlich. Nach den Erfahrungen bei den Tetraaryl-allenen, über die weiter unten berichtet wird, sollte man von den Allenen erwarten, daß sie mit Überchlorsäure unter den üblichen Fällungsbedingungen die ursprünglichen Perchlorate zurückgäben. Dies findet aber nicht statt. Für das Xanthen-Derivat kann man den glei-

chen Schluß aus dem Verhalten des 9-Benzyliden-xanthens ziehen, das mit Säuren die Salze des 9-Benzyl-xanthenols zurückgibt¹). Wir glaubten daher anfangs, in diesen Substanzen Inden-Derivate vor uns zu haben, die sich aus den Allen-Körpern durch Umlagerung gebildet haben könnten, ähnlich wie sich das Tetraphenyl-allen mit Säuren zum 1.1.3-Triphenyl-inden umlagert²). Dagegen spricht aber die Tatsache, daß die Substanzen dimolekular sind. Sie haben sich also wahrscheinlich aus den Allenen durch Polymerisation gebildet.

Dasselbe gilt für den von K. H. Meyer und K. Schuster³) kürzlich aus dem Diphenyl-styryl-carbinol auf analoge Weise erhaltenen, als Triphenyl-allen formulierten Körper. Wie der eine von uns neuerdings zusammen mit F. Ulrich feststellen konnte, ist diese Substanz auch in schmelzendem Campher⁴) bei ca. 150° dimolekular⁵). Dadurch dürfte auch die Möglichkeit einer Assoziation hinfällig sein.

Außer aus dem 9-Styryl-xanthenol (II.) kann das fragliche Xanthen-Derivat auch aus dem Di-[9-styryl-xanthyl]-äther und dem 9-Styryl-xanthylchlorid-Hydrochlorid (III.) durch Kochen mit Eisessig oder auch mit Propionsäure erhalten werden. Kocht man dagegen das 9-Styryl-xanthylperchlorat im gleichen Lösungsmittel, so erhält man ein neues, sehr beständiges Perchlorat vom Zers.-Pkt. 248°, das beim Kochen mit Alkohol glatt in das vorhin erwähnte Xanthen-Derivat vom Schmp. 241—242° übergeht. Das neue Perchlorat steht also wahrscheinlich zu dieser Substanz im selben Verhältnis, wie das 9-Styryl-xanthylperchlorat zum 9-Styryl-xanthen, eine Tatsache, die ebenfalls mit der Allen-Formel nicht zu vereinbaren ist.

Trotzdem die Konstitution dieser Verbindungen noch nicht hat klar gestellt werden können, war ihre Auffindung für uns von großem Wert: Sie erklärt die Schwierigkeiten, die sich unseren Bemühungen zur Isolierung des Radikals 9-Styryl-xanthyl in den Weg stellten. Wir wollten dieses zunächst auf die übliche Weise durch Einwirkung von Silber auf das 9-Styryl-xanthylchlorid darstellen. Diese Substanz ließ sich aber auf keine Weise fassen, da sie stets im Entstehungszustande schon Salzsäure abspaltet

¹) B. 38, 2505 [1905].

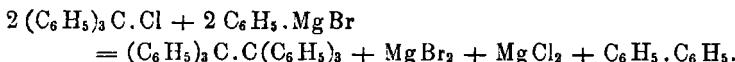
²) Vorländer und Siebert, B. 39, 1027, 1034 [1906]; Kohler, Am. 40, 217, C. 1908, II 1739.

³) l. c. ⁴) Rast, B. 55, 1051 [1922].

⁵) Für die Übersendung einer Probe Diphenyl-styryl-carbinol zum Zwecke dieser Untersuchung sage ich Hrn. K. H. Meyer auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

und dann, vermutlich über das Allen-Derivat, in den oben erwähnten Körper übergeht.

Es war daher zur Darstellung des 9-Styryl-xanthyls ein anderer Weg einzuschlagen. Schmidlin¹⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Magnesium-brombenzol auf Triphenyl-methylchlorid 1 Mol. Hexaphenyl-äthan (bezw. 2 Mol. Triphenyl-methyl) und 1 Mol. Diphenyl gebildet werden, nach der Gleichung:



Daneben entsteht in 5—10 % der Theorie das normale Reaktionsprodukt, das Tetraphenyl-methan. Eine analoge Reaktion war auch von dem zugehörigen Perchlorat zu erwarten. Zum Vergleich ließen wir auf 9-Phenyl-xanthylperchlorat Phenyl-magnesiumbromid einwirken und erhielten dabei auch in lebhafter Reaktion eine tiefrote Lösung des Phenyl-xanthyls, die durch ihre Eigenschaft, beim Durchleiten von Sauerstoff sich zu entfärbten, näher charakterisiert wurde.

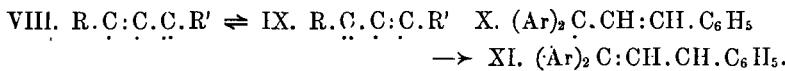
Das 9-Styryl-xanthylperchlorat verhält sich nun bemerkenswerterweise völlig anders: Es reagiert mit der Grignardschen Lösung zwar sehr lebhaft unter Zischen, jedoch behält die Lösung die schwach gelbliche Farbe des Phenyl-magnesiumbromids; es tritt keine Spur einer intensiveren Färbung auf, im Gegenteil, die Farbe verblaßt allmählich, da ja die Grignardsche Verbindung aufgebraucht wird. Die Bildung von Diphenyl ließ sich nicht nachweisen, dagegen konnte man aus dem Reaktionsprodukt eine schön krystallisierende, farblose Substanz vom Schmp. 142—143° isolieren, der nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung die Formel eines 9-Phenyl-9-styryl-xanthens (VII.) zukommt.

Die Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids auf das 9-Styryl-xanthylperchlorat führt also zu dem normalerweise zu erwartenden Produkt. Ein Widerstand, wie er bei der Bildung des Tetraphenyl-methans besteht, scheint sich demnach beim Triphenyl-styryl-methan nicht zu zeigen. Es wäre verfrüht, hieraus nun die mangelnde Existenzmöglichkeit des 9-Styryl-xanthyls abzuleiten, findet doch auch beim Triphenyl-methylchlorid, wie oben erwähnt, zu einigen Prozenten die Bildung von Tetraphenyl-methan statt. Es ist möglich, daß sich bei der Darstellung des Tetraphenyl-methans sterische Einflüsse bemerkbar machen, die bei der des Triphenyl-styryl-methans mit seiner wesentlich »schmäleren« Styrylgruppe nicht vorhanden sind.

¹⁾ B. 43, 1141 [1910]. Schmidlin, Das Triphenylmethyl (Chemie in Einzeldarstellungen, Enke, Stuttgart 1914), S. 33.

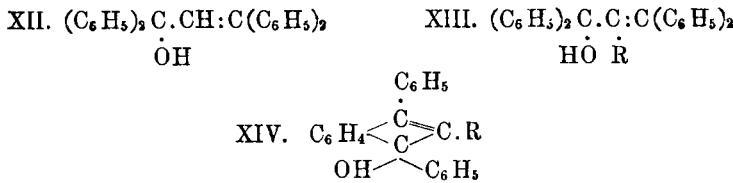
Unsere Bemühungen zur Darstellung des 9-Styryl-xanthyls und ähnlich gebauter Radikale werden daher fortgesetzt. Es stehen uns dazu noch eine Reihe von Wegen offen.

Jedoch möchten wir jetzt schon auf folgende prinzipielle Möglichkeit hinweisen: Besonders durch die Arbeiten von F. Straus¹⁾ ist gezeigt worden, daß die beiden Atomgruppierungen vom Schema VIII. und IX. unter Schiebung der Doppelbindung leicht wechselseitig ineinander übergehen können:



Etwas Ähnliches ist auch bei den Styryl-diaryl-methylen denkbar. Ein zunächst vielleicht entstehendes Radikal X. kann sich in ein isomeres Radikal XI. umlagern, das sich dann voraussichtlich mit seinesgleichen zu einem Äthan-Derivat zusammenschließen würde, dessen Dissoziation jedenfalls viel schwieriger ist, als die des hypothetischen Tetraaryl-distyryl-äthans. So könnte die prinzipiell vielleicht vorhandene Existenzmöglichkeit der Diaryl-styryl-methyle verdeckt werden.

Aus diesem Grunde hat der eine von uns auch die völlig symmetrisch gebauten Carbinole vom Typus des Tetraphenyl-allyl-alkohols Vorländers²⁾ (XII.), ferner fünffach substituierte Allylalkohole vom Typus XIII. und die 1,3-Diaryl-indenole der Formel XIV. in den Kreis der Untersuchung gezogen.



Mit der experimentellen Bearbeitung dieses Gebiets sind die Hrn. G. Bremer und F. Thiel beauftragt. Da in letzter Zeit von verschiedenen Seiten her Veröffentlichungen über ähnliche Probleme erschienen sind, so soll schon jetzt kurz über die wesentlichsten Resultate ihrer Untersuchungen berichtet werden, um ihnen die ruhige Weiterarbeit zu sichern.

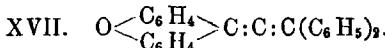
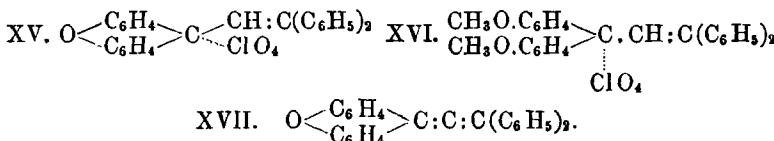
Auch von den Tetraaryl-allylalkoholen lassen sich bei passender Wahl der Aryl-Reste leicht feste halochrome Salze, besonders Perchlorate gewinnen. Als wesentliches synthetisches Hilfsmittel erwies sich die Magnesiumverbindung des leicht zugänglichen β, β -Di-

¹⁾ A. 393, 235 [1912].

²⁾ B. 39, 1027 [1906].

phenyl-vinylbromids. Diese Substanz läßt sich im Gegensatz zum Bromstyrol leicht zu ca. 70% in die normale Grignard'sche Verbindung überführen¹⁾.

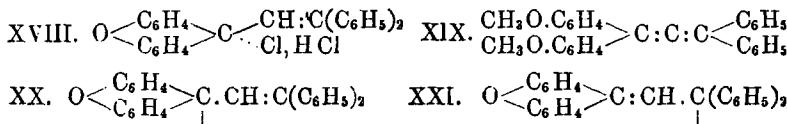
Mit Xanthon und Di-*p*-anisylketon entstehen daraus das 9-[β , β -Diphenyl-vinyl]-xanthenol bzw. der α , α -Di-*p*-anisyl- γ , γ -diphenyl-allylalkohol, die wieder als Perchlorate (XV. und XVI.) leicht zu fassen sind. Das Xanthon-Derivat bildet leuchtend rote, das andere prächtig metallisch grün glänzende Krystalle von der Lösungsfarbe des Kaliumpermanganats.



Das letzte Produkt kann auch aus dem Reaktionsprodukt von β -Phenyl-zimtsäure-ester mit 2 Mol. Magnesium-*p*-bromanisol mittels Überchlorsäure gewonnen werden.

Das 9-[β , β -Diphenyl-vinyl]-xanthenol selbst konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden; statt dessen erhielt man stets das Allen-Derivat XVII., das mit Säuren die Salze des Xanthenols zurückgibt und sich durch längeres Kochen mit Eisessig analog dem Tetraphenyl-allen²⁾ in einem isomeren Kohlenwasserstoff umlagert, der diese Reaktion nicht mehr zeigt.

Das Allen-Derivat, eine gut krystallisierende, farblose Substanz vom Schmp. 206—207°, wird durch trocknes Salzsäuregas in benzoilischer Lösung in ein saures Chlorid der Formel XVIII. übergeführt, das leicht wieder 2 Mol. Salzsäure unter Rückbildung des Allens abgibt, ohne daß dabei als Zwischenprodukt das normale Chlorid zu fassen wäre.



Auch das Perchlorat des α , α -Di-*p*-anisyl- β , β -diphenyl-allylalkohols läßt sich leicht, am besten durch Erwärmen mit trocknem Pyridin, in das 1,1-Di-*p*-anisyl-3,3-diphenyl-allen

¹⁾ Die systematische Prüfung der höheren aryl-substituierten Vinylbromide auf Reaktionsfähigkeit mit Magnesium, sowie die Verwendung der Magnesium-Verbindung zu anderen synthetischen Versuchen, besonders zur Darstellung von Metallderivaten, behalten wir uns vor.

²⁾ l. c.

(XIX.), eine farblose Substanz vom Schmp. 102—103° überführen, die mit Säuren die gefärbten Salze zurückgibt¹⁾.

Die Einwirkung von Magnesium-brombenzol auf das Perchlorat XV. verläuft völlig verschieden von der weiter vorn beschriebenen Reaktion des 9-Styryl-xanthylperchlorats mit dieser Grignardschen Verbindung.

Arbeitet man mit den bei der Darstellung des Triphenyl-methyls üblichen Kautelen, so erhält man in stürmischer Reaktion eine smaragdgrün gefärbte ätherische Lösung, während sich gleichzeitig eine farblose, krystallisierte Substanz in reichlicher Menge abscheidet. Diese bleibt nach dem Zersetzen mit kalter Salmiak-Lösung im Äther suspendiert, während die grüne Färbung, trotzdem stets im Wasserstoff-Strom gearbeitet wurde, verschwand.

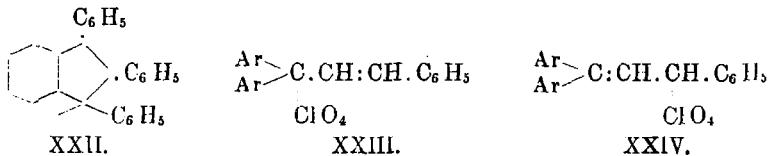
Die farblose Substanz ist ein Analogon des Hexaphenyl-äthans. In kaltem Benzol löst sie sich schwer mit schwach gelblicher Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung tiefbraun, um sich beim Abkühlen zu entfärben. Leitet man Luft durch die heiße benzolische Lösung, so entfärbt sie sich bald völlig und scheidet dann nach dem Eindunsten, oder auf Zusatz von Petroläther, ein vorzüglich krystallisierendes, farbloses Peroxyd aus.

Über die Natur der anfangs auftretenden Grünfärbung kann noch nichts ausgesagt werden. Sie scheint ebenfalls einem Radikal zuzukommen, da sie beim Schütteln mit Luft verschwindet. Vielleicht stehen die beiden Substanzen im Verhältnis der weiter vorn entwickelten Isomerie. Danach könnte möglicherweise dem grünen Körper die Formel XX., dem anderen die Formel XXI. zukommen. Der Entscheid hierüber bleibt der genaueren Untersuchung vorbehalten. Auf jeden Fall scheint hier das erste Glied einer neuen Reihe von »freien Radikalen« aufgefunden zu sein, deren nächster Verwandter das bisher vereinzelt dastehende Kohlersche 1.2.3-Triphenylindenyl (XXII.) sein dürfte²⁾. Im Zusammenhang hiermit werden von uns die 1.3-Diaryl-indenole (XIV.) untersucht.

¹⁾ Möglicherweise ist die Rotfärbung, die das neuerdings von K. Brand und F. Kercher (B. 54, 2008, 2013 [1921]) dargestellte Tetra-*p*-anisylbutatrien, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$, mit Schwefelsäure zeigt, auf die Bildung einer analogen halochromen Substanz zurückzuführen. Es wäre interessant, das Verhalten der Substanz Überchlorsäure gegenüber festzustellen.

²⁾ Auf die Analogie des Triphenyl-indenols mit Triphenyl-carbinol und seinen Derivaten im Zusammenhang mit den oben geschilderten Problemen ist schon in der früheren Arbeit des einen von uns (B. 54, 3007 [1921]) hingewiesen worden. Neuerdings wird derselbe Gedanke in ähnlicher Form auch von K. H. Meyer und K. Schuster ausgesprochen.

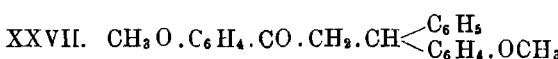
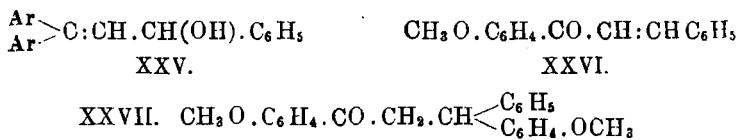
Die Isolierung der Perchlorate der Tetraaryl-allylalkohole ist auch für die Erkennung der Konstitution der Salze der Diaryl-styryl-carbinole von einem Wert. Diese sind früher stets entsprechend Formel XXIII. formuliert worden. Nach den weiter vorn zitierten Arbeiten von F. Straus wäre aber, streng genommen, auch eine Formel XXIV. für diese Substanzen denkbar. Da jedoch die



beiden Gruppen von Salzen sich namentlich hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen hydrolysierende Einflüsse stark ähneln, so dürfte ihnen auch analoge Struktur zukommen. Damit wäre für die Konstitution der Diaryl-styryl-carbinol-Salze die Formel XXIII. sehr wahrscheinlich gemacht. Ein exakter Beweis wird durch die Untersuchung der den oben genannten Carbinolen isomeren sekundären Alkohole XXV. möglich sein, die mittels der Magnesium-Verbindung des β,β -Diphenyl-vinylbromids zugänglich sind.

Daß in den Carbinolen selbst noch eine unveränderte Styrylgruppe enthalten ist, geht aus folgenden Beobachtungen hervor: Einmal liefert das vorn beschriebene 9-Styryl-xanthylchlorid-Hydrochlorid (III.) bei der langsamten Hydrolyse in feuchter Luft infolge von Autoxydation Benzaldehyd, dann aber liefert das Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol (I.) bei der Oxydation Benzoesäure. Die gleichfalls zu erwartende Anisilsäure wurde zwar nicht rein isoliert, ihr Vorhandensein aber durch die bekannte Rotviolett-Färbung mit konz. Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht.

Zum Schluß sei noch ein Versuch erwähnt, den wir unternommen haben, um zu entscheiden, ob man bei der von Kohler¹⁾ studierten Einwirkung von Grignardschem Reagens auf α,β -ungesättigte Ketone nur 1,4-Additionsprodukt erhält, oder ob daneben wenigstens in untergeordnetem Maße Addition an der Carbonylgruppe unter Bildung eines Carbinols vom Typus des Diphenyl-styryl-carbinols stattfindet. Hierzu erschien die Einwirkung von Magnesium-*p*-bromanisol auf das ungesättigte Keton XXVI. besonders geeignet,



¹⁾ vergl. z. B. C. 1904, II 444.

da man dabei das leicht als Perchlorat zu fassende Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol (I.) hätte erwarten können. Das Perchlorat ließ sich jedoch noch nicht einmal in Spuren isolieren, wodurch die Frage im Sinne der oben zuerst erwähnten Auffassung entschieden ist. Das zu erwartende Keton XXVII. ließ sich leicht in Gestalt weißer Kristalle vom Schmp. 89—90° erhalten.

Gelegentlich dieser Untersuchung wurden auch die anscheinend noch nicht bekannten Körper 2.4'-Trimethoxy-benzophenon und 2.2'-Dimethoxy-benzhydrol dargestellt. Ferner wurde das früher nur flüchtig beschriebene *ms*-Styryl-di- β , β' naphtho-xanthyl-perchlorat genauer charakterisiert. Alle drei sind im Versuchsteil näher beschrieben.

Die systematische Untersuchung der Basizität unserer Carbinole und einiger bekannter Vergleichspräparate behalten wir uns ausdrücklich vor¹⁾. Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin ausgebaut und fortgesetzt, so werden vor allem auch die mehrfach ungesättigten Carbinole in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Beschreibung der Versuche²⁾.

9-Styryl-xanthylchlorid-Hydrochlorid (III.).

Man gibt die warme Lösung von 5 g Xanthon in 80—100 ccm trocknem Benzol allmählich zu der Grignardschen Lösung aus 18 g β -Brom-styrol, 2.4 g Magnesium und 50—100 ccm absol. Äther und kocht anschließend noch 5—10 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Zersetzen mit kalter Salmiak-Lösung saugt man den größten Teil des Äthers im Vakuum bei ca. 30° weg (oder destilliert ihn vorsichtig bei niedriger Temperatur ab) und schüttelt die benzolische Lösung mit 40 ccm konz. Salzsäure durch. Nach kurzem Absitzen trennt man, reinigt die tiefrote Salzsäure-Schicht durch nochmaliges Schütteln mit einer kleinen Menge Benzol und lässt schließlich in einer Schale, am besten im Kältegemisch, auskristallisieren. Der so erhaltene Krystallbrei lässt sich über einer Glaskugel sehr gut absaugen und auf Ton trocknen. Man erhält 5—5.5 g. Die immer noch tiefgefärbte Mutterlauge enthält nur geringe Mengen Substanz, die durch Ausfällen mit Zinntetrachlorid-Lösung als Zinnchlorid-Doppelsalz noch gewonnen werden können, womit sich die Aus-

¹⁾ Wir möchten dies gegenüber der Arbeit von S. Skraup u. Freundlich besonders betonen. Eine Ausdehnung der Untersuchung auf andere als ungesättigte Carbinole ist dagegen nicht beabsichtigt.

²⁾ Versuche, die nach dem theoretischen Teil schon genügend verständlich sind, werden wir nicht besonders beschreiben

beute auf 5.8 g = etwa 60% der Theorie, erhöht. Die Ausbeute ist also dieselbe, wie die früher beim Perchlorat erhaltene.

Der Körper bildet je nach den Krystallisationsbedingungen kleine, derbe, rote Krystalle oder mehr oder weniger große, goldschimmernde Blättchen von roter Durchsichtsfarbe. Er ist in Eisessig, Chloroform und Nitro-benzol leicht, schwer in Benzol und Äther löslich. Im verschlossenen Gefäß hält er sich längere Zeit, an der Luft, besonders in feuchter, verwittert er schnell zu einer farblosen, noch nicht näher untersuchten Substanz, wobei starker Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verhält sich der Körper verschieden. Beim Eintauchen in vorgewärmte Schwefelsäure kann der Schmelz- und Zersetzungspunkt zu ca. 95° gefunden werden. Erhitzt man dagegen langsam, so werden die roten Krystalle allmählich farblos und schmelzen dann gegen 170°.

Bei einem quantitativen Versuch verloren 0.1504 g Sbst. 0.0395 g an Gewicht, d. h. 26.76%, während sich für den Verlust von $2\text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung des Di-[9-styryl-xanthyl]-äthers 25.56% berechnen.

0.1783 g Sbst.: 0.4245 g CO_2 , 0.0846 g H_2O , 0.0336 g Cl (nach Dennstedt). — 0.2232 und 0.1615 g Sbst.: 11.29 bezw. 8.27 ccm $\text{"/}_{10}\text{-AgNO}_3$ (nach Baubigny). — 0.2211 g Sbst.: 8.64 ccm Ba(OH)_2 (Faktor 1.311).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3$. Ber. C 64.45, H 5.15, Cl 18.13.

Gef. • 64.95, » 5.31, » 18.84, 17.93, 18.16, 18.16.

Das 9-Styryl-xanthylbromid-Hydrobromid kann ganz analog erhalten werden. Es bildet derbe, rote Krystalle und verhält sich auch sonst wie das Chlorderivat. Die Substanz verwittert leicht und wurde daher nicht ganz analysenrein erhalten, weshalb wir auf Wiedergabe der Analysenzahlen verzichten.

Die Doppelsalze des 9-Styryl-xanthylchlorids mit Schwermetallchloriden lassen sich teils am besten aus wäßrig-salzsaurer, teils aus eisessigsaurer Lösung gewinnen. Es entstehen mehrere Salze mit ZnCl_2 , HgCl_2 , FeCl_3 , SbCl_3 , SnCl_2 , SnCl_4 u. a. m.

Das Zinkchlorid-Salz schießt aus der mit ZnCl_2 versetzten konz. salzsauren Lösung des Hydrochlorids (in kochender Salzsäure lösen, filtrieren und schnell abkühlen. Die übersättigte Lösung benutzen!) in langen, roten Nadeln an, die sich beim Erhitzen von 100° an dunkler färben und sich scharf bei 188° zersetzen. Die Substanz enthält Krystallwasser, das bei 60° im Hochvakuum entfernt wurde:

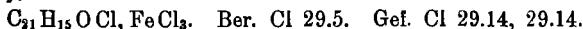
0.1826 g Sbst.: 12.13 ccm $\text{"/}_{10}\text{-AgNO}_3$ (nach Baubigny).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OCl}, \text{ZnCl}_2$. Ber. Cl 23.37. Gef. Cl 23.56.

Das Eisenchlorid-Salz kann aus wäßrig-salzsaurer Lösung nicht erhalten werden, entsteht dagegen leicht beim Zusatz von festem, fein pulverisiertem, wasserhaltigem FeCl_3 zu der konz. Eisessig-Lösung des Hydro-

chlorids. Es ist eine recht beständige Substanz, die sich aus siedendem Eisessig umkristallisieren läßt und dabei in goldschimmernden, carminrot durchscheinenden Blättchen herauskommt, die gegen 145° unter Dunkelfärbung sintern, gegen 160—180° langsam zusammenschmelzen und sich dann zersetzen.

0.1773 g und 0.1566 g Sbst.: 14.57 bzw. 12.87 ccm $\text{"/}_{10}\text{-AgNO}_3$ (nach Baubigny).



Analog konnten auch einige Doppelsalze des 9-Styryl-xanthylbromids gewonnen werden.

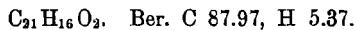
Die Perhalogenide verlieren ihr Perhalogen alle recht leicht, so daß von keinem eine auf eine bestimmte Formel passende Analyse erhalten werden konnte. Das Chlorid-Perbromid und Bromid-Perbromid lassen sich aus Eisessig- und aus konz. salzsaurer Lösung gewinnen, das Chlorid-Perchlorid nur aus salzsaurer.

Aus der Eisessig-Lösung des Chlorid-Hydrochlorids kann man mit Überchlorsäure das früher auf andere Weise isolierte Perchlorat in kristallisierter Form abscheiden. Auch aus der wäßrig-salzsauren Lösung fällt mit Überchlorsäure ein anscheinend noch wasserhaltiges Perchlorat aus.

9-Styryl-xanthenol (II.)

entsteht aus dem Perchlorat oder dem Hydrochlorid durch Schütteln mit Äther und Natronlauge oder Soda-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat saugt man den Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur in einem säurefreien Luftstrom (Natronkalk-Turm vorlegen!) weg und erhält eine Krystallmasse, die man mit etwas Äther verreibt und abfiltriert. Ist der Versuch gut gelungen, so lösen sich die Krystalle völlig oder fast völlig in heißem Benzin (Sdp. 70—90°). Beim Abkühlen scheiden sich derbe, farblose Krystallchen vom Schmp. 158—159° ab.

0.1020 g Sbst.: 0.3133 g CO_2 , 0.0505 g H_2O .



Gef. • 83.8, • 5.54.

Di-[9-styryl-xanthyl]-äther

bildet sich neben dem eben beschriebenen Produkte, wenn beim Absaugen des Äthers Spuren von Säure (z. B. aus der Laboratoriumsluft) und Temperaturerhöhung nicht völlig vermieden werden. Er bleibt dann beim Auskochen mit Benzin als feinkristallines, weißes Pulver zurück, das aus Benzol umkristallisiert wird und dann den Schmp. 172° zeigt. In einzelnen Fällen war dieser Äther auch das alleinige Produkt der Hydrolyse der 9-Styryl-xanthyl-Salze.

0.1101 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2330 g Sbst. gelöst in 7.63 g Benzol: $\Delta = 0.262^\circ$ (kryoskopisch).

C₄₂H₃₀O₂. Ber. C 86.58, H 5.19, M 582.
Gef. • 86.48, • 5.24, • 594.

[9-Styryl-xanthyl]-äthyl-äther

wird durch kräftiges Verreiben des Hydrochlorids mit der 10—20-fachen Menge kalten, absoluten Äthylalkohols gewonnen. Das rote Chlorid zerfällt dabei in ein farbloses Pulver, das abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und aus wenig Aceton umkristallisiert wird. Man erhält kleine Würfel oder kurze Prismen vom Schmp. 168—169° (nach vorherigem Gelbwerden). Säuren geben die 9-Styryl-xanthyl-Salze zurück.

0.2004 g Sbst.: 0.6161 g CO₂, 0.1115 g H₂O.
C₂₃H₂₀O₂. Ber. C 84.11, H 6.14.
Gef. • 83.87, • 6.24.

Einwirkung von kochendem Eisessig auf 9-Styryl-xanthenol und seine Derivate.

Die kochenden Eisessig-Lösungen des 9-Styryl-xanthenols, seiner Äther oder seines sauren Chlorids scheiden bald reichliche Mengen einer farblosen, kristallisierten Substanz ab, die sich nach 15—20 Min. langem Kochen nicht mehr vermehren. Die Farbe der Lösung geht dabei von rot über Mischfarben nach schmutziggrün über. Nach dem Abkühlen wird die Substanz isoliert und aus einem Gemisch von Toluol und Benzin umkristallisiert. Man erhält so kurze, derbe, farblose Prismen vom Schmp. 241—242°. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer (auch in der Hitze) in Aceton, Eisessig, Äther und Petroläther.

Die Analysen stimmen einigermaßen auf eine, aus dem Xanthenol durch Wasserabspaltung entstandene Substanz.

0.1877 g Sbst.: 0.6105 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 0.5504 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 18.6 mg Sbst. in 166.4 mg Campher: $\Delta = 8.2^\circ$ (K = 40000)¹⁾.

(C₂₁H₁₄O)₂. Ber. C 89.35, H 5.00, M 564.
Gef. • 88.73, 88.74, • 5.26, 5.21, • 545.

Am meisten zu empfehlen ist die Darstellung aus dem Xanthenol oder seinen Äthern. Bei Verwendung von Hydrochlorid entsteht nebenher eine geringe Menge eines gelben, noch nicht näher charakterisierten Körpers,

¹⁾ Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast; ausgeführt von F. Ulrich.

der durch Umkristallisieren beseitigt werden muß. Auch enthält dann die Mutterlauge reichliche Mengen einer grünen Substanz, die durch Eisenchlorid als amorphes, grünes Pulver gefällt wird.

Zur Darstellung des früher erwähnten neuen Perchlorats kocht man 9-Styryl-xanthylperchlorat 1—1½, Stdn. mit Eisessig. Nachdem zunächst Lösung eingetreten ist, fängt die Flüssigkeit nach einiger Zeit infolge von Krystallabscheidung heftig zu stoßen an. Nach der angegebenen Zeit läßt man erkalten und isoliert den Niederschlag. Von einer geringen Spur einer beigemengten, farblosen Substanz kann das Perchlorat durch Erwärmen mit etwas Chloroform, in dem es sich nur schwierig löst, getrennt werden.

Der Körper bildet tief braunrote Blättchen. Die Farbe der pulverisierten Substanz ist rein braun. Im Reagenzglas erhitzt, verpufft sie schwach. Im Schmelzpunktsrörchen tritt scharf bei 248° Zersetzung ein.

Kochen mit Alkohol verwandelt das Perchlorat in einen farblosen, weißen Körper vom Schmp. 242°, der durch Mischprobe mit dem vorhin beschriebenen Umwandlungsprodukt des 9-Styryl-xanthenols identifiziert wurde.

9-Phenyl-9-styryl-xanthen (VII.).

Die Grignardsche Lösung aus 14 g Brom-benzol und der entsprechenden Menge Magnesium wurde in 2 gleiche Teile geteilt, der eine Teil mit verd. Säure zersetzt und daraus mit Wasserdampf 1.22 g Diphenyl abgetrieben. In die zweite Hälfte wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre 4 g gepulvertes 9-Styryl-xanthylperchlorat eingetragen. Das Perchlorat ging anfangs schnell in Lösung, zum Schluß mußte etwas erwärmt werden. (Für den Versuch wurde ein Präparat verwandt, das aus dem Hydrochlorid mittels Überchlor-säure-Eisessig in grobkristalliner Form erhalten war. Das feinpulvrige Perchlorat, wie es aus Äther ausgefällt wird, reagiert wesentlich energischer.) Die Farbe der Lösung ging allmählich von braun nach gelb über. Man zersetzte dann mit verd. Schwefelsäure und trieb Äther, Benzol und Diphenyl mit Wasserdampf ab. An letzterem konnten 1.1 g gewonnen werden. (Nach der im theoretischen Teil gegebenen Gleichung hätten 0.8 g Diphenyl mehr entstanden sein müssen.) Das im Kolben zurückbleibende, spröde Harz krystallisierte man aus Eisessig um. Man erhielt zunächst eine farblose, in traubenförmigen Gebilden angeordnete, amorphe Masse, die nach nochmaligem Umkristallisieren in kleinen, farblosen Krystallwarzen anschoß, in denen unter dem Mikroskop derbe, radial angeordnete Prismen erkennbar waren. Die Substanz schmilzt bei 142—143°.

0.1503 g Sbst.: 0.4843 g CO₂¹⁾, 0.0764 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1250 g, 0.1309 g, 0.1655 g Sbst. in 9.88 g Benzol: $\Delta = 0.20^\circ, 0.21^\circ, 0.25^\circ$ (kryoskopisch).

C₂₇H₂₀O. Ber. C 90.04, H 5.6, M 360.
Gef. > —, 90.21, • 5.69, 5.64, • 323, 322, 342 [Mittel 329].

Für ein Di-styryl-xanthyl würde sich M = 566 berechnen.

Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol (I.).

Der Körper wird analog dem 9-Styryl-xanthenol aus Di-*p*-anisyl-styryl-methylperchlorat²⁾ erhalten. Die konzentrierte ätherische Lösung wird in einer Schale im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Es bleibt ein gelbes bis bräunliches Harz zurück. Evakuiert man jetzt, so entweichen die letzten Reste des Lösungsmittels unter Aufblähen des Rückstands zu einer blasigen und schaumigen Masse von großem Volumen. Droht diese über den Rand der Schale überzusteigen, so unterbricht man das Vakuum, worauf der Schaum zusammenfällt. Hat man dies mehrmals wiederholt, so erhält man schließlich auch nach dem Einsinken eine verhältnismäßig blasige und voluminöse Masse, die mit dem Spatel abgekratzt und vorsichtig pulverisiert werden kann.

Nach dem Trocknen im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz ist die Substanz so gut wie analysenrein.

0.1486 g Sbst.: 0.4371 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.5194 g CO₂, 0.0979 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₃. Ber. C 79.73, H 6.41.

Gef. • 80.24, 80.19, > 6.30, 6.20.

Der Körper bildet so ein sehr lockeres, schwach gelbliches Pulver, das bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. In trockner ätherischer Lösung bildet sich mit Überchlorsäure das früher (l. c.) beschriebene Styryl-di-*p*-anisyl-methylperchlorat zurück. Von dieser Substanz ist noch nachzutragen, daß sie je nach den zufälligen Fällungsbedingungen etwas anders gefärbt ist. Während die früheren Präparate in der Farbe an Bleisuperoxyd erinnerten, bekamen wir jetzt weiß-blauviolette bis rot-violette Fällungen. Auch ließ sich die Ausbeute auf bis zu 86% d. Th. steigern. Im verschlossenen Präparatenglas im Exsiccator aufbewahrt, hat sich das Perchlorat bisher über 6 Monate unverändert gehalten, wie folgende Titration eines solchen Präparats zeigt:

0.1807 g Sbst.: 3.2 ccm Ba(OH)₂ (Faktor 1.311).

C₂₈H₂₂O₃ClO₄. Ber. ClO₄ 23.2. Gef. ClO₄ 23.1.

¹⁾ Palladiumchlorür etwas geschwärzt.

²⁾ B. 54, 3008 [1921].

Die Darstellung des Eisenchlorid-Doppelsalzes des Styryl-di-*p*-anisyl-methylchlorids geschieht ebenso wie die des 9-Styryl-xanthylchlorid-Ferrichlorids. Nur darf die Lösung nicht erwärmt werden. Man erhält einen tiefdunkelroten Niederschlag. Ähnlich lässt sich auch ein Antimontrichlorid-Doppelsalz gewinnen.

Einwirkung von kochendem Eisessig auf Styryl-di-*p*-anisyl-carbinol.

Man kocht Styryl-di-*p*-anisyl-carbinol $\frac{1}{4}$ Stde. mit Eisessig, wobei die Farbe der Lösung allmählich von fuchsinrot nach einer schmutzigen Mischfarbe umschlägt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Umwandlungsprodukt in derben, langen, drusenförmig angeordneten Nadeln aus. Der Körper lässt sich am besten aus Eisessig umkristallisieren. Schmp. 188°. Mit Brom in Chloroform-Lösung gibt er eine fuchsinrote Färbung.

0.1517 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.2072 g Sbst.: 0.6372 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 0.536 g Sbst. in 10.0 und 12.1 ccm Benzol (K für Volum = 3200): $\Delta = 0.260^\circ$ und 0.218° (ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann¹⁾). — 16.2 mg Sbst. in 144.8 mg Campher: $\Delta = 6.5^\circ$ (nach Rast²).

(C₂₃H₂₀O₂)₂. Ber. C 84.11, H 6.15, M 676.
Gef. > 84.09, 83.9, * 6.09, 6.11, > 660, 666, 688.

Molgewichts-Bestimmung des »Triphenyl-allens« von K. H. Meyer und K. Schuster.

0.5591 g Sbst. in 11.1, 11.9, 13.3, 14.9 ccm Benzol (K für Volum = 3200): $\Delta = 0.308^\circ$, 0.290° , 0.258° , 0.222° (ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann). — 10 mg und 15.4 mg Sbst. in 74.4 und 103.4 mg Campher: $\Delta = 10^\circ$ und 11° (nach Rast²).

(C₂₁H₁₆)₂. Ber. M 536. Gef. M 523, 518, 521, 541, 538, 542, Mittel 530.

m-Styryl-di- β , β' -naphtho-xanthylperchlorat³).

Aus 3 g Di-naphtho-xanthon konnten 2.5 g = 52% d. Th. an Perchlorat gewonnen werden. Der reine Körper ist im Gegensatz zu der früheren Mitteilung des einem von uns ein recht beständiges, kaffeebraunes Pulver von grünem Oberflächenschimmer. Die Substanz sintert bei 140°, schmilzt von 140—160° langsam zusammen und zersetzt sich bei 174° unter Schwarzfärben und langsamem Aufschäumen.

¹⁾ Durch besonderen Versuch ermittelt.

²⁾ Ausgeführt von F. Ulrich.

³⁾ B. 54, 3006 [1921], Formel X.

0.2424 g und 0.4099 g Sbst.: 3.92 bzw. 6.63 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Faktor = 1.311).

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{ClO}_4$. Ber. ClO_4 20.60. Gef. ClO_4 21.09, 21.09.

1.3-Di-*p*-anisyl-3-phenyl-propanon-1 (XXVII.)

wurde in üblicher Weise aus Styryl-*p*-anisyl-keton¹⁾ (XXVI.) und 2 Mol. Magnesium-*p*-bromanisol gewonnen. Vor dem Aufarbeiten versuchte man, aus der rohen ätherischen Lösung mit Überchlorsäure das Di-*p*-anisyl-methylperchlorat auszufällen, jedoch ohne Erfolg. Das Keton wurde durch Destillation im Vakuum (Sdp. >200° bei 15 mm) und Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt und bildet schließlich farblose Krystalle vom Schmp. 89—90°. Alkohol, Äther, Benzol und Aceton lösen die Substanz leicht, Benzin und Methylalkohol schwieriger.

0.1625 g Sbst.: 0.4760 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 79.73, H 6.41.

Gef. ▶ 79.91, ▶ 6.44.

2.4.4'-Trimethoxy-benzophenon

ließ sich leicht aus *p*-Anisoylchlorid und Resorcin-dimethyläther in üblicher Weise nach Friedel und Crafts bereiten. Das erhaltene Öl krystallisiert nach längerem Stehen, worauf man aus Alkohol umkristallisiert. Man bekommt farblose Nadeln vom Schmp. 70—71°, die in Äther, Eisessig und Benzol leicht, in Benzin schwer löslich sind.

0.1700 g Subst.: 0.4396 g CO_2 , 0.0912 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 70.55 H 6.03

Gef. ▶ 70.55 H 5.94

2.2'-Dimethoxy-benzhydrol

entsteht aus Methyläther-salicylaldehyd und *o*-Brom-anisol nach Grignard. Es bildet farblose Krystalle vom Schmp. 85—86°. Aus dieser Substanz wurde durch Oxydation mit Chromsäure das bekannte 2.2'-Dimethoxy-benzophenon dargestellt.

0.2046 g Sbst.: 0.5542 g CO_2 , 0.1222 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 73.74, H 6.61.

Gef. ▶ 73.9, ▶ 6.7.

Versuche mit 1.1.3.3-Tetraaryl-allylalkoholen.

(Experimentell bearbeitet von G. Bremer und F. Thiel.)

Di-*p*-anisyl-[β , β -diphenyl-vinyl]-methylperchlorat (B.).

Die Darstellung dieses Körpers ist analog der des Di-*p*-anisyl-styryl-methylperchlorats (l. c.). Aus 13 g β , β -Diphenyl-

¹⁾ B. 25, 3536 [1892]; A. 384, 123 [1911].

vinylbromid und 8 g Di-*p*-anisylketon lassen sich ca. 9 g = 50—60% d. Th. erhalten. Für die angegebene Menge genügt eine Verdünnung auf 200—300 ccm, wenn man zunächst eine Probe im Reagensglas fällt, mit dem Glasstab kratzt, bis die anfangs ölige Fällung krystallin geworden ist, diese dann zur Hauptmenge zugibt und schließlich unter gutem Rühren das Perchloraat ausfällt. So bekommt man ein kleinkristallines Pulver von grünem Metallglanz, das sich aus einem Gemisch von Chloroform und Äther oder Benzol in gut ausgebildeten, prächtigen Krystallen erhalten lässt. Ähnliche Krystalle kommen auch aus der sehr verdünnten ätherischen Lösung des Carbinols auf Zusatz von Überchlorsäure nach einiger Zeit heraus. Im Reagensrohr schnell erhitzt, verpufft die Substanz, ihr Schmp. liegt bei 130—131°, doch erweicht sie schon bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade.

0.1663 g und 0.1756 g Sbst.: 2.55 ccm bzw. 2.70 ccm Ba(OH)₂ (Faktor = 1.311).

C₂₉H₂₅O₂ClO₄. Ber. ClO₄ 19.7. Gef. ClO₄ 20.0, 20.05.

Entsprechend wurde das Perchloraat aus dem Umsetzungsprodukt von 3 Mol. Magnesium-*p*-bromanisol und 1 Mol. β -Phenyl-zimtsäure-methylester gewonnen. Jedoch betrug hier die Ausbeute nur ca. 30—40% d. Th.

Der freie 1.1-Di-*p*-anisyl-3.3-diphenyl-allylalkohol ist ein amorpher Körper, der anscheinend sehr leicht Wasser abspaltet und in das 1.1-Di-*p*-anisyl-3.3-diphenyl-allen übergeht. Daher konnten keine stimmenden Analysenzahlen gewonnen werden. Doch kann man aus dem rohen Alkohol leicht das Perchloraat zurück erhalten, während Salzsäure und Eisenchlorid ihn in ein Doppelsalz überführen.

1.1-Di-*p*-anisyl-3.3-diphenyl-allen (XIX.) (B.).

Man erwärmt das eben beschriebene Perchloraat mit trockenem Pyridin. Es geht schnell unter Entfärben in Lösung. Darauf fällt man mit absol. Äther Pyridinperchloraat (Schmp. 284°):

0.1651 g Sbst.: 7.00 ccm Ba(OH)₂ (Faktor = 1.311)

C₈H₆NCIO₄. Ber. ClO₄ 55.40. Gef. ClO₄ 55.28

aus (aus 0.87 g Perchloraat entstanden 0.32 g Pyridinperchloraat, ber. 0.31 g), filtriert ab und verdampft den Äther und das Pyridin. Im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure erstarrt der Rückstand bald zu einer gelblichen Krystallmasse, die mit Methylalkohol verrieben und abgesaugt wird. So erhält man schneeweisse Krystalle, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol konstant bei 102—103° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, Überchl-

säure liefert ein Perchlorat, das in jeder Hinsicht mit dem vorn beschriebenen Perchlorat des Di-*p*-anisyl-diphenyl-allylalkohols identisch ist.

0.1381 g Sbst.: 0.4358 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.0665 g H₂O. 0.5620 g Sbst. in 9.75, 10.9, 12.0, 13.4 ccm Benzol (K für Volum = 3200): Δ = 0.459°, 0.408, 0.377, 0.323.

C₂₉H₂₄O₂. Ber. C 86.1, H 5.9. M 404.
Gef. » 86.1, 86.3, » 6.2, 6.1. » 404, 407, 400, 418.

9-[β , β -Diphenyl-vinyl]-xanthylperchlorat (XV.) (Th.)

kann leicht aus 13 g β , β -Diphenyl-vinylbromid, 2.4 g Magnesium und 6 g Xanthon in einer Ausbeute von 9—10 g = ca. 60% d. Th. erhalten werden. Die Ausfällung kann aus recht konzentrierter ätherischer Lösung geschehen (100—200 ccm). Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton wird auf dem siedenden Wasserbad getrocknet. Aus einem Gemisch von warmem Nitro-benzol und Benzol kommt die Substanz in schönen, roten Nadeln heraus, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Zur Weiterverarbeitung braucht die Substanz nicht umkristallisiert zu werden.

0.1282 g Sbst.: 2.08 ccm Ba(OH)₂ (Faktor = 1.311).
C₂₇H₁₉O₄ClO₄. Ber. ClO₄ 21.68. Gef. ClO₄ 21.15.

9-[β , β -Diphenyl-vinyliden]-xanthen (XVII.) (Th.)

bildete sich einmal, als die ätherische Lösung des rohen 9-[β , β -Diphenyl-vinyl]-xanthenols, wie sie bei der eben beschriebenen Grignardschen Reaktion entsteht, längere Zeit mit verd. Salzsäure stehen gelassen wurde. Es schied sich dabei in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen ab. Sonst kann die Substanz durch Hydrolyse des vorher beschriebenen Perchlorats leicht dargestellt werden. Sie ist in Benzol, Toluol und Chloroform besonders in der Hitze leicht, schwer in Benzin und Petroläther löslich. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzin lag der Schmp. bei 205—206°. Mit Überchlorsäure entsteht aus ätherischer Lösung das Perchlorat zurück, konz. Schwefelsäure löst mit leuchtend roter Farbe.

0.1258 g Sbst.: 0.4178 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.3987 g Sbst. gelöst in 10, 10.87, 11.7, 12.7, 13.8 ccm Benzol (K = 3200 für Volum): Δ = 0.368, 0.340, 0.312, 0.282, 0.251 (ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann).

C₂₇H₁₈O. Ber. C 90.47, H 5.06, M 358.
Gef. • 90.6, » 5.42, • 347, 345, 345, 356, 368 (Mittel 353).

Das

Umlagerungsprodukt des 9-[β, β -Diphenyl-vinyliden]-xanthens (Th.)

entsteht durch längeres Kochen der vorigen Substanz mit Eisessig. Am leichtesten gewinnt man es jedoch, indem man das 9-[β, β -Diphenyl-vinyl]-xanthylperchlorat mit Eisessig kocht, bis die anfangs tiefrote Farbe der Lösung völlig verschwunden ist. Das Umlagerungsprodukt krystallisiert dann schon während des Kochens aus. Es bildet kleine, derbe, würfelförmige, farblose Krystalle, die mit Säuren keine intensiven Färbungen mehr geben und nach dem Umkristallisieren aus Eisessig konstant bei 173—174° schmelzen.

0.1242 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.3432 g Sbst. gelöst in 10.7, 12.1, 13.7 ccm Benzol (K = 3200 für Volum): Δ = 0.275, 0.235, 0.201 (ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann).

C₂₇H₁₈O. Ber. C 90.47, H 5.06, M 358.

Gef. » 90.06, » 5.16, » 373, 386, 395 (Mittel 385).

9-[β, β -Diphenyl-vinyl]-xanthylchlorid-Hydrochlorid (Th.).

Leitet man in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung des oben beschriebenen Allen-Derivates trockne, gasförmige Salzsäure ein, so scheiden sich bald tiefrote Krystallnadeln aus, die indes mit überschüssiger Salzsäure wieder zerfließen, auf Zusatz von Petroläther und Kratzen aber leicht wiederzuerhalten sind. Die Substanz ist sehr empfindlich gegen die Luftfeuchtigkeit und muß schnell abgesaugt, abgepreßt und im Exsiccator getrocknet werden. Aus einem mit etwas Acetylchlorid versetzten Gemisch von Chloroform und Petroläther läßt sie sich umkristallisieren. An der Luft und im Exsiccator über Kalk gibt der Körper allmählich seinen gesamten Halogenwasserstoff ab und geht in das Allen-Derivat über. Dasselbe findet statt, wenn man ihn in Toluol suspendiert und einen sorgfältig getrockneten Luftstrom durchschickt. Die Titration der dabei abgespaltenen Säure ergibt, daß bis zur Entfärbung schon 2 Mol. Chlorwasserstoff entwichen sind.

0.1297 g Sbst.: 6.21 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ (nach Baubilgny). — 0.0652 g Sbst.: 2.30 ccm Ba(OH)₂ (Faktor = 1.311).

C₂₁H₂₀OCl₂. Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.97, 16.4.

Di-[9-(β, β -diphenyl-vinyl)-xanthyl] (XX.)¹⁾ (Th.)

wird nach der Methode, die wir vorn gelegentlich der Gewinnung des 9-Phenyl-9-styryl-xanthens beschrieben haben, dargestellt. Beim

¹⁾ Wir nehmen zunächst diese Formel als wahrscheinlichste an.

Eintragen des 9-[β, β -Diphenyl-vinyl]-xanthylperchlorats in die Grignardsche Verbindung verschwindet dieses unter lebhaftem Aufsieden des Äthers. Gleichzeitig scheidet sich die gesuchte Substanz als weißes Krystallpulver ab. Der Äther färbt sich anfangs grün, wird dann bräunlich-gelb und bekommt zum Schluß nach einigem Stehen die grüne Farbe wieder. Die Magnesiumsalze werden darauf durch kalte Salmiak-Lösung entfernt, worauf man den Wasserstoff, der die Apparatur anfangs durchströmt, gegen Kohlendioxyd ersetzt¹⁾. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht wird das Di-[9-(β, β -diphenyl-vinyl)-xanthyl] in dem von Schlenk²⁾ beschriebenen Filtrierrörchen im Kohlendioxyd-Strom abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Aus 3 g Perchlorat gewinnt man 1 g = ca. 40% d. Th. Nach dem weiter vorn beschriebenen Verfahren konnte die Bildung von 0.154 g Diphenyl, das sind 73% d. Th., nachgewiesen werden³⁾.

Der farblose Körper enthält wahrscheinlich noch 1 Mol. Krystall-Äther, dürfte also der analogen Molekülverbindung des Hexaphenyl-äthans entsprechen. Die trockne feste Substanz ist an der Luft einigermaßen beständig. Beim Lösen und Erhitzen tritt die im theoretischen Teil näher beschriebene Dissoziationserscheinung auf. Wegen des Äther-Gehalts wurde der Körper zunächst noch nicht analysiert.

Aus den Lösungen ist das mit Luft entstehende

9-[β, β -Diphenyl-vinyl]-xanthylperoxyd

leicht zu isolieren. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit der tiefroten Farbe der 9-[β, β -Diphenyl-vinyl]-xanthyl-Salze⁴⁾.

0.1604 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 0.3966 g CO₂, 0.0117 g H₂O.

C₅₄H₃₈O₄. Ber. C 86.87, H 5.13,
Gef. > 86.45, 86.56, > 5.87, 5.34.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Eine genauere Beschreibung der zweckmäßigsten Apparate für diese Umsetzungen wird später gegeben werden.

²⁾ A. 372, 2 [1909].

³⁾ Aus der Mutterlauge vom Di-[9-(β, β -diphenyl-vinyl)-xanthyl] kann man leicht etwa 1 g 9-Phenyl-9-[β, β -diphenyl-vinyl]-xanthen abscheiden.

⁴⁾ vergl. die ganz analoge Reaktion des Triphenyl-methylperoxyds, B. 33, 3156 [1900].