

Tableau 9.

	mgr. Cu correspondant à chaque sucre dans 5 cm <sup>3</sup> de solution	5 cm <sup>3</sup> de solution contiennent mgr. sucre	le sucre total se compose de
glucose	A—B = 11,8	5,8	6,1%
maltose	B—C = 71,7	69,0	72,7%
dextrines		20,2*)	21,2%*)
sucre total	par hydrolyse	95,0	100 %

\*) calculé par la différence entre le sucre total et le glucose + maltose.

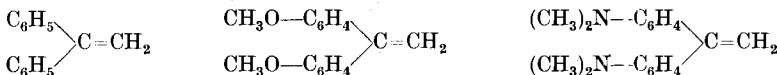
5 cm<sup>3</sup> de la solution primitive ont consommé 5,2 cm<sup>3</sup> iodé 0,1-n. (*Willstätter et Schudel*). Les 5,8 mgr. de glucose de 5 cm<sup>3</sup> de solution en demandent 0,645 cm<sup>3</sup> et les 69,0 mgr. de maltose du même volume 3,83 cm<sup>3</sup>. Pour 20,2 mgr. de dextrines, il reste donc un pouvoir réducteur de 0,725 cm<sup>3</sup> iodé 0,1-n., ce qui indique un poids moléculaire moyen de 555 et une longueur moyenne des chaînes de 3,1 restes de glucose. Ces données correspondent à un trisaccharide.

Genève, Laboratoires de chimie inorganique et organique de l'Université.

#### XXXIV. Über die Vinylenhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe von R. Wizinger und G. Renckhoff.

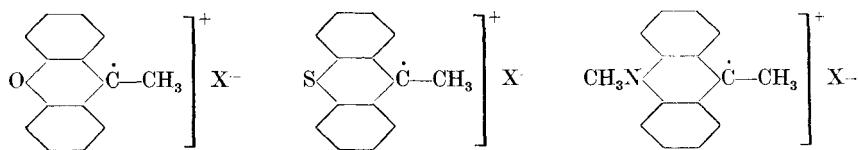
(1. XI. 41.)

Im Rahmen einer Reihe von Untersuchungen über den Mechanismus der Additions- und Substitutionsreaktionen<sup>1)</sup> fand *R. Wizinger* im Jahre 1930, dass einseitig positivierte Äthylene, insbesondere unsymmetrische Diaryl-äthylene, und ihre Säureadditionsprodukte, die Methylcarbeniumsalze, zu den mannigfachsten Kondensationsreaktionen befähigt sind<sup>2)</sup>. Derartige Äthylene und Methylcarbeniumsalze sind z. B. Diphenyl-äthylen, Dianisyl-äthylen, Tetramethyldiamin-diphenyl-äthylen, Methyl-xanthylumsalze, Methylthioxanthylumsalze, 9,10-Dimethyl-acridiniumsalze u. a. m.:



<sup>1)</sup> Zusammenfassender Überblick s. J. pr. [2] 154, 1—39 (1939), ferner J. pr. [2] 157, 137 (1940); daselbst weitere Literaturangaben.

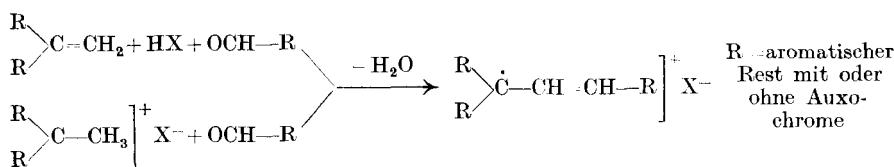
<sup>2)</sup> D.R.P. 639910 (angem. am 23. 11. 1930). — *R. Wizinger*, Vortrag gehalten auf der Tagung der Schweiz. Chem. Ges. in Freiburg am 15. 3. 1939 (Referat Z. ang. Ch. 52, 383 (1939)).



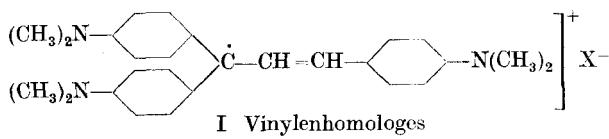
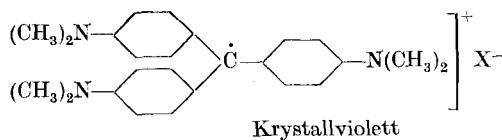
An dieser Stelle sei kurz berichtet über einige der Farbsalze, die durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden und Ketonen erhalten wurden.

Die Kondensation wird meist in saurem Medium durchgeführt. Je nach der Natur des Äthylens bzw. seines Säureadditionsproduktes, des Aldehyds oder Ketons müssen natürlich Lösungsmittel, Temperatur, Säuremenge, Kondensationsmittel innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden.

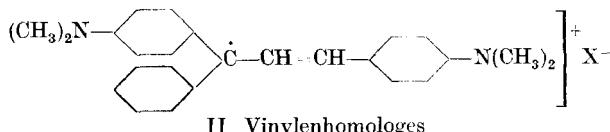
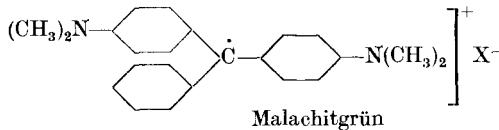
Durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden entstehen Diphenyl-styryl-methanfarbstoffe (Triaryl-vinyl-carbeniumsalze). Es sind dies die Vinylenhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe:



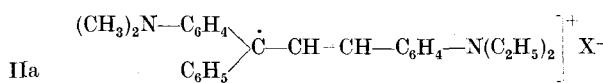
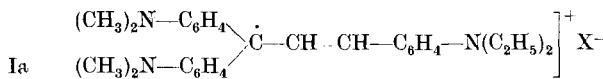
So bildet sich aus Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen und Dimethylamino-benzaldehyd das Vinylenhomologe des Krystallvioleths:



Aus Dimethylamino-diphenyl-äthylen und Dimethylamino-benzaldehyd lässt sich das Vinylenhomologe des Malachitgrüns aufbauen:

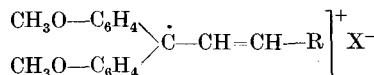


Mit Diäthylamino-benzaldehyd entstehen ganz entsprechend die Farbstoffe:



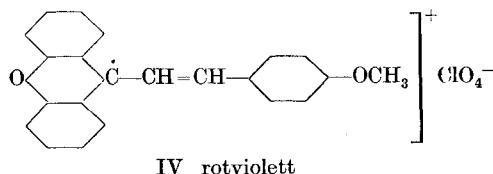
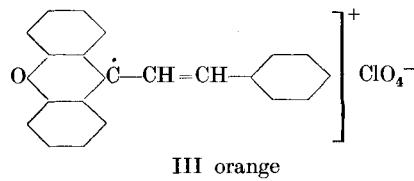
In Form der Perchlorate krystallisieren diese Farbsalze sehr schön mit starkem metallischem Oberflächenglanz. In Lösung ist das Vinylenhomologe des Krystallvioleths intensiv blau, dasjenige des Malachitgrüns sehr schön rein grün. Wesentlich bedeutender als diese verhältnismässig geringe Vertiefung der subjektiven Farbe ist der tatsächliche bathochromen Effekt, die Verschiebung des Absorptionsmaximums. Diese beträgt nämlich rund 100—130 m $\mu$ . Die Farbstoffe absorbieren sämtlich im äussersten Rot. Der zuletzt angeführte Farbstoff IIa z. B. zeigt ein Maximum bei 752 m $\mu$ .

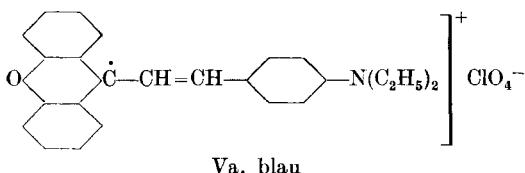
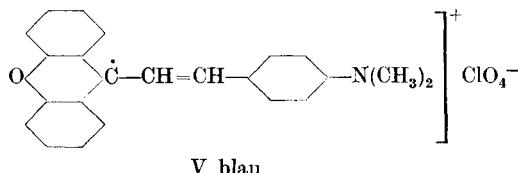
Durch Variation in der Äthylen- und in der Aldehydkomponente ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten. So werden aus Dianisyläthylen Verbindungen des Typs:



erhalten. Das Farbsalz aus Benzaldehyd ( $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ ) ist schön rot. Einführung eines Auxochroms vertieft die Farbe nach Violett und Blau. So wird mit Anisaldehyd ( $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ) ein Rotviolet, mit p-Oxy-benzaldehyd ein Violettblau ( $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ) und mit Dimethylamino-benzaldehyd ein intensives Blau ( $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) erhalten.

Kurz angeführt seien noch einige Aldehydkondensationsprodukte aus Methyl-xanthylumsalz:



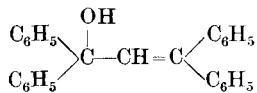


Wie bei den Farbsalzen aus Dianisyl-äthylen ist auch hier die farbvertiefende Wirkung des Auxochroms in der Aldehydkomponente bemerkenswert.

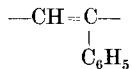
Nach dieser Methode ist eine grosse Zahl von Triaryl-vinyl-carbeniumsalzen zugänglich geworden. Über einzelne Gruppen dieser Verbindungen, die unter besonderen Gesichtspunkten Interesse bieten, soll gelegentlich Näheres mitgeteilt werden.

Noch grössere Variationsmöglichkeiten ergeben sich bei der Kondensation mit Ketonen bzw. deren funktionellen Derivaten. Um die aromatischen Ketone zur Kondensation zu bringen, ist meist die Anwendung von Phosphorchloriden oder anderen energisch wirkenden Kondensationsmitteln erforderlich.

Die so erhältlichen Tetraaryl-vinyl-carbeniumsalze leiten sich ab vom Tetraphenyl-allylalkohol:

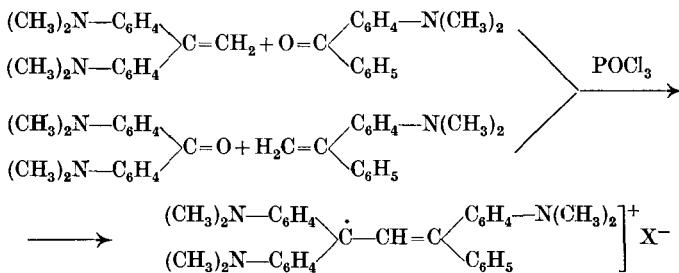


Formal kann man sie zu den Triphenylmethanfarbstoffen in Beziehung bringen durch Einfügen der Gruppe

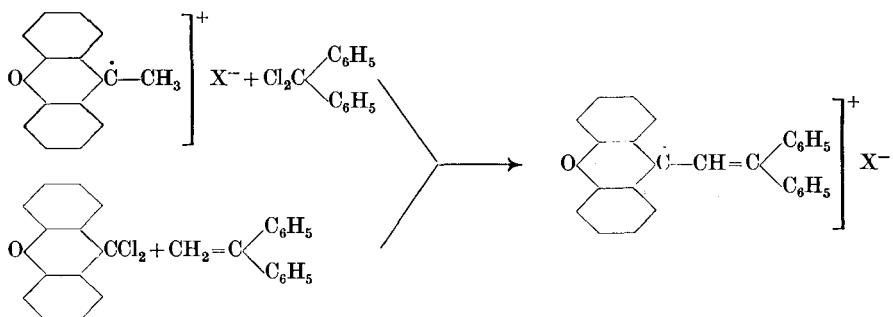


zwischen das Zentralatom und einen der Benzolringe; sie sind also die Phenylvinylen-homologen der Triphenylmethanfarbstoffe. Da diese Verbindungen vier Benzolringe enthalten, kann man Farbstoffe mit bis zu vier gleichen oder verschiedenen Auxochromen aufbauen.

Unsymmetrische Farbsalze sind auf zwei Wegen darstellbar, wie an zwei Beispielen dargelegt sei:

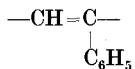


VI Perchlorat: metallisch grünglänzende Nadeln.  
Zersp.  $203^{\circ}$  — Lösung blaugrün (Eisessig).

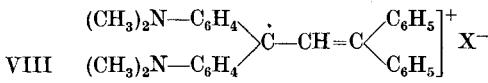


VII Perchlorat: Rote glänzende Nadeln. Zersp. 179° — Lösung rot (Eisessig).

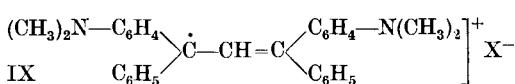
Vom Malachitgrün leiten sich durch Einschaltung des Restes



zwei Isomere ab, je nachdem ob wir diese Gruppe zwischen das Zentralatom und den unsubstituierten Benzolring oder zwischen das Zentralatom und den einen der Dimethylamino-phenylreste anbringen:



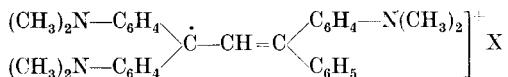
und



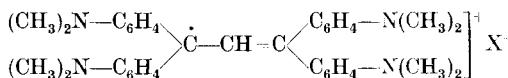
Verbindung VIII wurde dargestellt sowohl durch Kondensation von Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen mit Benzophenon als auch aus *Michler*'schem Keton und Diphenyl-äthylen. Für die symmetrisch gebaute Verbindung IX stand naturgemäss nur ein Weg zur Verfügung, die Kondensation von Dimethylamino-diphenyl-äthylen mit Dimethylamino-benzophenon. Verbindung VIII löst sich mit schön blauer Farbe. Das Perchlorat von IX krystallisiert in prachtvoll kupferrot glänzenden Nadeln, die sich in Alkohol oder Eisessig mit

graugrüner Farbe lösen. Im Spektroskop zeigt diese Lösung eine Absorptionsbande im langwelligen Rot, die offensichtlich bis ins Ultrarot reicht, und ausserdem eine zweite im Blau. Dadurch, dass beide Banden zusammen einen grossen Teil des Spektrums absorbieren, kommt der etwas stumpfe Farbton zustande. Solche grauhaltigen Töne haben wir schon verschiedentlich bei Farbstoffen mit Ultrarotabsorption angetroffen.

Das Phenylvinylen-homologe des Krystallvioletts ist die soeben erwähnte Verbindung VI:



Das letzte Glied in der Reihe der Farbsalze mit dem Auxochrom  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ist das 1,1,3,3-Tetrakis-dimethylamino-phenyl-vinyl-carbeniumsalz mit vier Dimethylaminogruppen:

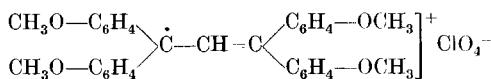


X. Perchlorat: Messingglänzende Nadelchen. Zersp. 240°. — Lösung Kornblumenblau.

Es wird, wie aus der Formel leicht abzulesen ist, aus Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen und *Michler'schem* Keton erhalten. Das Absorptionsspektrum dieses Farbstoffs zeigt eine mässig starke Bande im Grün und im mittleren Rot und ausserdem eine tiefe Bande im äussersten Rot.

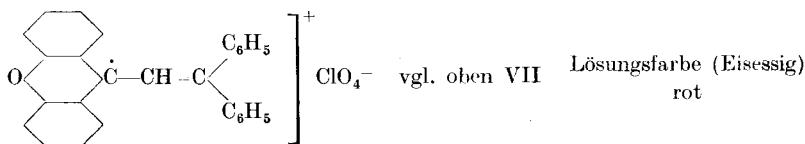
Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe sollen erst nach dem Vorliegen genauer Absorptionsmessungen in diesem nicht ganz leicht zu erfassenden Spektralbereich ausgesprochen werden.

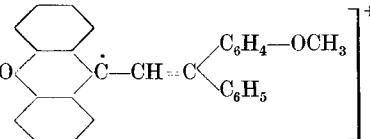
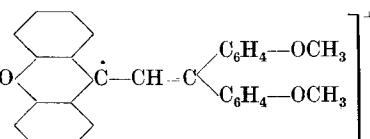
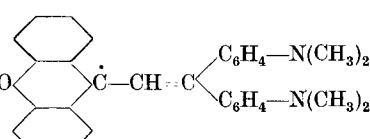
Als weiteres Farbsalz mit vier Auxochromen sei angeführt das Tetraanisyl-vinyl-carbenium-perchlorat (aus Dianisyl-äthylen und Dianisyl-keton):



XI. Violettblaue Nadeln, Zersp. 155°. — Lösung violett (Eisessig).

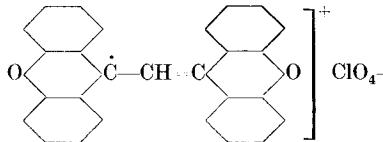
Ferner sei noch auf einige Farbsalze der Xanthenreihe hingewiesen:



XII		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	rote glänzende Nadeln Zersp. ca. 152°	violett
XIII		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	dunkelrot glänzende Nadeln Zersp. ca. 155°	blau; $\lambda_{\text{max.}}$ 683 m $\mu$
XIV		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	rot glänzende Nadeln Zersp. ca. 150°	blau; $\lambda_{\text{max.}}$ 743 m $\mu$

Bemerkenswert ist wiederum die sehr beträchtliche bathochrome Wirkung der Auxochrome, und es zeigt sich auch hier, wie vorsichtig man bei blauen Farbstoffen sein muss mit dem Rückschluss von der subjektiven Farbe auf die Lage des Absorptionsmaximums. Die Maxima liegen bei den beiden blauen Farbstoffen bei bedeutend längeren Wellen als beim Malachitgrün ( $\lambda_{\text{max.}}$  620 m $\mu$ ).

Zum Schluss sei noch aufmerksam gemacht auf einen Vertreter dieser Reihe, der zwei Xanthenringe enthält, nämlich auf den Grundkörper der bisher noch nicht untersuchten Xanthen-methine (aus Methylxanthylumsalz und Xanthon):



XV Violettglänzende prismatische Krystalle; Zersp. ca. 215°. — In Eisessig grün.

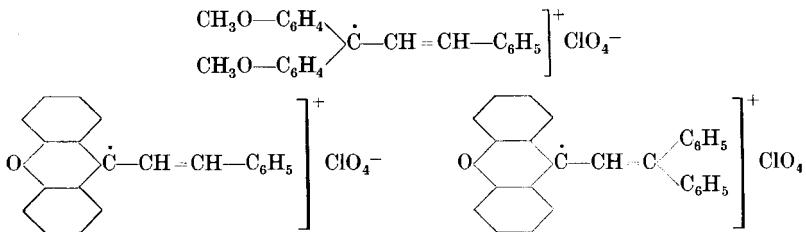
In Eisessig zeigt diese Substanz etwa den Farbton des Brillantgrüns.

Über weitere Farbsalzreihen, die aus Cumarienen, Cyclothiocumarin, Flavon u. a. m. erhalten wurden, soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

An dieser Stelle sei noch kurz auf die Säureabspaltungsprodukte bzw. die Hydrolyse der angeführten Farbsalze eingegangen.

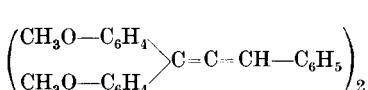
In den Jahren 1921—1924 hatten *K. Ziegler* und *C. Ochs*<sup>1)</sup> einige Tri- und Tetraaryl-vinyl-carbeniumsalze erhalten durch Einwirkung von Styryl-magnesium-bromid bzw. Diphenylvinyl-magnesium-bromid auf einzelne aromatische Ketone, insbesondere auf Dianisyl-keton und Xanthon, u. a.:

<sup>1)</sup> B. 54, 3003 (1921); 55, 2257 (1922); A. 434, 34 (1923).

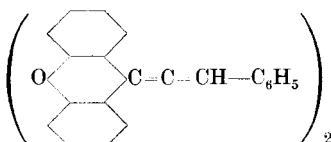


Sie stellten fest, dass in manchen Fällen schon beim Kochen der Lösung in Eisessig, auf jeden Fall aber beim Erwärmen mit Pyridin Säure abgespalten wird, und dass sich dabei Tri- und Tetra-aryl-allene bilden. Die Tria-aryl-allene dimerisieren sich sofort, während die Tetra-aryl-allene monomolekular sind.

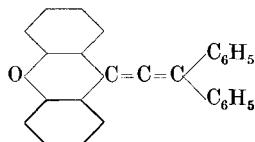
Wenn auch schon allein durch die Synthese vieler Farbsalze auf zwei Wegen die oben angegebenen Konstitutionsformeln als gesichert gelten dürfen, so waren uns diese interessanten *Ziegler*'schen Arbeiten doch sehr willkommen, weil die Konstitutionsformeln noch weiter gestützt würden, falls sich aus unseren Farbstoffen die gleichen Allene isolieren lassen sollten. Dies ist nun in der Tat der Fall. Aus den drei angeführten Farbsalzen, die auch nach unserem Verfahren erhältlich sind, konnten wir glatt die drei Allene abscheiden:



XVI Smp. 188°



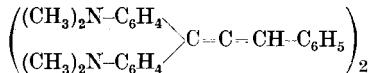
XVII Smp. 242°



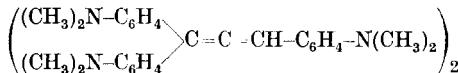
XVIII Smp. 205°

Da sich die auxochromhaltigen Derivate des Bromstyrols und des Brom-diphenyl-äthylens sehr schlecht oder gar nicht in *Grignard*-Verbindungen überführen lassen, ist der Anwendungsbereich dieser Methode naturgemäss eingegengt. Da nunmehr aber nach dem Kondensationsverfahren die Tri- und Tetra-aryl-vinyl-carbeniumsalze in grösserer Zahl zugänglich geworden sind, ist somit auch der Weg zu den Tri- und Tetra-aryl-allenen geebnet. Ausser den eben angeführten drei haben wir noch folgende Allene gefasst:

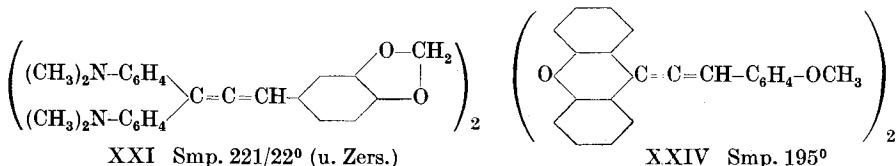
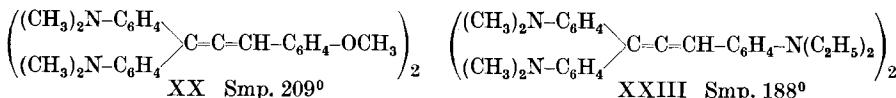
## Tri-aryl-allene.



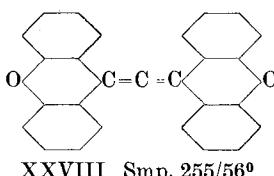
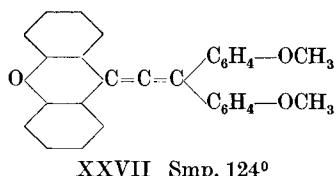
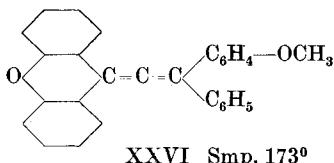
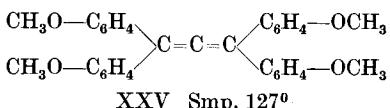
XIX Smp. 192° (u. Zers.)



XXII Smp. 213° (u. Zers.)



### Tetra-aryl-allene.

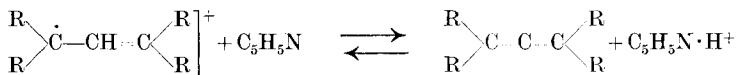


Aus den Tetra-aryl-allenen bilden sich mit Säure die ursprünglichen Farbsalze zurück, nicht aber aus den Tri-aryl-allenen, oder nur andeutungsweise in bestimmten Fällen. *Ziegler* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass das dimere Triphenyl-allen sehr wahrscheinlich ein dimeres 1,3-Diphenyl-inden, d. h. ein Tetraphenyl-truxan ist, dass also die Dimerisation mit einer Umlagerung verknüpft ist. Dieser Befund macht das abweichende Verhalten der Triphenyl-allene gegen Säure durchaus verständlich.

Bei manchen Farbsalzen mit schwachen Auxochromen gelingt die Säureabspaltung schon mit Natriumacetat in Eisessig. Die Tetraaryl-vinyl-carbeniumsalze sind deutlich beständiger als die Triaryl-vinyl-carbeniumsalze. Sie benötigen zur Säureabspaltung meist Pyridin. Die Einführung von zwei oder mehr Dialkylaminogruppen in die Tetraaryl-vinyl-carbeniumsalze bewirkt aber eine solche Steigerung der Basizität, dass mit Pyridin nur noch teilweise oder sogar praktisch gar keine Säureabspaltung mehr stattfindet. Die mässig stark basischen Farbsalze werden durch Pyridin nicht mehr entfärbt, sondern nur noch etwas aufgehellt (teilweise Allenbildung), die am stärksten basischen aber, z. B. das Tetrakis-dimethylaminophenyl-vinylcarbeniumsalz (X), lassen sich sogar aus Pyridin

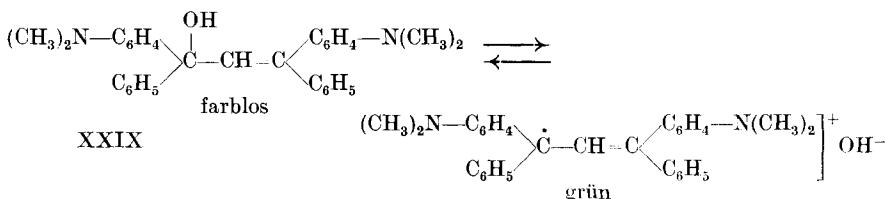
<sup>1)</sup> K. Ziegler, H. Grabbe und B. Ulrich, B. **57**, 1983 (1924).

umkristallisieren. Dies bedeutet, dass in einer solchen Pyridinlösung sich ein Gleichgewicht einstellt im Sinne folgenden Formelbildes:

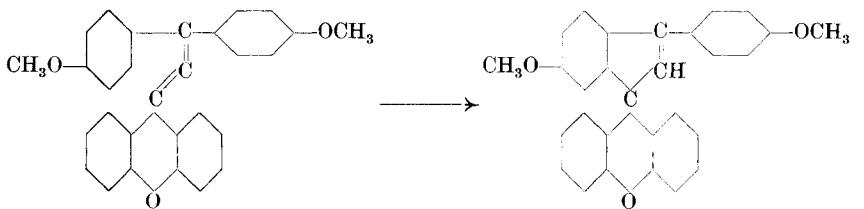


und dass wir dieses Gleichgewicht durch geeignete Substituenten so beeinflussen können, dass es sich immer mehr nach links verschiebt, d. h. dass die Allene schliesslich stärkere Anisolvoabasen werden als das Pyridin. In einem derartigen Allen hat dann das mittlere C-Atom eine stärkere Protonenaffinität als der Pyridinstickstoff.

Aus den Tetraaryl-vinyl-carbeniumsalzen mit zwei oder mehr Dialkylaminogruppen kann man daher mit Pyridin die Allene nicht erhalten. Arbeitet man mit stärker wirksamen Mitteln z. B. mit Piperidin oder alkoholischem Kaliumhydroxyd und fällt dann mit Wasser aus, so entstehen die entsprechenden Carbinole, z. B. gibt das symmetrische Phenyl-vinylenhomologe des Malachitgrüns (IX) den symmetrischen Tetramethyldiamino-tetraphenyl-allylalkohol (XXIX). Dieses Carbinol zeigt bereits deutliche Tendenz, in die ionoide Farbbase überzugehen. Seine Lösung in Alkohol ist schon farbig. Beim Erhitzen nimmt die Farbintensität, d. h. die Dissoziation zu, um beim Erkalten wieder zurückzugehen:



Im Gegensatz zu den Tetraaryl-allenen mit zwei Dimethylaminogruppen sind die entsprechenden Triaryl-allene leicht darstellbar (XIX—XXIII), wenn man die Kondensation von Äthylen und Aldehyd in Alkohol mit nur einer Spur Säure vor sich gehen lässt. Dann wird dem Gleichgewicht das Allen durch Dimerisierung dauernd entzogen, bis es schliesslich in guter Ausbeute vorliegt.



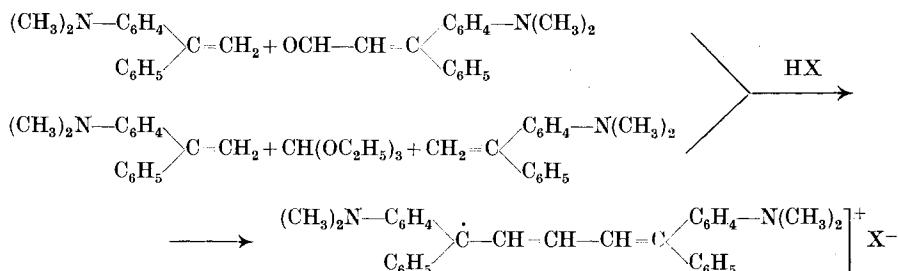
Dianisyl-xantheno-allen  
(XXVII) Smp. 124°

1,1-Xantheno-3-anisyl-6-methoxy-inden  
XXX Smp. 178°

Tetraphenyl-allen lagert sich leicht in das isomere 1,1,3-Triphenyl-inden um<sup>1)</sup>. Dem gleichen Vorgang sind wir beim Dianisyl-xantheno-allen (XXVII) begegnet. Der Vorgang vollzieht sich bereits beim Liegen am Licht.

Das Inden bildet sich auch beim Erhitzen des Farbsalzes (XIII) in Eisessig, während das Allen wie üblich aus dem Farbsalz mit Pyridin gewonnen wird. Das Allen bildet mit Säure, sogar schon mit Eisessig, das ursprüngliche tiefblaue Farbsalz zurück, das Inden-derivat aber löst sich farblos in Essigsäure und in konz. Schwefelsäure nur orangegelb.

Kondensieren wir die Diaryl-äthylene mit Orthoameisensäure-ester oder mit ungesättigten Aldehyden, so erhalten wir die Divinylen-homologen der Triphenylmethanfarbstoffe, z. B.



Symm.-Phenyl-divinylen-homologes des Malachitgrüns. — Violett;  $\lambda_{\text{max}}$  876 m $\mu$

Über diese Farbstoffe, deren Absorptionsmaxima schon vielfach im Ultrarot liegen, werden wir demnächst berichten<sup>2).</sup>

Danken möchten wir auch an dieser Stelle Frl. Dr. *A. Grüne* und Hrn. Dr. *A. Bellefontaine* für die Darstellung der Verbindungen IIa, VII, X, XVIII, sowie den HH. Prof. Dr. *H. Konen*, Prof. Dr. *Th. Dreisch* und Dr. *A. Schiller* für die Ausmessung der Absorptionsbanden im beginnenden Ultrarot<sup>3).</sup>

## Experimenteller Teil.

## I. Vinylenhomologes des Krystallvioletts.

(Tris-dimethylaminophenyl-vinyl-carbenium-perchlorat).

1,3 g Tetramethyldiamino-diphenyläthylen und 0,8 g Dimethylamino-benzaldehyd werden in einem Gemisch von 6 cm<sup>3</sup> Eisessig, 0,5 g 70-proz. Überchlorsäure und 8 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt<sup>4)</sup>. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Farbstoff wird aus Eisessig umkristallisiert.

<sup>1)</sup> Vorländer und Siebert, B. 39, 1024 ff. (1906); Kohler, Am. Soc. 40, 217 (1908); C. 1908, II, 1739.

<sup>2)</sup> Bearbeitet gemeinsam mit *A. Bellefontaine* und *H. Lorenz*.

<sup>3</sup>) S. hierzu A. Schiller, C. 1939, I, 77 bzw. Z. Phys. 105, 175 (1937) (Phys. Inst. d. Univ. Bonn).

<sup>4)</sup> Vorsicht! Erst Eisessig und Überchlorsäure mischen, dann Essigsäure-anhydrid langsam unter Kühlen in kleinen Anteilen zugeben.

Metallisch grünglänzende Krystalle. Zersp. ca. 175°. unlöslich in Wasser; in Alkohol und in Eisessig in der Kälte mässig, in der Hitze besser löslich; unlöslich in Benzol und Äther. Farbe der Lösungen: blau. Die Farbe der Lösung in Pyridin ist heller als die einer gleichkonzentrierten Lösung in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, beim Verdünnen mit Wasser Umschlag nach Blau.

5,010 mg Subst. gaben 11,930 mg CO<sub>2</sub> und 2,880 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 65,10 H 6,48%

Gef. „ 64,94 „ 6,43%

Ia. 1,1-Bis-dimethylaminophenyl-3-diäthylaminophenyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

Darstellung wie bei vorigem Präparat (0,9 g Diäthylamino-benzaldehyd).

Schöne grünglänzende Nadeln. Zersp. ca. 145°. Farbe und Löslichkeit ähnlich wie bei I.

4,980 mg Subst. gaben 12,040 mg CO<sub>2</sub> und 3,060 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 66,19 H 6,90%

Gef. „ 65,94 „ 6,87%

II. Vinylenhomologes des Malachitgrüns (1,3-Bis-dimethylaminophenyl-1-phenyl-vinyl-carbenium-perchlorat).

Darstellung analog I aus 2,3 g Dimethylamino-diphenyl-äthylen, 1,6 g Dimethylamino-benzaldehyd und der doppelten Menge Eisessig-Überchlorsäure-Essigsäure-anhydrid. — Umkristallisieren aus Alkohol. In gleicher Weise erhalten wird:

IIa. 1-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-3-diäthylamino-phenyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

Auf 2,3 g Dimethylamino-diphenyl-äthylen, 1,9 g Diäthylamino-benzaldehyd. — Schöne bronzeglänzende Krystalle. unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton. Farbe der Lösungen rein grün. Lösung in konz. Schwefelsäure tiefgelb; wird beim Verdünnen wieder grün.

C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 67,12 H 6,77 N 5,8 Cl 7,35%

Gef. „ 67,17 „ 6,46 „ 5,7 „ 7,25%

III. 9-Styryl-xanthylum-perchlorat.

3 g Methylxanthylum-perchlorat und 5 g frisch destillierten Benzaldehyd in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmen. Umkristallisieren aus Eisessig (vorsichtig!). — Braunrote glänzende Prismen. Zersp. 188—190°. unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Orangerot löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform, Aceton. Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung (Allenbildung).

## IV. Methoxystyryl-xanthylum-perchlorat.

Nach der gleichen Vorschrift darstellbar wie das vorige Präparat (5 g Anisaldehyd). — Schön grünglänzende Nadeln. Zersp. 187°. — Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform, Aceton (rotviolett). Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung (Allenbildung).

4,832 mg Subst. gaben 11,300 mg CO<sub>2</sub> und 1,820 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 63,98 H 4,15%

Gef. „ 63,78 „ 4,21%

## V. Dimethylaminostyryl-xanthylum-perchlorat.

2,9 g Methylxanthylum-perchlorat und 3 g Dimethylamino-benzaldehyd in einem Gemisch von 8 cm<sup>3</sup> Eisessig und 6 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen. Dann 50 cm<sup>3</sup> Eisessig zugeben; beim Erkalten krystallisiert das Farbsalz in blauglänzenden Nadeln. — Zersp. 190—192°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Löslich in Aceton, Essigsäure-anhydrid und heissem Eisessig; mässig löslich in kaltem Eisessig, Chloroform, Alkohol. Farbe der Lösungen: schön blau. Die Farbe der Lösung in Pyridin ist nicht so intensiv wie die derjenigen in Eisessig oder Aceton. Lösung in konz. Schwefelsäure: orangerot; beim Verdünnen mit Wasser Umschlag nach Blau.

4,735 mg Subst. gaben 11,230 mg CO<sub>2</sub> und 2,000 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>ONClO<sub>4</sub> Ber. C 64,85 H 4,74%

Gef. „ 64,68 „ 4,73%

## Va. Diäthylaminostyryl-xanthylum-perchlorat.

Darstellung völlig analog dem Vorigen (3,5 g Diäthylamino-benzaldehyd). — Grünglänzende Nadeln. Zersp. 175—178°. Löslichkeitsverhältnisse und Farbe ähnlich wie bei Verbindung V.

4,964 mg Subst. gaben 12,000 mg CO<sub>2</sub> und 2,360 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>ONClO<sub>4</sub> Ber. C 66,13 H 5,33%

Gef. „ 65,93 „ 5,32%

## VI. 1,1,3-Tris-dimethylaminophenyl-3-phenyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

2,6 g Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen und 2,2 g Dimethylamino-benzophenon werden mit 20 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die tiefrote Reaktionslösung wird mit 30 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgenommen und in 500 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen. Dann werden 5 g Natriumperchlorat und so viel Natriumacetat zugegeben, bis die Farbe nach Blaugrün umgeschlagen ist. Das abgeschiedene Farbsalz (fällt erst ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit) wird getrocknet, pulverisiert, mit Äther extrahiert, dann in Pyridin gelöst und mit Äther nochmals ausgefällt. Weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Kann in völlig gleicher Weise aus Dimethylamino-diphenyl-äthylen und *Michler*'schem Keton erhalten werden.

Grünglänzende Nadeln. Zersp. 203°. Spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform, Pyridin mit tief blau-grüner Farbe. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit Wasser wieder blaugrün.

5,025 mg Subst. gaben 12,700 mg CO<sub>2</sub> und 2,900 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 69,02 H 6,32%

Gef. „ 68,93 „ 6,46%

### VII. Diphenylvinyl-xanthylum-perchlorat.

4 g Xanthon, 5 g Phosphorpentachlorid und 20 g Phosphoroxychlorid werden 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dann werden 4 g Diphenyl-äthylen zugegeben. Nach einer halben Stunde wird in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgenommen und die Lösung vorsichtig (Kühlen) in 50 cm<sup>3</sup> Methanol gegossen. Nach zweistündigem Stehen wird die rote Lösung filtriert und mit 3 g 70-proz. Überchlorsäure versetzt. Allmählich fallen rote glänzende Nadeln aus.

Kann auch in gleicher Weise aus Benzophenonchlorid (4 g) und Methyl-xanthylum-perchlorat (4 g) dargestellt werden.

Zersp. 179°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid mit roter Farbe ( $\lambda_{\text{max}}$  511 m $\mu$ ). In Pyridin Entfärbung (Allenbildung).

### VIII. 1,1-Bis-dimethylaminophenyl-3,3-diphenyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

Darstellung nach der Vorschrift für Verbindung VI aus 2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen und 2,4 g Benzophenonchlorid. Das mit Äther extrahierte Rohprodukt wird aus Alkohol + Äther umkristallisiert.

Zersp. 186—188°. Spurenweise löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther. Löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform, Pyridin mit blauer Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe; auf Wasserzusatz Umschlag nach Blau.

Kann auch aus *Michler*'schem Keton und Diphenyl-äthylen erhalten werden, doch ist die Ausbeute dann geringer.

4,709 mg Subst. gaben 12,054 mg CO<sub>2</sub> und 2,440 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 70,09 H 5,89%

Gef. „ 69,76 „ 5,79%

### IX. 1,3-Bis-dimethylaminophenyl-1,3-diphenyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

Durchführung der Kondensation wie bei VI mit 4,5 g Dimethylaminodiphenyl-äthylen und 4,5 g Dimethylamino-benzophenon. Das Rohprodukt kann direkt aus Alkohol umkristallisiert werden.

Prachtvoll kupferrot glänzende Nadeln. Zersp. 193—195°. Spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol. Löslich mit graugrüner Farbe in Alkohol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform, Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst blutrot; bei Wasserzusatz Umschlag nach Graugrün.

4,937 mg Subst. gaben 12,695 mg CO<sub>2</sub> und 2,570 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 70,09 H 5,89%

Ber. „, 70,13 „, 5,82%

#### X. 1,1,3,3-Tetrakis-dimethylaminophenyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

Durchführung der Kondensation wie bei Verbindung VI mit 5,2 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen und 5,2 g *Michler'schem* Keton. Das Rohprodukt wird erst durch Auflösen in Methanol und Wiederausfällen mit Äther, dann durch Umkristallisieren aus Pyridin + Äther gereinigt.

Messingglänzende Nadelchen. Zersp. 240°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Löslich mit kornblumenblauer Farbe in Eisessig, Alkohol, Pyridin.

4,716 mg Subst. gaben 11,750 mg CO<sub>2</sub> und 2,890 mg CO<sub>2</sub>

3,344 mg Subst. gaben 0,255 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 760 mm)

C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 68,18 H 6,65 N 9,08%

Gef. „, 67,95 „, 6,78 „, 8,82%

#### XI. 1,1,3,3-Tetra-anisyl-vinyl-carbenium-perchlorat.

1,5 g Dianisyl-äthylen und 1,5 g Dianisyl-keton werden mit 15 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die tiefviolette Lösung mit 80 cm<sup>3</sup> Eisessig und 0,5 cm<sup>3</sup> 70-proz. Überchlorsäure versetzt. Nach kurzer Zeit werden 350 cm<sup>3</sup> Äther zugegeben. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich das Farbsalz krystallin aus. Es kann aus Eisessig + Äther umkristallisiert werden. — Violettglänzende Nadeln. Zersp. 155°. — Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Mit violetter Farbe löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform. Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung (Allenbildung). In konz. Schwefelsäure violett löslich.

5,094 mg Subst. gaben 12,300 mg CO<sub>2</sub> und 2,280 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 65,88 H 5,19%

Gef. „, 66,01 „, 5,01%

#### XII. Anisyl-phenyl-vinyl-xanthylum-perchlorat.

4 g Anisyl-phenyl-keton und 4 g Phosphorpentachlorid werden vorsichtig erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann gibt man 5,5 g Methyl-xanthylum-perchlorat und 35 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid hinzu und erwärmt etwa 15 Minuten am Rückflusskühler. Nun wird die Hälfte des Acetylchlorids abdestilliert und das Farbsalz mit Äther gefällt. Umkristallisieren aus Chloroform + Äther.

Rotglänzende Nadeln. Zersp. 152—155°. Unlöslich in Wasser, Äther. Spurenweise löslich in Benzol; wenig in kaltem Eisessig. In siedendem Eisessig allmählich Entfärbung (Indenbildung). Tief violett löslich in Aceton, Chloroform. In Pyridin Entfärbung (Allenbildung). Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach Violett umschlägt.

5,313 mg Subst. gaben 13,320 mg CO<sub>2</sub> und 2,050 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. C 68,77 H 4,33%

Gef. „ 68,37 „ 4,31%

### XIII. Dianisyl-vinyl-xanthylum-perchlorat.

Die Kondensation wird wie bei voriger Verbindung durchgeführt (4,8 g Dianisyl-keton). Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und von unverbrauchtem Methyl-xanthylumsalz abfiltriert. Erneutes Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff. — Dunkelrot glänzende Nadeln. Zersp. ca. 155°. — Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. In Aceton, Chloroform, Essigsäure-anhydrid, heissem Eisessig mit blauer Farbe löslich. Die Eisessiglösung entfärbt sich nach kurzem Kochen (Indenbildung). Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung (Allenbildung). Konz. Schwefelsäure löst rot; beim Verdünnen Umschlag nach Blau.

0,0954 g Subst. gaben 0,0258 g AgCl

C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. Cl 6,84 Gef. Cl 6,69%

### XIV. Tetramethyldiaminodiphenyl-vinyl-xanthylum-perchlorat.

0,7 g Xanthon werden mit 1 g Phosphorpentachlorid und 20 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid kurz erwärmt; dann werden 0,9 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen und 2 g Zinkchlorid zugegeben und das Ganze 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird mit 50 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgenommen und in 500 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen. Nach einigem Stehen wird filtriert und die Lösung mit 2 g Natriumperchlorat und so viel Natriumacetat versetzt, dass die Farbe nach Blau umschlägt. Das Farbsalz fällt als violettes Pulver, das aus Alkohol oder Chlorbenzol oder Essigsäure-anhydrid + Eisessig umkrystallisiert werden kann.

Rotglänzende Krystalle. Zersp. ca. 150°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Mit tiefblauer Farbe löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Aceton, Chloroform, Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst orange; beim Verdünnen Farbumschlag nach Blau.

0,0983 g Subst. gaben 0,0264 g AgCl

C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> Ber. Cl 6,51 Gef. Cl 6,64%

## XV. Dixantheno-monomethin.

2 g Methyl-xanthylum-perchlorat, 1,3 g Xanthon und 1,6 g Phosphorpentachlorid werden auf dem Wasserbad kurz erwärmt und dann ein Gemisch von 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, 2,2 cm<sup>3</sup> 70-proz. Überchlorsäure und 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid (Vorsicht! s. Fussnote 4, S. 379 E) zugegeben, und das Ganze 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Farbsalz aus. Umkristallisieren aus Essigsäure-anhydrid + Eisessig.

Violettglänzende prismatische Krystalle. Zersp. ca. 215°. unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Löslich mit grüner Farbe in heissem Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung (Allenbildung).

5,046 mg Subst. gaben 12,615 mg CO<sub>2</sub> und 1,660 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{17}O_2ClO_4$       Ber. C 68,56    H 3,63%  
 Gef. „ 68,18    „ 3,68%

## XVI. 1,1-Dianisyl-3-phenyl-allen.

Zu einer Suspension von 4,8 g Dianisyl-äthylen in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gibt man 5 g frisch destillierten Benzaldehyd und leitet dann 1 Stunde lang Chlorwasserstoff ein. Man lässt die tiefrote Lösung noch eine Stunde stehen und giesst dann in 500 cm<sup>3</sup> Wasser. Zur vollständigen Hydrolyse wird mit Soda neutralisiert und kurz aufgekocht. Das ausgefallene Harz wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter Erwärmung in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig + 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid gelöst. Im Laufe einiger Tage scheidet sich das Allen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Nadeln vom Smp. 188°. Die Verbindung ist identisch mit dem von *K. Ziegler* und *C. Ochs*, B. 55, 2257 (1922), beschriebenen Allen-derivat.

## XVII. Xanthyl-en-phenyl-allen.

Aus Farbsalz III durch Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat. Umkristallisieren aus Chlorbenzol oder Toluol + Ligroin. Farblose Krystalle vom Smp. 242°. — Identisch mit dem Produkt von *K. Ziegler* und *C. Ochs*, B. 55, 2257 (1922).

## XVIII. Xanthyl-en-diphenyl-allen.

Aus Farbsalz VII mit Pyridin. Ausfällen mit Wasser. Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther. Farblose Krystalle. Smp. 205°. — Identisch mit der Verbindung nach *K. Ziegler* und *C. Ochs* 1. c.

## XIX. 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-3-phenyl-allen.

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen und 5 g Benzaldehyd werden in 25 cm<sup>3</sup> Methanol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt. Das Allen scheidet sich krystallin ab. Umkrystallisieren aus Ligroin oder Pyridin + Wasser. Farblose Nadeln, Smp. 192° (unter Zersetzung). — In Wasser unlöslich. Farblos löslich in Benzol, Xylol, heissem Ligroin, Chloroform. Wenig löslich in Alkohol und Äther. Mit Eisessig blaustichig grüne Lösung (partielle Rückbildung des Farbsalzes?).

4,873 mg Subst. gaben 15,060 mg CO<sub>2</sub> und 3,400 mg H<sub>2</sub>O  
0,0082 g Subst. gaben in 0,1245 g Campher eine Schmelzpunktserniedrigung von 3,8°  
(C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ber. C 84,69 H 7,40% Mol.-Gew. 708  
Gef. „ 84,29 „ 7,81% „ 693

## XX. 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-3-anisyl-allen.

Darstellung analog dem Vorigen (5 g Anisaldehyd). Farblose Nadeln, Smp. 209°. — Mit Eisessig Violettfärbung.

4,975 mg Subst. gaben 14,280 mg CO<sub>2</sub> und 3,420 mg H<sub>2</sub>O  
0,0079 g Subst. gaben in 0,1164 g Campher eine Schmelzpunktserniedrigung von 3,7°  
(C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ber. C 81,20 H 7,34% Mol.-Gew. 768  
Gef. „ 81,24 „ 7,69% „ 734

## XXI. 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-3-methylen-dioxophenyl-allen.

Darstellung analog XIX (5 g Piperonal).

Farblose prismatische Krystalle, Smp. 221/22° (unter Zersetzung). — In Eisessig rotstichig blau löslich.

4,821 mg Subst. gaben 13,830 mg CO<sub>2</sub> und 2,800 mg H<sub>2</sub>O  
(C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ber. C 78,35 H 6,58%  
Gef. „ 78,24 „ 6,49%

## XXII. 1,1,3-Tris-dimethylaminophenyl-allen.

Darstellung analog XIX (3 g Dimethylamino-benzaldehyd).

Farblose Krystalle, Smp. 213° (unter Zersetzung). — In Eisessig blau löslich.

2,966 mg Subst. gaben 0,280 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 751 mm)  
0,0110 g Subst. gaben in 0,0845 g Campher eine Schmelzpunktserniedrigung von 6,7°  
(C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ber. N 10,58% Mol.-Gew. 794  
Gef. „ 10,34% „ 777

## XXIII. 1,1-Tetramethyldiaminodiphenyl-3-diäthylaminophenyl-allen.

Darstellung analog XIX (5 g Diäthylamino-benzaldehyd).

Farblose Nadeln, Smp. 188°. — Lösung in Eisessig blau.

4,802 mg Subst. gaben 14,380 mg CO<sub>2</sub> und 3,530 mg H<sub>2</sub>O  
(C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ber. C 81,82 H 8,31%  
Gef. „ 81,67 „ 8,22%

## XXIV. Xanthyl-anisyl-allen.

Aus Farbsalz IV mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat. Umkristallisieren aus Eisessig in Gegenwart von etwas Natriumacetat. — Farblose Prismen. Smp. 195°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löslich in heissem Eisessig, Benzol, Chlorbenzol, Aceton, Chloroform, Äther, Pyridin. In konz. Schwefelsäure blau-violett löslich. Brom in Chloroform gibt eine blaugrüne Farbreaktion.

4,836 mg Subst. gaben 14,950 mg CO<sub>2</sub> und 2,240 mg H<sub>2</sub>O

0,0144 g Subst. gaben in 0,1270 g Campher eine Schmelzpunktserniedrigung von 7,3°

(C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ber. C 84,59 H 5,17% Mol.-Gew. 624  
Gef. „ 84,31 „ 5,18% „ 621

## XXV. Tetraanisyl-allen.

Aus Farbsalz XI mit Pyridin. Umkristallisieren aus Pyridin + Wasser. — Farblose Nadeln. Smp. 127°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in Äther, Benzol, Ligroin, heissem Alkohol, Aceton, Pyridin. Violett löslich in Eisessig, auf Zusatz von Überchlorsäure wird das Farbsalz zurück erhalten.

4,804 mg Subst. gaben 14,100 mg CO<sub>2</sub> und 2,650 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 80,13 H 6,08%  
Gef. „ 80,05 „ 6,17%

## XXVI. Xanthyl-anisyl-phenyl-allen.

Aus Farbsalz XII mit Pyridin. Umkristallisieren aus Ligroin. Farblose Nadeln. Smp. 173°. — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform. Die Lösung in Eisessig wird rasch violett. Mit Überchlorsäure Rückbildung des Farbsalzes.

4,749 mg Subst. gaben 15,070 mg CO<sub>2</sub> und 2,230 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 86,56 H 5,19%  
Gef. „ 86,55 „ 5,25%

## XXVII. Xanthyl-dianisyl-allen.

Aus Farbsalz XIII durch vorsichtiges Erwärmen mit Pyridin. Umkristallisieren aus Ligroin (unter Ausschluss von Tageslicht). Farblose Prismen. Smp. 124°. Bräunt sich am Tageslicht unter Umwandlung in das isomere Indenderivat. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslich in Äther, Aceton, Benzol, heissem Ligroin, Pyridin. Eisessig löst blau; mit Säure Rückbildung des Farbsalzes.

4,794 mg Subst. gaben 14,640 mg CO<sub>2</sub> und 2,320 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 83,22 H 5,30%  
Gef. „ 83,28 „ 5,41%

## XXVIII. Dixanthylen-allen.

Aus Farbsalz XV mit Eisessig und Natriumacetat. Umkristallieren aus Chlorbenzol. Schwach gelbliche Würfel. Smp. 255/56°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol, Pyridin. Mäßig löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heissem Ligroin. Mit Eisessig + Überchlorsäure glatt Rückbildung des Farbsalzes.

4,800 mg Subst. gaben 15,255 mg CO<sub>2</sub> und 1,920 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{27}H_{16}O_2$  Ber. C 87,07 H 4,33%  
 Gef. „ 86,68 „ 4,48%

## XXIX. 1, 3-Bis-dimethylaminophenyl-1, 3-diphenyl-allylalkohol.

1 g Farbsalz IX wird mit 5 cm<sup>3</sup> Piperidin über Nacht stehen gelassen. Durch Fällen mit Wasser wird eine farblose Substanz erhalten, die gut ausgewaschen, dann in Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wird. Nach zweimaliger Wiederholung des Vorgangs ist die Substanz analysenrein. Krystallisationsversuche misslangen.

Unlöslich in Wasser. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mit Eisessig oder Säuren Rückbildung des Farbsalzes. Die alkoholische Lösung ist schwach graugrün; beim Erwärmen nimmt die Farbintensität sehr stark zu, um beim Erkalten wieder zurückzugehen.

4,890 mg Subst. gaben 14,860 mg CO<sub>2</sub> und 3,160 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{31}H_{32}ON_2$  Ber. C 82,89 H 7,19%  
 Gef. „ 82,88 „ 7,23%

## XXX. 1, 1-Xantheno-3-anisyl-6-methoxy-inden.

Aus Farbsalz XIII durch zehn Minuten langes Kochen in Eisessig. Umkristallisieren aus Eisessig. — Schöne Nadeln. Smp. 178°. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol und Äther; löslich in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform. Die Eisessiglösung ist farblos, diejenige in konz. Schwefelsäure ist wenig intensiv orangegelb.

4,906 mg Subst. gaben 14,895 mg CO<sub>2</sub> und 2,340 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{29}H_{22}O_3$  Ber. C 83,22 H 5,30%  
 Gef. „ 82,80 „ 5,33%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.