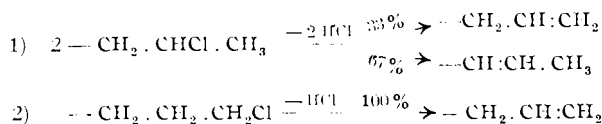


cyclen-(1) und Dodecyclen-(2), wie früher bereits festgestellt werden konnte, im Verhältnis 33:67 gebildet werden. Bei der Destillation kleinerer Säuremengen treten diese Unterschiede nicht mehr deutlich in Erscheinung. Undecylsäure, die letzte der zu erwartenden Säuren, wird immer in geringerer Menge erhalten als tatsächlich entstehen sollte. Das ist jedoch darauf zurückzuführen, daß bei der etwa 50 Stdn. dauernden Rektifikation etwa 5% Rückstand gebildet werden. Aus diesem wird zwar noch die der Säurezahl entsprechende Menge Undecylsäure errechnet, es sollten jedoch theoretisch statt 9 14.6 Mol.-% Undecylsäure erhalten werden, da sich die Halogenwasserstoffabspaltung folgendermaßen gestalten muß:



Hexadecan-Chlorierungsprodukte.

In genau gleicher Weise wurde *n*-Hexadecan chloriert und aufgearbeitet. Die Dechlorierung und Ozonisierung wurden sinngemäß wie beim Dodecyclen durchgeführt. Bei der Rektifikation des Säuregemisches wurden aus 80 g erhalten:

Tafel 3.

C-Zahl	Gewicht in g Mol.-Gew. $\times 100$		Mol.-%	C-Zahl	g	Gewicht in g Mol.-Gew. $\times 100$	Mol.-%
C ₆	5.0	43	13.70	C ₁₁	7.60	41	13.05
C ₇	5.47	42	13.40	C ₁₂	8.45	42	13.40
C ₈	5.70	40	12.7	C ₁₃	8.77	41	13.05
C ₉	6.69	42	13.4	C ₁₄	10.23	45	14.30
C ₁₀	6.94	40	12.7	C ₁₅	5.20	23	7.30

Zur Berechnung der Molprocente wurden nur die Säuren von C₈—C₁₅ zugrunde gelegt, da C₆ und C₇ mit C₁₀ bzw. C₉ identisch sein müssen.

Ein ähnliches Bild ergab auch die Untersuchung der Bromierungsprodukte von *n*-Dodecan.

100. Walther Dilthey, Horst Stephan und Wilhelm Oversohl: Dehydreniumsalze der Styrylxantheniumreihe (Dehydrenium, V. Mitteil. *).

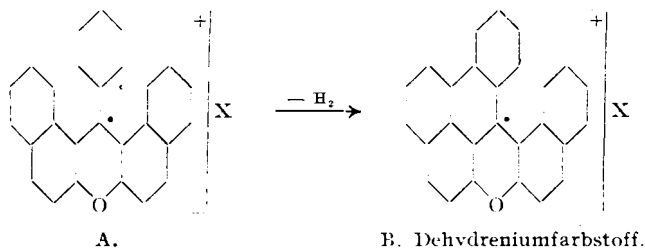
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April 1942.)

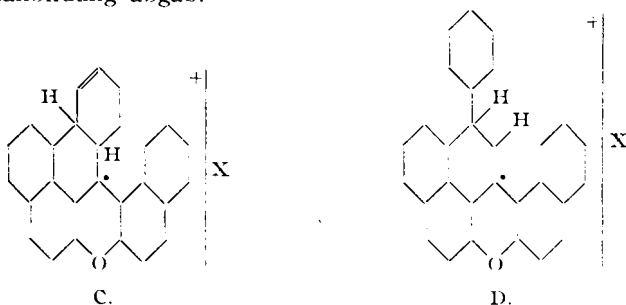
Unter Dehydreniumfarbstoffen*) versteht man *meso*-Aryl-dibenzoxantheniumsalze (A), die durch Belichtung oder Metallchloridschmelze unter Ringschluß dehydriert (B) werden. Die Untersuchung des Reaktions-

*) I. Mitteil.: W. Dilthey u. F. Quint, B. **69**, 1575 [1936]; II. Mitteil.: W. Dilthey, F. Quint u. J. Heinen, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 49 [1939]; III. Mitteil.: W. Dilthey, F. Quint u. H. Stephan, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 99 [1939]; IV. Mitteil.: W. Dilthey und H. Giebert, B. **75**, 211 [1942].

mechanismus bei der Belichtung ergab, daß das Salz selbst als Wasserstoff-acceptor wirkte, so daß nur die Hälfte des angewandten Salzes als Farbstoff, die andere jedoch als Methan von A anfiel¹⁾. Über den Weg, den die Wasser-



stoffatome bei dieser Disproportionierung einschlagen, konnte nichts ausgesagt werden. Vermutet werden konnte, daß sie unter Mitwirkung einer Äthylenlücke des *ms*-Phenylkerns ein nicht faßbares Dihydrocarbeniumsalz C geben würden, das aber sofort 2 Atome Wasserstoff an eine andere Molekel A unter Methanbildung abgab.



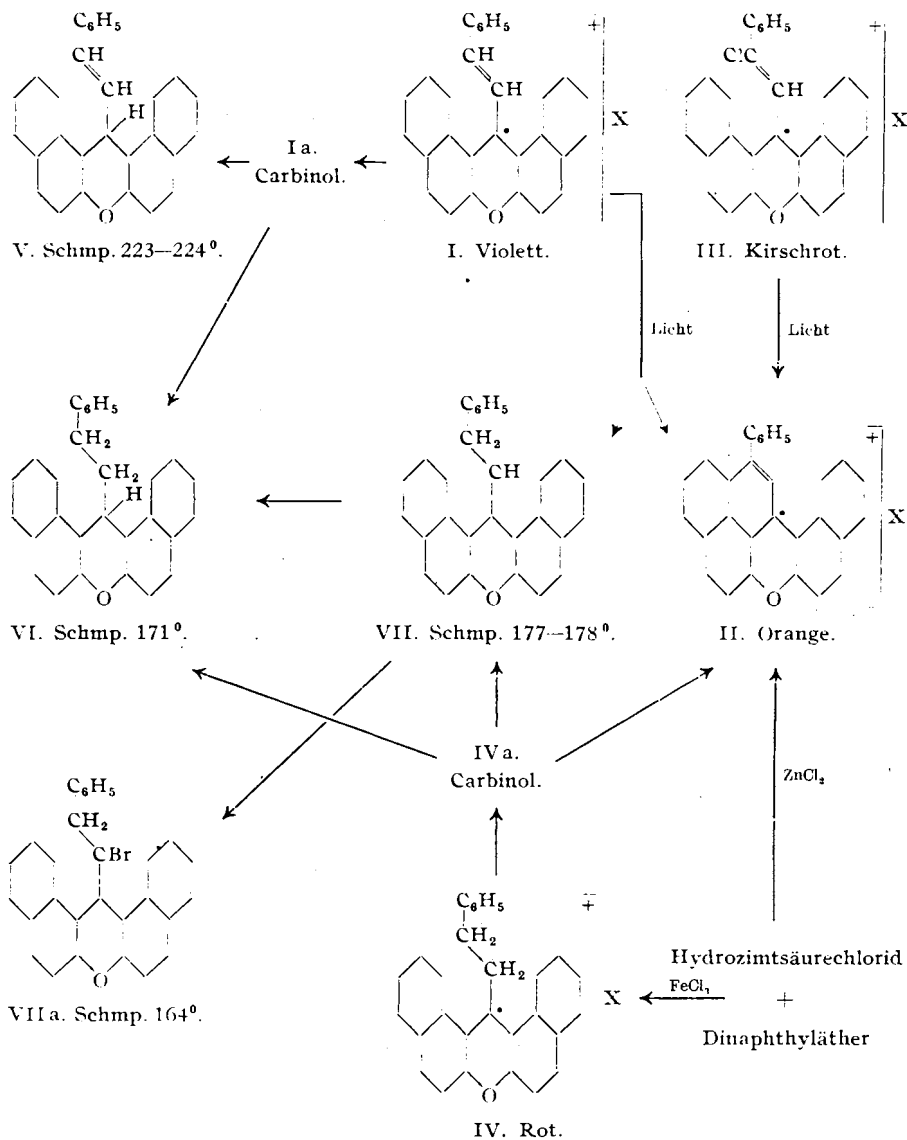
Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurden *ms*-Styryl-dibenzoxanthenumsalze I auf eine Dehydrierungsmöglichkeit nach II hin, u. U. über D, geprüft. Es ergab sich, daß die Dehydrierung sehr leicht vonstatten geht.

Die permanganatfarbenen Lösungen der *ms*-Styryl-dibenzoxanthenumsalze in Nitrobenzol oder Aceton verfärben sich im Licht recht schnell nach Orangerot und beginnen in sehr charakteristischer Weise in derselben Farbe intensiv zu fluorescieren. Man sieht, daß der Effekt der Belichtung — anders als bei allen bisher beobachteten Dehydrierungsreaktionen — hypsochrom ist. Die sonst immer beobachtete basizitätssteigernde Wirkung des Ringschlusses ist auch hier stark ausgeprägt: Während die violette Lösung der Styrylsalze I in Aceton durch Wasser sofort hydrolysiert wird, bleibt die orangefarbene Lösung der Dehydreniumsalze II beim Verdünnen mit Wasser lange Zeit erhalten. Die *ms*-Styryl-dehydreniumsalze sind stabile, gut krystallisierende Körper. Das Chlorzinkdoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und erweist sich als ein substantiver Baumwollfarbstoff, der die Faser in rot- bis rostbraunen, wenig koch- und lichtechten Tönen anfärbt. Es ist leicht zugänglich durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Zusammenschmelzen von β , β -Dinaphthyläther, Zimtsäurechlorid und Chlorzink bei 135°. Auch bei dieser Reaktion treten die violetten Styrylsalze als — hier nicht gefaßte — Vor-

¹⁾ E. Hertel u. G. Sock, Ztschr. physik. Chem. [A] **189**, 95 [1941].

stufe auf. Bei etwa 105° setzt die Dehydrierung ein, die bis dahin violette Schmelze wird orangefarben.

Der zunächst nicht erwartete stark hypsochrome Effekt der Dehydrierung ließ den Verdacht als berechtigt erscheinen, es handle sich hier nicht um eine Dehydrierung, sondern lediglich um einen Ringschluß unter Verschiebung eines H-Atoms im Sinne der Formel D.



Um dies zu prüfen, wurde das Chlorid der *trans*- β -Chlorzimsäure mit β , β -Dinaphthyläther mittels EisenIII-chlorids kondensiert. Es zeigte sich, daß die erhaltenen kirschroten *ms*-Chlorstyryl-dibenzoxantheniumsalze III

beim Belichten leicht und schnell unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in dieselben Dehydreniumsalze II übergehen, die aus den *ms*-Styryl-dibenzoxantheniumsalzen erhalten werden.

Durch diese Reaktion ist die Struktur von II wohl genügend gesichert und gezeigt, daß die *ms*-Styryl-dibenzoxantheniumsalze beim Belichten tatsächlich unter Abspaltung von zwei H-Atomen und unter Ringschlußbildung reagieren.

Um den Verbleib der beiden H-Atome zu ergründen, erschien es wünschenswert, das Verhalten von Hydrostyryl-xantheniumsalzen kennenzulernen. Durch Kondensation von β , β -Dinaphthyläther und Hydrozimsäurechlorid mittels EisenIII-chlorids erhält man IV; hieraus durch Hydrolyse das nicht krystalline Carbinol IVa, das aber sehr leicht durch Wasserabspaltung in VII übergeht. Dieses gibt mit Säuren die Salze zurück. Keines der von IV abzuleitenden Produkte gibt beim Belichten einen Dehydreniumfarbstoff, auch VII nicht, obwohl es ein Äthylen ist, dessen Doppelbindung durchaus aromatischen Charakter hat. Sie vermag, da sie polarisiert ist, nur unpolar-polar zu addieren; das Brom-bromid ist aber nicht faßbar, sondern stößt sofort HBr aus unter Bildung des Substitutionsproduktes VIIa. Ob geringe Mengen Eisen, die von der Darstellung her noch anhaften könnten, den Vorgang katalytisch beschleunigen, wurde nicht weiter untersucht.

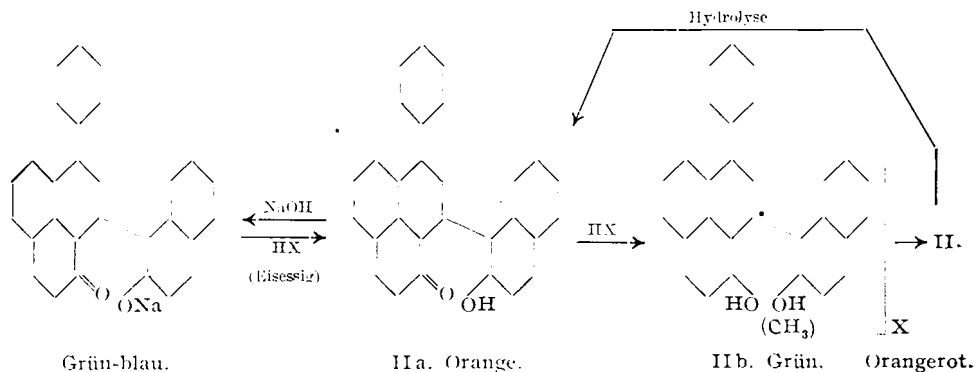
In die Dehydreniumsalzreihe gelangte man erst durch die Zinkchlorid-Schmelze von z. B. IV und kam damit zu den Dehydreniumsalzen II, die durch Belichten der Styryl-dibenzoxantheniumsalze erhältlich sind. Hierdurch ist bewiesen, daß zum Zustandekommen des Ringschlusses die Äthylenlücke des Styrylrestes notwendig ist. In der Zinkchlorid-Schmelze der Dihydroverbindungen dürfte diese zunächst entstehen und dann erst der Ringschluß eintreten.

Die zweite Frage, ob die durch Belichtung oder durch Zinkchlorid-Schmelze erhaltenen Ringschluß-Salze ein Mol. H_2 mehr oder weniger enthalten, also der Formel II oder D entsprechen, kann ebenfalls eindeutig beantwortet werden. Die beiden aus Dihydrozimsäurechlorid und Zimsäurechlorid erhaltenen Salze (Zinkchloriddoppelsalz und Perchlorat) zeigen die gleiche Farbe und Lösungsfarbe, verhalten sich auch gegenüber Belichtung beide gleich indifferent. Die allerdings sehr hoch liegenden Schmelzpunkte, die gleichzeitig Zersetzungspunkte sind, sind zunächst verschieden. Als man jedoch die beiden nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Zinkchloridsalze nochmals aus Aceton-Wasser unter Zugabe von etwas Zinkchlorid und ein paar Tropfen konz. Salzsäure umkrystallisierte, ergaben sich in Farbe, Löslichkeit, Lösungsfarbe und Krystallform vollkommen gleiche Krystalle, deren Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkt bei 243—244° (unter Zersetzung) lagen. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Perchlorate differieren in den Schmelzpunkten nur etwas. Nachdem sie jedoch in der gleichen Weise umkrystallisiert waren, schmolzen sie wie ihre Mischprobe bei 272—273°. Da, wie oben ausgeführt, das aus Zimsäurechlorid hergestellte Salz dehydriert sein muß, ist anzunehmen, daß auch bei der Darstellung aus Hydrozimsäurechlorid die zweite Dehydrierung während der Reaktion, wahrscheinlich im letzten Stadium, stattfindet und daß es sich auch bei den Salzen aus Hydrozimsäurechlorid um echte Dehydreniumsalze der Formel II handelt. Die Zusammengehörigkeit der beiden nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen isomeren Äthylene V und VII konnte

dadurch einwandfrei nachgewiesen werden, daß es gelang, beide (oder die zugehörigen Carbinole Ia bzw. IVa) in dasselbe gänzlich hydrierte Xanthan VI überzuführen.

Es bliebe nun noch die Frage nach der Aufnahme der bei der Dehydrierung frei werdenden H-Atome zu erörtern. Bekanntlich tritt bei der Dehydreniumsalzbildung aus den *ms*-Phenyl-dibenzoxantheniumsalzen ein Mol. des Salzes selbst als H-Acceptor auf, so daß die Hälfte der angewandten Verbindung als Dehydreniumfarbsalz, die andere als zugehöriges Xanthan anfällt. Bei den Styrylcarbeniumsalzen tritt ebenfalls eine Salzmolekel als Acceptor des Wasserstoffs auf, aber nicht am Carbenium-C-Atom wird H aufgenommen, sondern an der Äthylenlücke; es entsteht die Äthylidenverbindung VII, deren Perchlorat so viel weniger beständig ist als die Salze I und II, daß es bei der Dehydrierung nicht ausfällt.

Bei der Hydrolyse der Styryl-dehydreniumsalze II wurden meist stark verschmierte, grünbraune Produkte erhalten, aus denen sich schließlich eine orangefarbene Verbindung herausarbeiten ließ, während ein farbloses Carbinol nicht zu erhalten war. Diese an Stelle eines Carbinols gewonnene Verbindung zeigte eine Reihe beachtenswerter Eigenschaften. Sie bildet mit Eisessig gelborange Lösungen, die sich nach kurzer Zeit — im Licht wie im Dunkeln, schnell beim Erwärmen — rotorange färben und orange zu fluorescieren beginnen. Nach Perchlorsäurezusatz erhält man aus den fluorescierenden Lösungen das Dehydreniumperchlorat II. Die frische, nicht fluoreszierende Lösung in Eisessig färbt sich nach Mineralsäurezusatz momentan grasgrün, wird dann schnell olivgrün bis braun und nimmt schließlich auch Farbe und Fluorescenz der Dehydreniumsalze an. Nicht so gut ist der gleiche Farbwechsel in 85-proz. Schwefelsäure zu beobachten. — Die orangegelbe Lösung des Stoffs in Alkohol wird durch Natronlaugezusatz grünblau. Gießt man die grünblaue Lösung in Eisessig, so bildet sich die orange Lösung mit den charakteristischen, eben geschilderten Farbveränderungen zurück. Schon die Tatsache, daß es noch nie gelungen ist, ein Carbinol eines Dehydreniumsalzes zu erhalten, weist darauf hin, daß derartige Carbinole nicht stabil sind. Das gilt auch im vorliegenden Fall. Es ist wahrscheinlich, daß das Carbinol bei der Hydrolyse unter Ringöffnung reagiert:



Durch eine derartige Formulierung wird sowohl die orange Farbe des Stoffs als auch sein Verhalten gegen Eisessig (nicht salzbildend), Mineralsäure und Alkali erklärt.

Diese Formulierung von IIa als *peri*-Naphthindenon-Derivat (natürlich könnte auch der Naphthalinkern chinoid sein) wird dadurch gestützt, daß es gelingt, IIa in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat zu methylieren. Das Methylierungsprodukt liefert ein grasgrünes Perchlorat IIb, dessen Beständigkeit gering ist, denn es löst sich in nicht mineralsäurehaltigem Eisessig nur mit der orangegelben Farbe des Naphthindenon-Derivats.

Beschreibung der Versuche.

ms-Hydrostyryl-1.2, 7.8-dibenzo-xanthenium-Eisenchlorid-doppelsalz (IV).

2.7 g Dinaphthyläther und 3.4 g Hydrozimtsäurechlorid werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 3 g sublimiertem EisenIII-chlorid kräftig gerührt, bis die Hauptreaktion vorbei ist. Man erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden, saugt ab und zieht nach Trocknen überschüssiges Ferrichlorid mit verd. Salzsäure aus. Braunrotes, feinkristallines Pulver (4.5 g).

167.0 mg Sbst.: 22.6 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{OCl}$, FeCl_3 . Ber. Fe 9.58. Gef. Fe 9.47.

Zur Darstellung des Carbinols IVa gibt man 20 g Eisendoppelsalz in eine Mischung aus 200 ccm Aceton + 50 ccm Ammoniak (25-proz.), erhitzt einige Minuten zum Sieden, saugt heiß ab und kocht den Rückstand noch 2-mal mit 80 ccm Aceton aus. Die vereinigten Filtrate werden in etwa 1 l Wasser eingerührt. Das Carbinol wird durch Zusatz von Calciumchloridlösung ausgeflockt. Gelbliches, nicht kristallines Pulver (10 g).

ms-Phenyl-äthyliden-1.2, 7.8-dibenzo-xanthen (VII).

2 g Carbinol werden in wenig heißem Eisessig, dem man einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt hat, gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Äthylidenverbindung in feinen weißen Nadeln aus, die leicht aus Dioxan, Eisessig, Alkohol, Benzol und Toluol umkristallisiert werden können (1.5 g). Schmp. 176—177°.

4.883 mg Sbst.: 16.185 mg CO_2 , 2.310 mg H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 90.59, H 5.25. Gef. C 90.40, H 5.29.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung gelborange mit gelbgrüner Fluoreszenz. Die Eisessiglösung ist blaßrot und färbt sich auf Zusatz starker Säuren tiefrot.

Die Äthylidenverbindung kann auch aus der Zinkchloridschmelze von Dinaphthyläther und Hydrozimtsäurechlorid wie folgt gewonnen werden: Die Schmelze wird, wie bei der Darstellung des dehydrierten Zinkchloriddoppelsalzes beschrieben, mit Eisessig ausgezogen. Nach 5—6 Stdn. fällt die Äthylidenverbindung in weißen Nadeln aus, noch bevor das Zinkchloriddoppelsalz auskristallisiert. Ein Gemisch der aus der Schmelze und der durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol erhaltenen Äthylidenverbindung zeigt keine Schmelzpunktniedrigung. Die aus beiden Stoffen erhaltenen Perchlorate sind ebenfalls identisch. Die Äthylidenverbindung entfärbt Bromwasser und Permanganatlösung.

Perchlorat: 2 g der Verbindung werden in etwa 300 ccm heißem Eisessig tropfenweise mit 5 ccm 70-proz. Überchlorsäure versetzt, worauf die Lösung sich tiefrot färbt. Beim Erkalten fällt das Perchlorat aus (2.3 g). Tiefrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 199—201°.

12.470 mg Sbst.: 3.770 mg AgCl.

$C_{29}H_{21}O.ClO_4$. Ber. Cl 7.32. Gef. Cl 7.48.

Die Eisessiglösung des Perchlorats ist blaßrot; beim Erkalten krystallisiert die Äthylidenverbindung aus. In Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid löst sich das Perchlorat mit roter Farbe. Diese Lösungen werden im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilberdampfampe langsam dehydriert; es tritt orange Fluoreszenz auf. Durch Zinkchloridschmelze kann das Perchlorat in das Dehydreniumsalz II übergeführt werden.

ms-Hydrostyryl-1,2, 7,8-dibenzo-xanthan (VI).

2 g der Äthylidenverbindung werden in 300 ccm heißem Eisessig mit etwa 20 g Zinkstaub zusammengegeben und langsam mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach der Reduktion bleibt die vorher rote Lösung farblos. In Wasser gegossen weiße Flocken, die aus Äther, u. U. mit Tierkohle, derbe weiße Krystalle liefern (1.9 g). Schmp. 171°.

4.925 mg Sbst.: 16.235 mg CO_2 , 2.56 mg H_2O .

$C_{29}H_{22}O$. Ber. C 90.12, H 5.74. Gef. C 89.91, H 5.82.

Die in konz. Schwefelsäure zunächst farblose Lösung wird langsam orange und zeigt grüne Fluoreszenz.

Die Oxydation dieses Xanthans mit Bleidioxyd in Eisessig liefert 1) die Äthylidenverbindung VII (Schmp. 176—177°, Mischprobe), 2) das Dibenzo-xanthon (Schmp. 193—194°).

ms-[α -Brom- β -phenyl-äthyliden]-1,2, 7,8-dibenzo-xanthan (VIIa).

2 g VII werden in 300 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0.7 g Brom in 50 ccm Eisessig versetzt und im Dunkeln aufbewahrt (VII: $Br_2 = 1:1$). Nach etwa 2 Wochen krystallisiert eine Verbindung aus (1 g), die aus Eisessig in blaßrosafarbenen, verwachsenen Nadeln, Schmp. 164°, erhalten wird.

12.030 mg Sbst.: 4.840 mg AgBr.

$C_{29}H_{19}O.Br$. Ber. Br 17.26. Gef. Br 17.12.

Oberhalb 120° verfärbt sich das Produkt nach Violett. In Eisessig löst es sich blaßrot. Auf Zusatz von Säuren wird die Farbe bläulichrot. Es entfärbt Permanganatlösung und Bromwasser.

Durch Bromüberschuß wird in Eisessiglösung ein Perbromid erhalten, das, aus Eisessig umkrystallisiert, ein rotes Pulver darstellt.

11.399 mg Sbst.: 13.730 mg AgBr.

$C_{29}H_{19}O.Br_3$. Ber. Br 51.0. Gef. Br 51.2.

Das Perbromid löst sich mit blauroter Farbe in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol. Die Eisessiglösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne daß Ausfällung eintritt. Im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung verändert sich eine Lösung in Eisessig oder Nitrobenzol nicht.

ms-Styryl-1,2, 7,8-dibenzo-xanthenium-Eisenchlorid-doppelsalz (I)²⁾.

2.7 g Dinaphthyläther und 3.4 g Zimtsäurechlorid werden in 20 ccm CS₂ mit 3 g sublimiertem FeCl₃ im Dunkeln turbiniert, bis die Hauptreaktion beendet ist. Nach 1-stdg. Kochen absaugen, gründlich mit CS₂ waschen und nach Trocknen überschüssiges Eisenchlorid mit verd. Salzsäure ausziehen. Man erhält 5 g eines schwarzvioletten, feinkrystallinen Pulvers. Da sich das Doppelsalz in Lösung beim Erwärmen schnell verändert, ist Umkrystallisieren nicht möglich. Es kann aber über das Carbinol Ia — in Benzol + FeCl₃ + Acetylchlorid — in violetten bronzeschillernden Blättchen erhalten werden, deren permanganatfarbene Lösungen (Nitrobenzol, Aceton) sich im Licht orange färben.

301.4 mg Sbst.: 40.0 mg Fe₂O₃. — 204.9 mg Sbst.: 203.3 mg AgCl.

C₂₉H₁₉O, FeCl₄. Ber. Fe 9.6, Cl 24.42. Gef. Fe 9.3, Cl 24.5.

ms-Styryl-1,2, 7,8-dibenzo-xanthenol: Man gibt 25 g des rohen Eisensalzes zu einer Mischung aus 200 ccm Aceton und 50 ccm Ammoniak (25-proz.) und erhitzt kurz zum Sieden. Es wird heiß abgesaugt und der Rückstand nochmals mit 150 ccm Aceton ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden in 1000 ccm Wasser eingerührt. Das Ausflocken wird durch Zusatz von etwas Calciumchlorid beschleunigt (15 g).

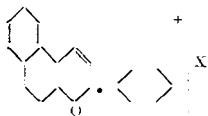
ms-Hydrostyryl-1,2, 7,8-dibenzo-xanthen (VI).

1 g *ms*-Styryl-dibenzo-xanthenol wird in 100 ccm absol. Alkohol mit 5 g dünn geschnittenem Natrium versetzt. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion wird 4—5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit 500 ccm kaltem Wasser fällt das Reduktionsprodukt flockig aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther wurde 0.1 g Krystalle erhalten. Schmp. 171°. Im Gemisch mit dem aus dem Xanthen V erhaltenen Xanthen VI trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

ms-Styryl-1,2, 7,8-dibenzo-xanthenium-perchlorat (I).

Wegen der Lichtempfindlichkeit der Verbindung arbeitet man im gedämpften Licht. — 10 g des rohen Carbinols in 600 ccm kaltem Eisessig rasch lösen, filtrieren und 3 ccm 70-proz. Perchlorsäure in 50 ccm Eisessig hinzugeben. Dunkelrote, kleine, derbe, grünglänzende Nadeln (8.5 g). In Aceton und Nitrobenzol mit Permanganatfarbe leicht löslich. Die Acetonlösung wird durch Wasser hydrolysiert. Sintert ab 140° und schmilzt bei 160° unter Gasentwicklung.

²⁾ Solche Salze können analog dem Verfahren von K. Ziegler u. C. Ochs aus Dibenzo-xanthon und ω-Bromstyrol + Mg erhalten werden (B. 55, 2259 [1922]). Versuche, sie aus Zimtaldehyd und 2-Naphthol (1:2) zu bereiten, mißlingen, da hierbei nur 1:1 Kondensation zu Benzoflaveniumsalzen stattfand, die schon von Le Fèvre, Le Fèvre u. Pearson, Journ. chem. Soc. London 1934, 37, aus 2-Naphthol-1-aldehyd + Acetophenon erhalten wurden. Die Schmelzpunkte der Eisensalze (187—188°) stimmen überein, während unser Perchlorat bei 243—244° schmolz (Le Fèvre 216—220°). Ein nach den genannten Autoren bereitetes Perchlorat zeigte jedoch ebenfalls den Schmp. 243—244° und gab mit unserem keine Schmelzpunktserniedrigung.



334.8 mg Sbst.: 96.1 mg AgCl.

$C_{29}H_{19}O_4 \cdot ClO_4$. Ber. Cl 7.35. Gef. Cl 7.10.

Das gleiche Perchlorat wurde durch Einwirkung von ω -Bromstyrol und Magnesium auf Dibenzoxanthon (Schmp. 194⁰) erhalten.

ms-Styryl-1.2, 7.8-dibenzo-xanthen (V).

2 g Perchlorat (I) werden mit 20 g Zinkstaub fein verrieben und mit 300 ccm kaltem Eisessig + 20 ccm konz. Salzsäure einige Minuten bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Lösung wird nun durch eine Glassinternutsche (Porenweite 3) in etwa 500 ccm, etwas $CaCl_2$ enthaltendes Wasser gesaugt. Das ausfallende, rosafarbene Produkt wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Eisessig ausgekocht. Das Rohmethan wird zur Reinigung aus Chloroform-Petroläther unter Tierkohlezusatz umgefällt. Farblose, kleine Prismen (0.5 g), Schmp. 222—224⁰ (Zers.). — Schüttelt man die kalte Eisessig-Lösung in gedämpftem Licht mit etwas PbO_2 durch, so beobachtet man das Auftreten der violetten Farbe der Styryl-dibenzo-xantheniumsalze. Am Licht und in der Wärme wird die Lösung schnell orangefarben und beginnt, in derselben Farbe zu fluorescieren. Mit Schwefelsäure wird die Verbindung sehr langsam orange mit orange Fluoreszenz.

37.90 mg Sbst.: 125.46 mg CO_2 , 17.75 mg H_2O .

$C_{29}H_{20}O$. Ber. C 90.57, H 5.25. Gef. C 90.28, H 5.24.

Dehydro-*ms*-styryl-1.2, 7.8-dibenzo-xanthenium-Chlorzinkdoppelsalz (II).

Ein Gemisch aus 2.7 g β, β -Dinaphthyläther, 1.7 g Zimtsäurechlorid und 2.5 g wasserfreiem Chlorzink wird fein verrieben. Man erkennt an der auftretenden Violettfärbung, daß die Reaktion bereits einsetzt. Das Gemisch wird langsam im Ölbad erwärmt. Die Masse sintert bald unter schwacher HCl-Entwicklung zu einer violetten Schmelze zusammen. Sie enthält in diesem Stadium wohl das *ms*-Styryl-dibenzoxanthenium-Chlorzinkdoppelsalz.

Erwärmt man langsam weiter bis auf 135⁰, so beginnt ab etwa 110⁰ unter heftigem Aufschäumen eine starke HCl-Entwicklung. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Reaktion zu Ende. Die nun zähflüssige dunkelorangerote Schmelze löst sich in Nitrobenzol orange (Farbe und Fluoreszenz). Sie wird mit 130 ccm Eisessig ausgekocht. Dabei scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, dunkelroten, grünlänzenden Blättchen aus.

Wird dieses Zinksalz aus einer Lösung in Aceton-Wasser nach Zusatz von etwas $ZnCl_2$ und wenig konz. Salzsäure umkrystallisiert, so erhält man braunrote Krystalle, die bei 243—244⁰ (Zers.) schmelzen.

Dasselbe Salz (Mischprobe) erhält man auch aus einer $ZnCl_2$ -Schmelze von Dihydrozimtsäurechlorid und Dinaphthyläther, wenn man es in genau gleicher Weise aus Aceton-Wasser umkrystallisiert (Ausb. 30—40%).

Verwendet man statt der Säurechloride die Säuren selbst, so sind die Ausbeuten mangelhaft.

Die Zinksalze können in Aceton-Wasser mit NH_3 hydrolysiert werden (siehe später). Das braune Hydrolysenprodukt gibt in Eisessig mit Überchlorsäure das Perchlorat, welches aus Aceton-Wasser + $HClO_4$ in dunkel-

roten Krystallen vom Schmp. 272—273° erhalten wird. Die Perchlorate aus Zimtsäure- und Dihydrozimtsäurechlorid sind identisch (Mischprobe).

225.4, 13.85 mg Sbst.: 65.8, 4.16 mg AgCl.

$C_{29}H_{20}O \cdot ClO_4$. Ber. Cl 7.3. Gef. Cl 7.2, 7.4.

Hydrolyse des Dehydreniumsalzes (II).

peri-Naphthindenon-Derivat (IIa).

Die wie oben bereitete Schmelze aus 13.5 g β , β -Dinaphthyläther, 9.5 g Zimtsäurechlorid und 12 g Chlorzink wird in 150 ccm siedendem Alkohol gelöst und die Lösung in 400 ccm verd. Ammoniak gegossen. Der ausgefallene rotbraune Körper wird scharf getrocknet und mit 200 ccm kaltem Benzol kräftig durchgeschüttelt. Es tritt weitgehend Lösung ein. Nach einigen Stunden hat sich ein feinkrystalliner, gelber bis brauner Stoff ausgeschieden.

Zur Reinigung wird aus Toluol unkristallisiert. Man kocht dabei nur eben auf und filtriert sofort ab, da sich die unreine Verbindung beim Kochen in Lösung schnell zersetzt. — Orangerote, z. Tl. miteinander verfilzte Rhomben. Schmp. 195—198° (Zers.). Mäßig löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, Ligroin, Äther, leicht in Pyridin.

Die charakteristischen Veränderungen der instabilen Eisessig-Lösung der Verbindung sind im allgemeinen Teil beschrieben.

33.90, 31.45 mg Sbst.: 108.59, 100.70 mg CO_2 , 14.55, 13.81 mg H_2O .

$C_{29}H_{18}O_2$. Ber. C 87.41, H 4.56. Gef. C 87.36, 87.33, H 4.80, 4.91.

Methylierung: 4 g von IIa (Rohprodukt) werden unter Erwärmen in 150 ccm Aceton gelöst. Zu der filtrierten Lösung gibt man eine aus 2 g NaOH und 10 ccm Wasser bereitete Natronlauge und schüttelt, bis die orangegelbe Farbe der Lösung nach einigen Minuten in Blau übergegangen ist. Dann gibt man tropfenweise und unter Schütteln 2.5 g Dimethylsulfat hinzu. Nach dem Farbumschlag in Orangegelb wird die Lösung in 500 ccm Wasser eingerührt. Das Produkt ist nach 2-maligem Umfällen aus Benzol-Benzin rein. — Kleine, orangefarbene, sternförmig oder kuglig vereinigte Säulen. Schmp. 218°. Beim Erhitzen der Eisessig-Lösung tritt langsam Ringschluß zum Dehydreniumsalz II unter CH_3OH -Abspaltung ein.

27.40 mg Sbst.: 87.80 mg CO_2 , 11.8 mg H_2O .

$C_{30}H_{20}O_2$. Ber. C 87.34, H 4.89. Gef. C 87.39, H 4.82.

Perchlorat (IIb): 2 g des einmal umgefällten Methylierungsproduktes werden fein zerrieben und in 20 ccm Eisessig suspendiert. Dann werden 3 ccm 70-proz. Perchlorsäure zugegeben. Man schüttelt um, bis das Indanon nach kurzer Zeit in Lösung gegangen ist. Aus der tiefgrünen Lösung scheidet sich das Perchlorat bald ab; es wird nach 2 Stdn. abgesaugt und kurz mit einem mit Perchlorsäure versetzten Gemisch aus Äther und wenig Eisessig gewaschen. Kleine, dunkelgrüne Krystalle. Schmp. gegen 160°, gegen 200° tritt stürmische Zersetzung ein. Löslich mit olivgrüner bis grasgrüner Farbe in Nitrobenzol. In Eisessig und Aceton erfolgt Hydrolyse. Die mit Perchlorsäure versetzte grüne Eisessig-Lösung verfärbt sich nach einigen Tagen und beginnt, orange zu fluorescieren; beim Kochen tritt der Ringschluß unter CH_3OH -Abspaltung rasch ein.

126.7 mg Sbst.: 2.53 ccm n'_{10} -AgNO₃³⁾.

C₃₀H₂₁O₂.ClO₄. Ber. Cl 6.92. Gef. Cl 7.08.

Dehydrierung des *ms*-Styryl-1.2, 7.8-dibenzo-xantheniumperchlorats (I) durch Belichten.

Je 1 g des durch EisenIII-chlorid-Kondensation von β , β -Dinaphthyläther mit Zimtsäurechlorid und des nach Grignard aus 1.2, 7.8-Dibenzo-xanthon erhaltenen Perchlorats werden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und im Sonnenlicht belichtet. Wenn sich nach einigen Tagen der Farbton nicht mehr ändert, versetzt man mit je 40–50 ccm Benzol und läßt über Nacht stehen. Die auskrystallisierten Dehydreniumsalze (je etwa 0.5 g) werden aus Eisessig umgelöst. Kleine, grünglänzende derbe Nadeln. Schmp. 278–282°. Im Gemisch untereinander sowie im Gemisch mit dem bei der Chlorzink-Kondensation (von IV) erhaltenen Perchlorat keine Schmelzpunktserniedrigung. Die vereinigten Mutterlaugen wurden eingedunstet und der Rückstand aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 177–178° (0.4 g). Identisch mit VII (Mischprobe).

Kondensation von β , β -Dinaphthyläther mit β -Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid: *ms*-Chlorstyryl-dibenzo-xantheniumsalze (III).

3.6 g β -Chlor-*trans*-zimtsäure⁴⁾ gibt man in 60 ccm CS₂, fügt 2.5 g über Leinöl destilliertes Thionylchlorid hinzu und kocht 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten gibt man 5.4 g β , β -Dinaphthyläther hinzu und nach dessen Lösung unter Rühren und Lichtausschluß 4 g sublimiertes EisenIII-chlorid. Nach 1-stdg. Rühren saugt man ab, wäscht gründlich mit CS₂ und nach dem Trocknen zur Entfernung überschüssigen EisenIII-chlorids kurz mit verd. Salzsäure. Rotes, krystallines Pulver (5 g). (Die nicht umgesetzte β -Chlor-*trans*-zimtsäure kann man zurückgewinnen.)

Zur Reinigung des Doppelsalzes kann man nach der für das entsprechende *ms*-Styrylsalz angegebenen Vorschrift verfahren. Rote, grünglänzende Blättchen. Schmp. gegen 170° unter Gasentwicklung.

Leicht löslich in Nitrobenzol, Aceton. (Die Acetonlösung wird durch Wasser hydrolysiert.) Mäßig löslich in heißem Eisessig. Beim Belichten bildet sich in kurzer Zeit das Dehydreniumsalz: Die kirschroten Lösungen werden orangerot und beginnen, intensiv orange zu fluorescieren.

91.6 mg Sbst.: 7.38 ccm n'_{10} -AgNO₃. — 305.1 mg Sbst.: 40.6 mg Fe₂O₃.

C₂₉H₁₈OCl, FeCl₄. Ber. Cl 28.81, Fe 9.07. Gef. Cl 28.6, Fe 9.3.

ms-Chlorstyryl-1.2, 7.8-dibenzo-xanthenol (entsprechend III).

5 g des rohen Eisenchloridsalzes werden in 75 ccm Aceton aufgeschlämmt. Man gibt bis zur völligen Hydrolyse konz. Ammoniak hinzu, kocht auf, filtriert heiß und kocht den Rückstand nochmals mit 50 ccm Aceton aus. Die Filtrate werden in 500 ccm Wasser eingerührt und das Carbinol mit wenig CaCl₂ ausgeflockt (2.2 g). Zur Reinigung wird das Rohprodukt einmal mit Mittel-Ligroin (150 ccm auf 5 g) ausgekocht und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Prismen. Beginnt sich bei etwa 135° zu

³⁾ Soda-Pottasche-Aufschluß. Potentiometrische Titration.

⁴⁾ S. P. Mulliken, Dissertat. Leipzig 1890, S. 42.

verfärben und schmilzt zwischen 161° und 165° unter Gasentwicklung zu einer roten Masse. Halochromie in konz. H_2SO_4 rot (später tritt Fluoreszenz auf).

32.79 mg Sbst.: 96.11 mg CO_2 , 13.10 mg H_2O . — 102.2 mg Sbst.: 2.37 ccm n_{D}^{20} - AgNO_3 .

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 80.07, H 4.41, Cl 8.61. Gef. C 79.94, H 4.47, Cl 8.23.

ms-Chlorstyryl-1.2, 7.8-dibenzo-xantheniumperchlorat (III).

2 g des rohen Carbinols werden in 100 ccm 50° warmem Eisessig im Dunkeln suspendiert. Man gibt 2 ccm 70-proz. Perchlorsäure hinzu, schüttelt kräftig durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Nach einigen Stunden krystallisiert das Perchlorat in roten, derben, grünglänzenden Krystallen. Es kann unter Lichtausschluß aus Eisessig umkrystallisiert werden und schmilzt zwischen 160° und 170° unter bisweilen explosiver Zersetzung und Gasentwicklung. Die Acetonlösung wird durch Wasser hydrolysiert.

100.0, 100.9 mg Sbst.: 3.60, 3.50 ccm n_{D}^{20} - AgNO_3 .

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{OCl}_2\text{ClO}_4$. Ber. Cl 13.72. Gef. Cl 12.8, 12.3.

Die bei verschiedenen Präparaten schwankenden, zu tief liegenden Chlorwerte weisen darauf hin, daß die Substanz z. Tl. schon in den Dehydreniumkörper übergegangen war.

Reaktion des *ms*-Chlorstyryl-dibenzo-xantheniumperchlorats (III) im Licht.

Der Ringschluß erfolgt nach der schon angegebenen Vorschrift durch Belichten in Nitrobenzol. Das mit Benzol krystallin ausgefällte Dehydreniumsalz wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Es zeigt den Schmelzpunkt (Mischprobe) und alle Eigenschaften des Dehydro-*ms*-styryl-dibenzo-xantheniumperchlorats II.

103.8 mg Sbst.: 2.15 ccm n_{D}^{20} - AgNO_3 .

$\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{ClO}_4$. Ber. Cl 7.38. Gef. Cl 7.35.

Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Hoechst, danken wir für die Überlassung von Präparaten.

101. Willy Bielenberg: Versuche zur Verwendung von Farbstoffen als „Indikatoren“ bei der bromometrischen Bestimmung organischer Stoffe.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Staatl. Braunkohlenforschungsinstituts, Freiberg, Sa.]
(Eingegangen am 22. April 1942.)

Bei Versuchen zur bromometrischen Bestimmung von Oxybenzolen hatten wir u. a. folgenden Weg eingeschlagen¹⁾: Zu der mit Salzsäure gut angesäuerten wäßrigen Lösung des betreffenden Oxybenzols wurde n_{D}^{20} - KBrO_3 -KBr-Lösung zugegeben, bis eine eben erkennbare Gelbfärbung auftrat. Der dadurch angezeigte geringfügige Bromüberschuß wurde mit n_{D}^{20} -Arseniger

¹⁾ Bielenberg, Goldhahn u. Zoff, Oel u. Kohle **37**, 496 [1941].