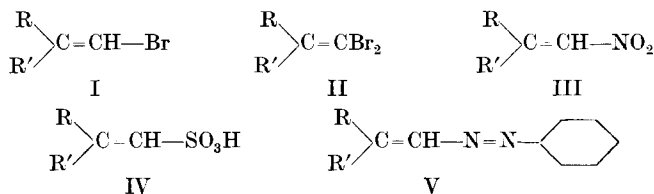


21. Über die Einwirkung von Halogenen auf das Methylen-dinaphtoxanthen (Beitrag zum Mechanismus der Substitutionsreaktionen)

von R. Wizinger und Yousef Al-Attar.

(29. X. 46.)

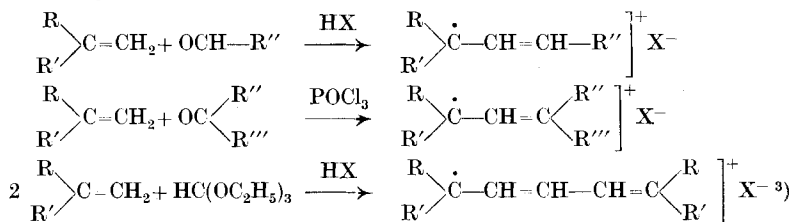
Wie schon verschiedentlich dargelegt¹⁾, eignen sich die unsymmetrischen Diaryl-äthylene, also das α, α -Diphenyl-äthylene und seine Derivate, als Modellsubstanzen für die Erforschung des Mechanismus der Substitutionsreaktionen. In diesen Verbindungen hat die Äthylen-Gruppe weitgehend aromatischen Charakter. Mit Halogenen bilden sich Mono- und auch Disubstitutionsprodukte (I und II), mit Salpetersäure oder mit Tetranitromethan entstehen Nitrokörper (III), mit Pyridin-SO₃ Sulfosäuren (IV), durch Kuppeln mit Diazoniumsalzen lassen sich Äthylenazofarbstoffe (V) darstellen usw.:



(R' und R = Arylrest mit oder ohne Auxochrom.)

Befinden sich in den Arylresten Auxochrome, so lassen sich die bei den Substitutionsreaktionen auftretenden Zwischenprodukte deutlich beobachten und sogar isolieren.

Ausserdem sind die Diaryl-äthylene, vor allem in saurer Lösung, zu den mannigfachsten Kondensationen befähigt. So lassen sich durch Kondensation mit Aldehyden, Ketonen, Orthoameisensäureester u.a.m. neuartige Methinfarbstoffe²⁾ darstellen:

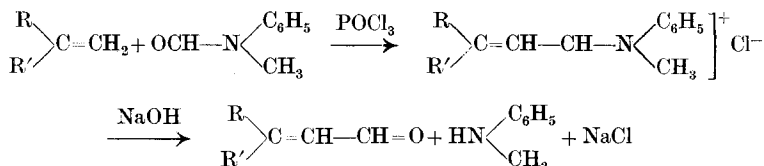


¹⁾ Siehe hierzu: R. Wizinger und B. Cyriax, *Helv.* **28**, 1018 (1945). — R. Wizinger, *J. pr.* [23] **154**, 1—39 (1939); daselbst weitere Literaturangaben.

²⁾ R. Wizinger und G. Renckhoff, *Helv.* **24**, 369 E (1941).

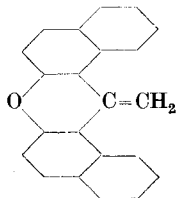
³⁾ H. Lorenz und R. Wizinger, *Helv.* **28**, 600 (1945).

Durch Einwirkung von Formylmethylanilin und Phosphoroxychlorid und hydrolytische Aufspaltung des Kondensationsproduktes lassen sich ungesättigte Aldehyde¹⁾ aufbauen:



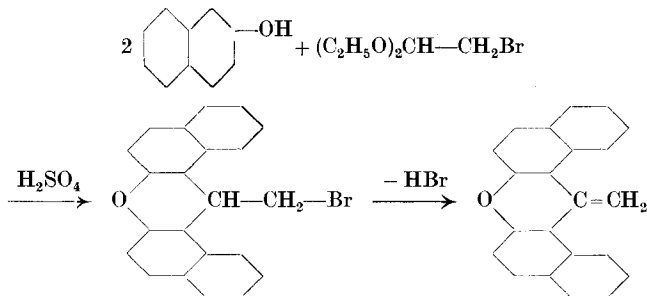
Mit diesem kurzen Überblick sind noch keineswegs alle Möglichkeiten aufgezeigt.

Zur Förderung unserer Untersuchungen erschien es geboten, nach verbesserten Methoden zur Darstellung dieser interessanten Körperklasse zu suchen. In Verfolgung dieses Zieles gelang es uns, aufbauend auf älteren Vorversuchen von *R. Knipp*²⁾ einen neuen Vertreter darzustellen, nämlich das Methylen-dinaphtoxanthen:



Sein Verhalten, insbesondere gegen Halogene, scheint uns eine kurze besondere Mitteilung zu rechtfertigen.

Die Darstellung gelingt auf folgende Weise: Zunächst wird β -Naphthol mit Bromacetal in Eisessig-Schwefelsäure zu Brommethyl-dinaphtoxanthen kondensiert (farblose Nadeln vom Smp. 172/73°). Aus diesem wird dann mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff abgespalten:



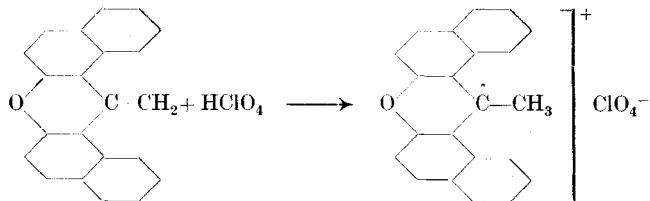
Das Methylen-dinaphtoxanthen bildet farblose Blättchen vom Smp. 154/55° (aus Aceton oder Alkohol + Benzol). Bei der ersten

¹⁾ *H. Lorenz und R. Wizinger*, *Helv.* **28**, 600 (1945).

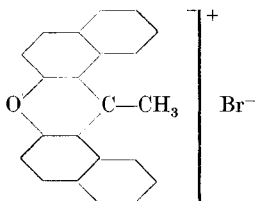
²⁾ *R. Wizinger und H. Knipp*, 1932, unveröffentlicht.

Stufe betrug die Ausbeute 60–65 %, bei der zweiten war sie nahezu quantitativ.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Methylen-dinaphtoxanthen intensiv orange-gelb mit starker gelbgrüner Fluoreszenz. Diese Farb-erscheinung beruht auf der Bildung eines Methyl-dinaphtoxanthylum-salzes. Gibt man zu der farblosen Eisessiglösung des Methylens 70-proz. Überchlorsäure, so tritt wie mit konz. Schwefelsäure orange-gelbe Farbe auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Methyl-di-naphtoxanthylumperchlorat in braunen, glänzenden Kryställchen aus:

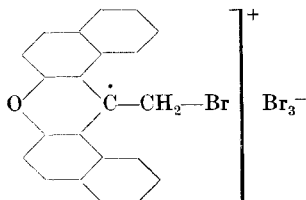


Mit alkoholischer Kalilauge bildet sich das Äthylen zurück. Auch das Methyl-dinaphtoxanthylumbromid

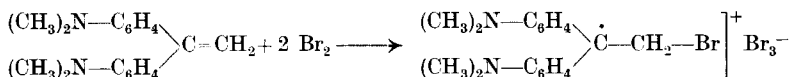


lässt sich leicht fassen. Man erhält es in schönen roten Kryställchen (Zersp.196°) durch Zugabe rauchender Bromwasserstoffsäure zu der Lösung des Äthylens in Aceton oder heissem Eisessig. Das Methylen-dinaphtoxanthen vermag also mit starken Säuren, nicht aber mit schwachen Säuren wie Essigsäure, Salze zu bilden.

Beim Aufblasen von Bromdampf wird festes Methylen-dinaphtoxanthen dunkelrot; die Färbung ist recht beständig. Versetzt man die benzolische Lösung des Methylen-dinaphtoxanthens mit einer Lösung von Brom in Benzol, so entsteht ein blautichig sattroter Niederschlag (Zersp.145°). Die Analyse zeigt, dass im wesentlichen ein Tetrabromid vorliegt. Für das Tetrabromid würden sich 45,04 % Br berechnen; gefunden wurden bei einem frisch dargestellten Präparat 47,71%. Beim Liegen an der Luft verliert die Substanz langsam Brom. Eine mehrere Tage alte Probe ergab nur noch 34,45 % Brom. Dieses Verhalten wurde schon verschiedene Male bei Perbromiden beobachtet. Wir dürfen also der Verbindung die Konstitution eines Bromo-tribromids zusprechen:

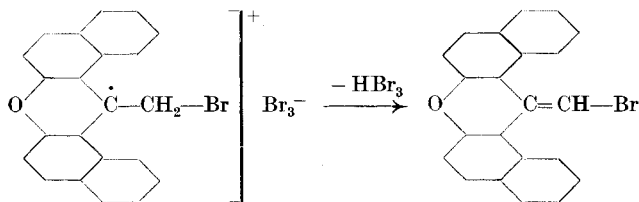


Diese Reaktion entspricht völlig der Addition von Brom an Tetramethyldiamino-diphenyläthylen:



Bei Anwendung eines Bromüberschusses kann sich vielleicht zunächst ein noch höheres Perbromid (etwa ein Bromo-pentabromid) bilden; vielleicht ist der zu hohe Bromgehalt frischer Präparate so zu deuten. Bei sehr langem Liegen wird das Tetrabromid infolge Bromverlust orangerot. Bei sehr vorsichtiger Einwirkung von Bromdampf auf die Benzollösung des Methylen-dinaphthoxanthens wird ebenfalls ein orangeroter, bromärmerer Niederschlag erhalten. Hier dürfte ein Gemisch von viel Dibromid (Bromo-bromid) mit wenig Bromo-tribromid vorliegen. In konz. Schwefelsäure lösen sich das Tetrabromid und das bromärmere Produkt mit der gleichen Farbe, nämlich schön karminrot.

In diesem Tetrabromid (bzw. auch Dibromid) ist ein weiteres Beispiel der bei der normalen Halogensubstitution sich bildenden salzartigen Zwischenprodukte realisiert. Zum Substitutionsprodukt selbst gelangt man leicht durch Einwirkung von Natronlauge auf die alkoholische Suspension des Tetrabromids. Dabei tritt augenblicklich Entfärbung und Lösung ein; durch Zusatz von Wasser lässt sich das Brommethylen-dinaphthoxanthen abscheiden:

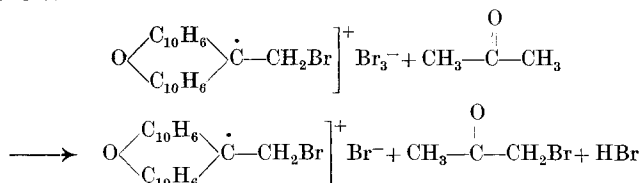


Beim Umkrystallisieren aus Aceton erhält man ein Präparat mit 2 Mol Krystallaceton (Smp. 104°). In konz. Schwefelsäure löst sich das Brommethylen-dinaphthoxanthene schön karminrot (Bildung des Bromosulfats); karminrot färbt es sich auch mit Bromdampf (Bildung eines Dibromo-perbromids).

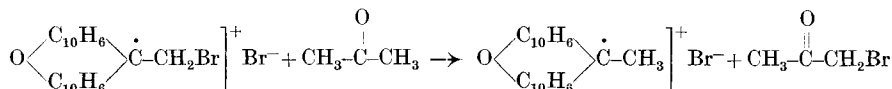
Erwärmt man das Tetrabromid mit Aceton, so entweicht Bromwasserstoff, und an der typischen Reizwirkung auf die Augen macht

sich die Bildung von Bromaceton bemerkbar. Nach kurzer Zeit beginnen sich metallisch glänzende Kryställchen auszuschcheiden. Der Bromgehalt (20,75%), der Zersetzungspunkt (196°), vor allem aber die Tatsache, dass mit Alkali nicht Brommethylen-dinaphtoxanthen, sondern Methylen-dinaphtoxanthen erhalten wird, zeigen, dass die roten Krystalle mit dem oben beschriebenen Methyl-dinaphtoxanthyliumbromid identisch sind.

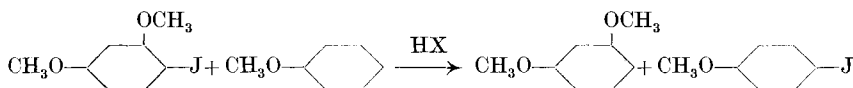
Dass das Bromo-tribromid, welches sehr leicht Brom abgibt, Aceton unter Bromwasserstoffentwicklung bromiert, erscheint leicht verständlich:



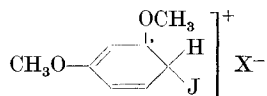
Auffallend dagegen ist die zweite Reaktion:



Die eingehende theoretische Erörterung dieses Bromierungsvorganges möge an dieser Stelle unterbleiben. Es sei nur darauf hingewiesen, dass, wie schon früher dargelegt wurde¹⁾, das Carbenium-C-Atom (bzw. die mesomere Zwischenstufe des Xanthyliumsystems zwischen Carbeniumzustand und den anderen Grenzzuständen), chemisch im gleichen Sinn wirkt wie die Gruppe ---NO_2 , ---NO , >C=O usw., d. h., dass das Brom der Gruppe $\text{---CH}_2\text{Br}$ hier ähnliche Aktivität besitzt wie das Brom des Trinitro-brommethans oder des Brom-succinimids u. ä. Dieser Austausch von Brom und Wasserstoff gehört sehr wahrscheinlich dem gleichen Reaktionstyp an wie die hochinteressanten, von *H. Meerwein*²⁾ beobachteten Bromierungen und Jodierungen mit Brom- bzw. Jod-resorcin-dimethyläther bei Gegenwart von Säuren oder Komplexbildnern, z. B.:



Die Wirkung der Säure bzw. des Komplexbildners besteht sicherlich darin, dass sich ein carbeniumsalzartiges Additionsprodukt

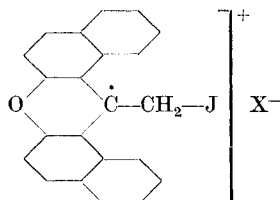


bildet, in dem das Halogen wie im Brom-succinimid aktiviert ist.

¹⁾ *R. Wizinger*, J. pr. [2] **157**, 129—157 (1941).

²⁾ *H. Meerwein*, *P. Hofmann* und *Fr. Schill*, J. pr. [2] **154**, 266 (1940).

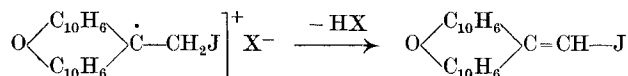
Gibt man Jod zu einer benzolischen Lösung des Methylen-dinaphthoxanthens, so entsteht sofort ein feinpulvriger, braunschwarzer Niederschlag. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln gelang es nicht, diesen Stoff umzukristallisieren. Die Analyse ergab bei einem mit Benzol gründlich ausgewaschenen Präparat 56,59 % Jod. Für ein Additionsprodukt von 2 Atomen Jod ($C_{22}H_{14}O + 2J$) berechnen sich 46,26 % Jod, für ein solches von 3 Atomen Jod 56,44 % und für ein Tetrajodid 63,42 %. Der gefundene Wert stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen für das Trijodid. Für ein Dijodid und ein Tetrajodid würde man in Analogie zu den Bromadditionsprodukten folgende Konstitution annehmen:



Hierbei wäre X^- im Falle des Dijodids J^- , im Falle des Tetrajodids J_3^- . Die Konstitution eines Trijodids ist dagegen nicht ohne weiteres zu deuten. Man kann freilich — mit Vorbehalt — die Annahme machen, dass das Trijodid ein Gemisch von einer Molekel Dijodid und Tetrajodid sein könnte.

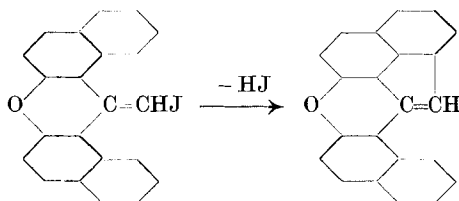
Im letzteren Falle müsste bei der Abspaltung von HJ bzw. HJ_3 das Monosubstitutionsprodukt des Äthylens erhalten werden.

Eine Überraschung ergab sich nun beim Behandeln des Trijodids mit Pyridin. Im Gegensatz zu Benzol, Alkohol, Eisessig usw. löst sich das Produkt darin, besonders in der Wärme, leicht. Dabei findet aber ein Farbumschlag nach gelb statt, und beim vorsichtigen Zusatz von Wasser fallen gelbe Blättchen aus. Die nächstliegende Annahme wäre, wie eben gesagt, dass sich das Jodsubstitutionsprodukt gebildet hätte:



Mit dieser Konstitution stimmen jedoch schon die physikalischen Eigenschaften nicht überein. Der gelbe Körper ist ausser in Pyridin in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich bis unlöslich; bei 360° ist er noch nicht geschmolzen, und auch die ziemlich intensive gelbe Farbe wäre für ein Jodäthylen auffallend. Die nähere Untersuchung ergab nun, dass die Verbindung überhaupt völlig jodfrei ist.

Nun könnte man annehmen, dass aus dem Jodäthylen Jodwasserstoffabsplaltung stattgefunden hätte im Sinne des Formelbildes:

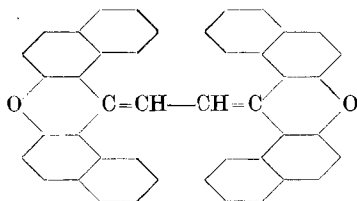


Beim Einzeichnen der Benzoldoppelbindungen ergibt sich, dass dieser Stoff eine fulvenartige Struktur hätte, was die gelbe Farbe einer solchen Verbindung erklären würde.

Das Ergebnis der Elementaranalyse spricht jedoch gegen diese Annahme.

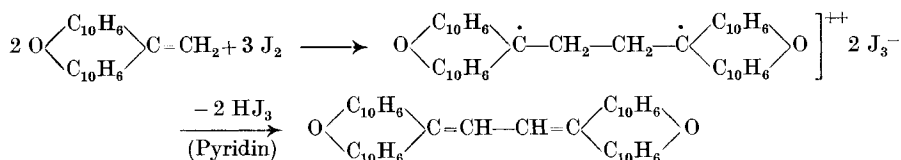
Für den fulvenartigen Körper berechnen sich entsprechend der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}$ 90,38 % C und 4,14 % H. Gefunden wurden 89,80 % C und 4,56 % H. Das Methylen-dinaphthoxanthene $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}$ enthält 89,79 % C und 4,76 % H (gef.: 89,56 % C, 5,02 % H). Die Analysenergebnisse zeigen einwandfrei, dass das vermutete Fulvenderivat nicht vorliegt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}$, also das Methylen-dinaphthoxanthene, sie stimmen aber auch auf die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}$, welche 90,07 % C und 4,47 % H verlangt. $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}$ wäre jedoch die Formel eines Radikals; sie müsste verdoppelt werden zu $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_2$, und die Konstitution des gelben Körpers wäre dann



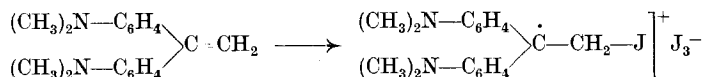
Die Molekulargewichtsbestimmung entschied nun tatsächlich zu Gunsten der Formel $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Für $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2$ wäre das Molekulargewicht 293,1, für $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 586,2. Gefunden wurde (im Campher nach *Rast*) 549,8 und 594; im Mittel also 571,4.

Die gelbe Substanz ist also ein in 1 und 4 tetra-aryliertes Butadien; man kann sie als Bis-methenyl-xanthene bezeichnen. Bei dieser Konstitution ist auch der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit ohne weiteres verständlich. Die Entstehung ist folgendermassen zu formulieren:



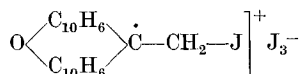
Ein so einfacher Übergang eines Äthylens in ein Butadien ist u. W. bisher noch nicht beobachtet worden.

Von den bisher untersuchten α, α -Diaryl-äthylenen reagieren das Diphenyl-äthylen und die nur schwache Auxochrome enthaltenden, wie Dianisyl-äthylen, mit Jod überhaupt nicht, während die mit starken Auxochromen versehenen Jodoperjodide geben, z. B.:

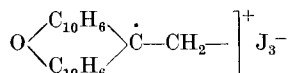


Hier lagert das β -C-Atom Jod nichtionoid an, während das α -C-Atom das Jod ionoid addiert. Beim Methylen-dinaphtoxanthen begegnen wir nun dem merkwürdigen Fall, dass das α -C-Atom zwar ionoid addiert, während das β -C-Atom kein Jod anlagert und sich stattdessen mit dem β -C-Atom einer zweiten Molekel verbindet.

Dies bedeutet, dass das Salz

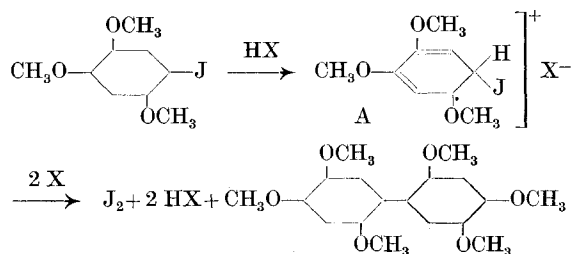


nicht beständig sein kann, sondern dass eine solche Verbindung, selbst wenn sie vorübergehend entstehen sollte, in atomares Jod und das sich sofort dimerisierende radikalartige Salz



zerfällt.

Auch diese Reaktion hat in der Benzolreihe ihr Analogon. Meerwein¹⁾ fand, dass 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther mit Säuren Jod abspaltet und dabei Hexamethoxy-biphenyl entsteht. Die Reaktion verläuft quantitativ. Dies erklärt sich daher, dass das unbeständige Säureadditionsprodukt (A)



¹⁾ H. Meerwein und Mitarbeiter, l. c.

unter Radikalbildung Jod abgespaltet. Wiederum ist es der elektronenbindende Einfluss des ionoiden O-Atoms, welcher diese Abspaltung von atomarem Jod bewirkt.

Die eingehende elektronentheoretische Behandlung dieser Vorgänge muss einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben. Als wesentliches Ergebnis sei hervorgehoben, dass im Methylen-dinaphtoxanthen ein Äthylen vorliegt, das im Verhalten gegen Brom und Jod weitgehend dem Resorcin-dimethyläther und dem Oxyhydrochinon-trimethyläther entspricht.

Experimenteller Teil.

Bromacetal

Die folgende Arbeitsweise stellt eine Verbesserung der von *P. Freundler*, Bl. [4] I, 74 (1907) gegebenen Vorschriften dar.

In einen 2 Liter fassenden Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Abzugsrohr, das ein Calciumchloridrohr trägt, versehen ist, bringt man 225 g Paraldehyd. Man kühlt auf -4° ab und lässt dann unter starkem Rühren ganz langsam 200 cm³ Brom zutropfen. Die Zutropfgeschwindigkeit muss so geregelt werden, dass das Brom dauernd verbraucht wird und das Reaktionsgemisch höchstens schwach gelb ist. Fließt das Brom zu rasch zu, so kann der Umsatz plötzlich fast explosionsartig heftig werden (Vorsicht wegen der starken Reizwirkung der Bromacetaldämpfe!). Die Temperatur soll $+5^{\circ}$ nicht übersteigen. Der anfangs auskristallisierende Paraldehyd verflüssigt sich wieder, sobald die Bromierung begonnen hat. Bei diesem Ansatz beansprucht die Bromierung etwa 8 Stunden. Ohne die Kühlung zu unterbrechen, lässt man anschließend 1 Liter absoluten Alkohol langsam zufließen. Dann wird über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen giesst man das Reaktionsgemisch, das sich in zwei Schichten getrennt hat, in ca. 2 Liter Wasser. Das Bromacetal scheidet sich als schweres Öl ab. Es wird mit glühendem Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Sdp. $65^{\circ}/18$ mm. Ausbeute ca. 450 g.

Brommethyl-dinaphtoxanthen.

Zu einer Mischung von 57,6 g ($4/10$ Mol) β -Naphtol, 39,4 g ($2/10$ Mol) Bromacetal und 75 cm³ Eisessig lässt man ein vorher gekühltes Gemisch von 50 g Eisessig und 80 g konz. Schwefelsäure unter dauerndem Rühren langsam zutropfen. Die Temperatur soll nicht über 35° steigen. Nachdem alle Schwefelsäure zugetropft ist (nach ca. 1 Stunde), lässt man das Ganze noch eine knappe Stunde (nicht länger!) in Eis stehen; hierbei wird das Reaktionsgemisch ziemlich fest. Man saugt nun ab, wäscht mit wenig 50-proz. Alkohol aus und löst in warmem Alkohol auf. Nach Zusatz von Benzol (etwa $1/3$ des Volumens der Lösung) kristallisiert das Brommethyl-dinaphtoxanthen aus. Ausbeute: 52–56 g = 60–65%. Farblose Nadeln, Smp. $172/73^{\circ}$. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol; löslich in Benzol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Mit Bromdampf keine Farbreaktion.

$C_{22}H_{15}OBr$ Ber. Br 21,30 Gef. Br 20,90%

Methylen-dinaphtoxanthen.

30 g reines Brommethyl-dinaphtoxanthen werden in der Wärme in 145–200 cm³ Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wird alkoholisches Kali gegeben, hergestellt durch Auflösen von 30 g KOH in 30 cm³ Wasser + 100 cm³ Äthylalkohol. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluss wird die abgeschiedene Kaliumbromidlösung getrennt und dann noch zwei Stunden weiter gekocht. Dann destilliert man Alkohol und Benzol ab, bis die Lösung sich eben zu trüben beginnt und lässt über Nacht stehen. Am anderen Morgen ist

das Äthylen auskrystallisiert. Es kann aus Aceton oder Alkohol + Benzol weiter umkrystallisiert werden. Farblose Blättchen, Smp. 154/55°.

Unlöslich in Wasser; mässig löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aceton, Pyridin; in Eisessig mässig löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb mit gelbgrüner Fluoreszenz. Die feste Substanz wird mit Bromdampf dunkelrot, die rote Farbe bleibt lange Zeit bestehen.

$C_{22}H_{14}O$	Ber. C	89,79	H	4,76%
	Gef. „	89,56	„	5,02%

Methyl-dinaphtoxanthylium-bromid

Die Verbindung bildet sich leicht bei der Zugabe von rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer warm gesättigten Lösung des Methyl-dinaphtoxanthens in Aceton. Es tritt sofort Rotfärbung ein, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Salz in sehr schön grünlichgoldglänzenden roten Kryställchen ab. Noch schönere Kryställchen werden erhalten, wenn man zu einer heiss gesättigten Lösung des Äthylens in Eisessig rauchende Bromwasserstoffsäure und dann etwa das doppelte Volumen Aceton gibt. Zersp. ca. 196°. Mit Alkali findet Rückbildung des Äthylens statt.

$C_{22}H_{15}OBr$	Ber. Br	21,30	Gef. Br	20,75%
-------------------	---------	-------	---------	--------

Methyl-dinaphtoxanthylium-perchlorat.

1 g des Äthylens wird in Essigsäure gelöst. Man gibt tropfenweise 2 cm³ 70-proz. Perchlorsäure zu, und lässt eine Stunde stehen. Braunrote glänzende Blättchen scheiden sich ab. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Unlöslich in Benzol, Äther und Alkohol; wenig in Eisessig und Essigsäure-anhydrid. Zersp. 227°.

Mit Brom keine Färbung. Mit konz. Schwefelsäure gelbgrüne Fluoreszenz.

$C_{22}H_{15}O_5Cl$	Ber. Cl	8,97	Gef. Cl	8,65%
---------------------	---------	------	---------	-------

Gibt man zu einer Probe von Äthylenperchlorat alkoholische Kalilauge, so tritt Entfärbung ein. Nach kurzem Kochen lässt man erkalten. Das Äthylen scheidet sich dann wieder aus. Mischschmelzpunkt mit dem Äthylen zeigt keine Erniedrigung.

Methylen-dinaphtoxanthen und Brom.

1 g Methylen-dinaphtoxanthen wird in Benzol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Benzol versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfällt. Der blauschichtig sattrote Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Zersp. ca. 145°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karminrot. Schwerlöslich in Eisessig mit hellrosa Farbe. Etwas löslich in Essigsäure-anhydrid, und zwar orangerot mit rotblauem Ablauf.

$C_{22}H_{14}OBr_4$	Ber. Br	45,04	Gef. Br	47,71%
---------------------	---------	-------	---------	--------

Beim Liegen verlor die Substanz allmählich Brom. Ein mehrere Tage altes Präparat enthielt nur noch 39,54%. Mit dem Verlust von Brom hellt sich die Farbe des Präparates auf. Ein orangerotes bromärmeres Produkt kann erhalten werden, wenn man auf die benzolische Lösung des Methylen-dinaphtoxanthens vorsichtig Bromdampf einwirken lässt. Dieses löst sich in Schwefelsäure gleichfalls karminrot.

In kaltem Aceton löst sich das Tetrabromid nicht auf, doch tritt hierbei Zersetzung ein. Die Lösung ist hellgelb; bei Erwärmen entweicht Bromwasserstoff und ein stark tränenerregender Stoff (Bromaceton), und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende, rote Kryställchen ab. Der Bromgehalt (20,75%), der Zersetzungspunkt (196°) sowie die Tatsache, dass beim Versetzen mit Alkali Methylen-dinaphtoxanthen entsteht, beweisen, dass die krystalline Substanz Methyl-dinaphtoxanthyliumbromid ist.

Brommethylen-dinaphtoxanthen.

Suspendiert man das Methylen-dinaphtoxanthen-tetrabromid in Alkohol und gibt Natronlauge zu, so tritt beim Schütteln rasch Entfärbung ein. Es wird dann in Wasser gegossen, der farblose Niederschlag abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert.

Farblose Kryställchen vom Smp. 104° unter Zers. Mässig löslich in Eisessig und Aceton. Unlöslich in Wasser und Äther. Wenig löslich in Alkohol; leicht in Benzol. Mit Schwefelsäure bildet sich eine schön karminrote Lösung. Mit Bromdampf karminrote Farbreaktion. Die Analyse ergab Zahlen, die für ein Produkt mit 2 Mol Krystallaceton sprachen:



Beim Erhitzen entweicht, wie am Geruch deutlich erkennbar ist, tatsächlich Aceton.

Wird statt aus Aceton aus einem Gemisch von Alkohol und Pyridin umkrystallisiert, so werden Kryställchen vom Smp. $152/53^{\circ}$ erhalten. Die Bromwerte fielen jedoch dann stets zu niedrig aus: 17,52 bzw. 19,71 statt 21,3%. Anscheinend hat teilweise Rückbildung des unsubstituierten Äthylens stattgefunden.

Methylen-dinaphtoxanthen und Jod

1,1 g Methylen-dinaphtoxanthen werden in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1,87 g Jod gleichfalls in Benzol versetzt. Sofort entsteht ein fein pulvriger braunschwarzer Niederschlag. Nach einstündigem Stehen wird abfiltriert und mit wenig Benzol nachgewaschen. Zersp. 160° . Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther; schwer löslich in Alkohol. In konz. Schwefelsäure rotorange löslich, Ablauf rosa. In Eisessig in der Hitze löslich mit braunoranger Farbe, in Pyridin leicht löslich, wobei Farbumschlag nach gelb eintritt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{OJ}_4$	Ber. J	63,42%
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{OJ}_2$	Ber. „	46,24%
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{OJ}_3$	Ber. „	56,44%
	Gef. „	56,51%

Bis-methenylxanthen.

Das Jodadditionsprodukt des Methylen-dinaphtoxanthens wird in Pyridin gelöst und nach Zusatz von alkoholischem Kali unter Schütteln kurze Zeit erwärmt, bis die Lösung dunkelgelb geworden ist. Sodann gibt man tropfenweise Wasser zu, bis eine Trübung entstanden ist, die beim Erhitzen gerade noch verschwindet. Beim Erkalten fallen gelbe Blättchen aus, die sich aus Pyridin und Wasser umkrystallisieren lassen.

Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser, unlöslich oder sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln ausser in Pyridin. In konz. Schwefelsäure rotorange Halochromie mit blaurotem Ablauf. Mit Bromdampf intensiv karminrote Farbreaktion.

0,427; 0,800 mg Subst., 11,368; 22,00 mg Campher (Konstante $35,13^{\circ}$; $39,20^{\circ}$), Schmelzpunktserniedrigung $2,4^{\circ}$; $0,6^{\circ}$

$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_2$	Ber. C	90,07	H	4,47%	Mol.-Gew.	586,2
	Gef. „	89,80	„	4,56%	„	549,8; 594,0; Mittel 571,4

Chemisches Institut der Universität Zürich.