

wird das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die den unscharfen Schmp. 85—96<sup>o</sup> zeigen.

0.1641 g Sbst.: 0.2673 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O. — 3.788 mg Sbst.: 0.385 ccn N (trocken) (21<sup>o</sup>, 731 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.1180 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 44.54, H 2.89, N 11.56, Cl 14.62.

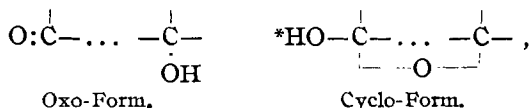
Gef. „ 44.44, „ 3.09, „ 11.31, „ 14.60.

## 226. Burckhardt Helferich und Friedrich August Fries: Oxy-aldehyde (VIII.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. April 1925.)

In den letzten Jahren haben die einfachen Oxy-aldehyde und Oxyketone eine steigende Bedeutung für die Chemie der Kohlenhydrate erlangt dadurch, daß man an diesen einfachen Modellen einzelne Eigenschaften der Zucker ohne Störung durch andere Reaktionen untersuchen kann. Die wichtigsten neuen Ergebnisse beruhen dabei auf der Eigenschaft der Oxy-carbonyl-Verbindungen, unter Umständen in eine Cyclo-Form übergehen zu können:



von der sich durch Ersatz des „Hydroxyl“-Wasserstoffatoms (mit \* bezeichnet) durch Alkyl oder Acyl Derivate ableiten.

Um die Zusammengehörigkeit dieser Cyclo-Formen von Carbonylverbindungen hervorzuheben, machen wir den Vorschlag, sie mit einem gemeinsamen Namen zu bezeichnen. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Lactonen schlagen wir dafür den Namen „Lactole“ vor.

Von den Oxy-aldehyden leiten sich danach die Aldo-lactole, von den Oxy-ketonen die Keto-lactole ab. An den (beliebigen) Namen des betreffenden Aldehyds oder Ketons wird die Endung -lactol angehängt. Die Spannweite der Sauerstoff-Brücke kann, wie bei den Zuckern, durch in gebrochene Klammern gesetzte Zahlen oder durch griechische Buchstaben (wie z. B. bei den Lactonen) ausgedrückt werden. Die Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten richtet sich nach dem für die Oxy-carbonyl-Verbindung gewählten Namen: Ist bei diesem Zahlenbezeichnung gewählt oder üblich, so muß sie auch für die Sauerstoff-Brücke angewandt werden.

Die *O*-Alkylderivate der Lactole möchten wir Lactolalkyläther oder, um ihre Beziehung zu den Glucosiden auszudrücken, Lactolide nennen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung: B. 57, 1911 [1924].

<sup>2)</sup> Eine Verwechslung mit der Bezeichnung der Lactone als -olide (nach der Genfer Nomenklatur, s. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, II. Teil, S. 580) scheint uns nicht naheliegend, zumal diese Bezeichnung der Lactone sich nicht eingebürgert hat und hoffentlich bald ganz verschwinden wird.

Die folgenden Beispiele mögen diese Vorschläge näher erläutern (zum Vergleich sind einige Namen und Formeln der offenen Formen daneben angeführt):

$\begin{array}{c} \text{O} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ \gamma\text{-Valerolacton.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HO} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \gamma\text{-Oxy-valeriansäure.} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^3) \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ \gamma\text{-Valerolactol.} \\ [\gamma\text{-Oxy-valeraldehyd}]\text{-lactol} \\ [\text{Pentanol (3)-al (1)}]\text{-lactol} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^3) \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \gamma\text{-Oxy-valeraldehyd.} \\ \text{Pentanol (4)-al (1)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^3) \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ \gamma\text{-Valero-methylactolid.} \\ [\gamma\text{-Oxy-valeraldehyd}]\text{-lactol-methyläther} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^4) \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \gamma\text{-Oxy-valeraldehyd-dimethylacetal.} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^3) \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ \gamma\text{-Valerolactol-acetat.} \\ [\text{Pentanol (4)-al (1)}]\text{-lactolacetat.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^3) \\ \quad \quad \quad \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \gamma\text{-Acetoxy-valeraldehyd.} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^5) \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{Äthanolal-äthyllactolid} \\ \text{,, -lactoläthyläther} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^6) \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ [\text{Hexanol (5)-al (1)}]\text{-methylactolid} \\ \text{,, -lactolmethyläther} \\ \text{Hexanolal-methylactolid (1.5).} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ [\text{Butanol (3)-al (1)}]\text{-lactolacetat.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3^7) \\ \quad \quad \quad \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \beta\text{-Acetoxy-butyraldehyd.} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2^8) \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{[Hexanol (6)-on (2)]-methylactolid} \\ \text{,, -lactolmethyläther.} \\ \text{Hexanolon-methylactolid (2.6).} \end{array}$	

Durch diesen Vorschlag scheint uns die Nomenklatur dieser einfachen Substanzen einheitlicher und übersichtlicher zu werden. Aber auch für die einfachen Zucker ergeben sich daraus Vorteile. So tritt z. B. an Stelle der unkorrekten Bezeichnung „Lacton-Form“ oder „Oxyd-Form“ der

<sup>3)</sup> B. Helferich, B. 52, 1123 [1919].

<sup>4)</sup> siehe diese Arbeit.

<sup>5)</sup> B. 52, 1805 [1919].

<sup>6)</sup> M. Bergmann und A. Miekeley, B. 54, 2150 [1921].

<sup>7)</sup> M. Bergmann und F. Kann, A. 438, 278 [1924].

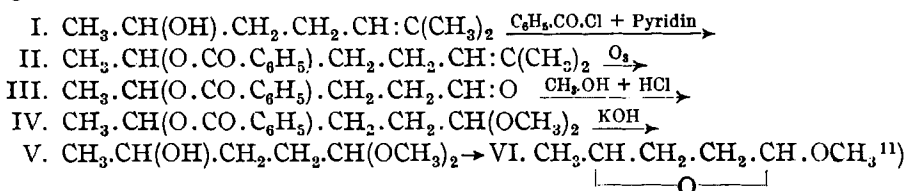
<sup>8)</sup> B. Helferich und Th. Malkomes, B. 55, 702 [1922].

<sup>9)</sup> M. Bergmann und A. Miekeley, B. 55, 1390 [1922].

Glucose die neue Bezeichnung „Glucose-lactol“ (1.4, 1.5 usw.), ganz analog dem Gluconsäure-lacton. Für die *O*-Alkyl-Derivate der Glucose-lactole dagegen wird die eingebürgerte Bezeichnung Glucoside beizubehalten sein.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Hrn. M. Bergmann, Dresden, mit dem wir uns bei diesem Nomenklatur-Vorschlag in Übereinstimmung wissen, für seine guten Ratschläge dabei zu danken.

Von einfachen  $\gamma$ -Oxy-aldehyden sind bisher keine Voll-acetale bekannt. Mit Methylalkohol und Salzsäure entstehen die Methyl-lactolide (s. o.). Im Folgenden sind Darstellung und Eigenschaften des  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd-dimethylacetals (V) beschrieben. Die Darstellung schließt sich der des vor kurzem beschriebenen  $\omega$ -Oxy-nonylaldehyd-dimethylacetals<sup>10)</sup> an und wird am kürzesten durch folgende Übersicht mitgeteilt:



Analyse, Methoxyl-Bestimmung, Molekularrefraktion<sup>12)</sup> geben die Gewißheit, daß es sich um das Dimethyl-acetal handelt. In reinem Zustand riecht es sehr schwach, im Gegensatz zum  $\gamma$ -Valero-methylactolid (VI, s. o.), das stark pfefferminz-artig riecht. Unter vermindertem Druck läßt sich das Dimethyl-acetal unzersetzt destillieren. Destilliert man es direkt von Bariumoxyd ab — schließt man also Säure und Wasser vollständig aus —, so läßt sich das Dimethyl-acetal auch bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Destilliert man aber ohne Bariumoxyd bei gewöhnlichem Druck, so zersetzt es sich bei einer Badtemperatur von 170—220° so gut wie völlig in Methanol und  $\gamma$ -Valero-methylactolid.

In dieser Abspaltung von Methanol aus dem Dimethyl-acetal liegt eine Wanderung acetal-artig gebundenen Alkyls vor: An Stelle eines freierwerdenden Hydroxyls (im Methanol) wird ein anderes (das  $\gamma$ -Hydroxyl) zur Acetal-Bindung verwandt, weil das so entstehende Produkt stabiler ist. Diese Reaktion steht auf der gleichen Stufe wie die Verschiebung von Sauerstoff-Brücken in Glucosiden, Disacchariden und vor allem evtl. bei dem Abbau von Polysacchariden. Zumal wenn die Abbaumethode — Erhitzen ohne besonders sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit oder unter Zugabe von Säure auf höhere Temperatur<sup>13)</sup> — den Bedingungen der Abspaltung von Methanol in unserem Fall sehr ähnlich ist, ist eine Verschiebung

<sup>10)</sup> B. Helferich und W. Schäfer, B. 57, 1912 [1924].

<sup>11)</sup> loc. cit.

<sup>12)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei ein Fehler berichtigt, auf den Hr. v. Auwers freundlichst aufmerksam machte: B. 57, 1619 [1924] ist die Bestimmung der Molekularrefraktion vom *o*-Methoxyphenyl- $\gamma$ -butenyl-keton zu ändern:

$\bar{r}_4^{20.0} = 1.044$ ;  $n_D^{20.0} = 1.5334$ ;  $M_D$  ber. (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sup>6</sup>O<sup>14</sup>) 55.20, gef. 56.55.

<sup>13)</sup> H. Pictet und Jahn, Helv. 5, 640 [1922]; H. Pringsheim und K. Wolfsohn, B. 57, 890 [1924].

der Sauerstoff-Brücken in den entstandenen Abbauprodukten gegenüber dem ursprünglichen Polysaccharid sehr wohl denkbar.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, der Vereinigung der Freunde und Förderer der Universität Frankfurt a. M. zu danken für die Unterstützung, die sie uns für diese Arbeit gewährte.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -Methyl- $\zeta$ -benzoxy- $\beta$ -hepten (II).

152 g  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -hepten- $\zeta$ -ol (I)<sup>14</sup> werden in etwa 200 ccm trockenem Pyridin tropfenweise unter Eiskühlung mit 167 g (1 Mol.) Benzoylchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch (unter Erwärmung) und Ausscheidung von salzsaurem Pyridin. Nach 1-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird zur Zerstörung von evtl. überschüssigem Säurechlorid etwas Wasser hinzugefügt und nach einer weiteren halben Stunde in viel Eiswasser gegossen. Das ausfallende Benzoylprodukt wird abgehoben, in Äther gelöst und diese Lösung durch Schütteln mit Kaliumbisulfat-Lösung von Pyridin völlig befreit. Dann wird, nach Trocknen mit Natriumsulfat, der Äther verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp.<sub>18</sub> 159–161°. Die Substanz bildet eine ziemlich leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die mit organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Ausbeute 193.5 g = 70% d. Th.

0.2312 g Sbst.: 0.6546 g CO<sub>2</sub>, 0.1755 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (232.24). Ber. C 77.54, H 8.68. Gef. C 77.24, H 8.49.

$n_D^{18.0} = 1.5023$ ;  $d_4^{17.0} = 0.9797$ .

#### $\gamma$ -Benzoxy-valeraldehyd (III).

20 g  $\beta$ -Methyl- $\zeta$ -benzoxy- $\beta$ -hepten werden in 30 ccm Eisessig mit Ozon behandelt und das Reaktionsgemisch wie früher ausführlich beschrieben<sup>15</sup>) aufgearbeitet. Nach Verdampfen des Äthers bleibt der Aldehyd, gemischt mit höher siedenden Substanzen, zurück. Er wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten. Sdp.<sub>4</sub> 133–136°. Ausbeute 11 g = 62% d. Th. Der Aldehyd färbt Fuchsin-Schweflige-Säure sehr rasch. Mit Phenyl-hydrazin und *p*-Bromphenyl-hydrazin konnten nur sirupöse Kondensationsprodukte erhalten werden.

0.1160 g Sbst. (zweimal destilliert): 0.2964 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (206.17). Ber. C 69.87, H 6.84. Gef. C 69.71, H 7.09.

$n_D^{18.1} = 1.5110$ ;  $d_4^{18.1} = 1.0986$ .

Tropft man die ätherische Lösung des Aldehyds in eine gutgekühlte ätherische Lösung von überschüssigem Bromäthylmagnesium, zersetzt dann gleich unter guter Kühlung mit Wasser und arbeitet auf die übliche Weise auf, so läßt sich, neben Diäthyl-phenyl-carbinol, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>3-4</sub> 133–136° isolieren, die keine Aldehyd-Eigenschaften mehr zeigt und deren Analyse einigermassen auf ein  $\gamma$ -Oxy- $\zeta$ -benzoxy-*n*-heptan stimmt:

0.1232 g Sbst.: 0.3190 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (236.23). Ber. C 71.15, H 8.53. Gef. C 70.64, H 7.72.

<sup>14</sup>) Verley, Bl. [3] 17, 175 [1897]. und Wallach, A. 275, 171 [1893].

<sup>15</sup>) B. 52, 1128 [1919].

Benzoyl-Bestimmung (durch Verseifung mit methylalkohol. Kali und Isolierung und Wägung der Benzoesäure).

0.3550 g Sbst.: 0.1802 g Benzoesäure. — Ber. 51.68. Gef. 50.76.

$\gamma$ -Benzoxy-valeraldehyd-dimethylacetal (IV).

5 g  $\gamma$ -Benzoxy-valeraldehyd werden unter Umschütteln zu einer Lösung von 1% Chlorwasserstoff in 35 g trockenem Methanol zugegeben (spontane Erwärmung). Nach 12-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die Lösung in überschüssige verd. Natriumbicarbonat-Lösung gegossen und das Acetal ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird erst mit Natriumsulfat, dann mehrere Stunden über Bariumoxyd getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.<sub>8</sub> 157—163° (geringer harziger Rückstand). Ausbeute 4.8 g = 78.5% d. Th.

0.1285 g Sbst.: 0.3140 g CO<sub>2</sub>, 0.0867 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (252.23). Ber. C 66.63, H 7.99. Gef. C 66.66, H 7.55.

$n_D^{18.2} = 1.4900$ ;  $d_4^{18.2} = 1.0567$ .

$\gamma$ -Oxy-valeraldehyd-dimethylacetal (V).

20 g Benzoxy-valeraldehyd-dimethylacetal werden mit einer filtrierten Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methanol vermischt und einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Es beginnt sehr bald die Abscheidung von benzoesaurem Kalium, die bei Zimmertemperatur im Laufe einer Stunde vervollständigt wird. Das Filtrat von dem Salz wird unter vermindertem Druck möglichst eingeeengt (Zimmertemperatur), der Rückstand mit Äther ausgezogen, die filtrierte Lösung mit Chlorcalcium von Wasser und Methanol befreit und schließlich über Bariumoxyd getrocknet. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers wird der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Acetal geht als dickflüssiges farbloses Öl bei einem Sdp.<sub>7</sub> 70° über. Zur völligen Reinigung muß es noch mehrfach über Bariumoxyd getrocknet und (nach Filtrieren) destilliert werden. Ausbeute (nach einmaliger Destillation) 9 g = 76.5% d. Th.

0.3161 g Sbst.: 0.6541 g CO<sub>2</sub>, 0.3028 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (148.17). Ber. C 56.72, H 10.89. Gef. C 56.45, H 10.72.

$n_D^{19.8} = 1.4278$ ;  $d_4^{18.2} = 0.9760$ .

Molekularrefraktion D. Ber. (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>(O)) 39.33. Gef. 39.10.

Das  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd-dimethylacetal löst sich in Wasser und ist mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Es riecht sehr schwach. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck geht es nur dann unzersetzt über, wenn es direkt von Bariumoxyd abdestilliert wird; ohne Zusatz von Bariumoxyd tritt Zersetzung durch Abspaltung von Methylalkohol ein:

I. 1.3 g Oxy-dimethylacetal ergaben bei 748 mm Druck aus einem Ölbad von 170—220° (allmähliche Steigerung):

0.1 g vom Sdp. 80—100°,

1.1 g vom Sdp. 115—190° und einen geringen Rückstand.

Die Hauptfraktion zeigt intensiven Pfefferminz-Geruch, wie das Methylactolid (Halbacetal). Bei erneuter Destillation geht die Hauptmenge von 110° bis 128° über. Nach Eigenschaften, Brechungsindex und Dichte erwies sich dies Destillat mit dem  $\gamma$ -Valero-methylactolid (VI) identisch.

II. Etwa 2 g  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd-dimethylacetal werden, mit einigen Brocken Bariumoxyd versetzt, bei gewöhnlichem Druck (760 mm) destilliert. Bei 203—204° gehen nahezu 1.5 g über, es bleibt nur ein geringer harziger Rückstand.

0.2022 g Sbst.: 0.4189 g CO<sub>2</sub>, 0.1918 g H<sub>2</sub>O. — Ber. (s. o.). Gef. C 56.52, H 10.62.

Methoxyl-Bestimmung. 0.2438 g Sbst.: 0.7625 g AgJ.

Ber. CH<sub>3</sub>O 41.88. Gef. CH<sub>3</sub>O 41.33.

III. 3 g  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd-dimethylacetal werden bei 754 mm aus einem Ölbad von 220° destilliert. Der Dampf des Destillats zeigt die Temperatur 110—130°. Nachdem ein Teil des so durch Zersetzung entstandenen Lactolids (Methyl-halbacetals) übergegangen, wird der noch nicht übergegangene Teil mit einigen Körnchen Bariumoxyd versetzt und weiter destilliert. Das Thermometer steigt im Dampfraum rasch auf 202—206°, unverändertes Dimethylacetal geht über.

## 227. Fritz Mayer und Willy Fischbach: Synthesen in der Anthron-Reihe.

(Eingegangen am 5. Mai 1925.)

In einer noch unveröffentlichten Arbeit hat der eine von uns (Mayer) gemeinsam mit L. van Zütphen<sup>1)</sup> gezeigt, daß  $\beta$ -Chlor-propionylchlorid<sup>2)</sup> mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich entweder zu  $\beta$ -Chlorpropionyl-arylen der Formel R.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl oder zu  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-propan-Derivaten der Formel R.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.R umsetzen läßt. Es lag nun nahe, festzustellen, ob das leicht zugängliche  $\omega$ -Brom-*o*-toluylbromid<sup>3)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>.Br)<sup>1</sup>(CO.Br)<sup>2</sup>, in ähnlichem Sinne reagiert, und es hat sich ergeben, daß man bei der Umsetzung mit Benzol entweder eine Verbindung der Formel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>1</sup>(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2</sup> oder Anthron je nach den Versuchsbedingungen erhält.

Bei der Übertragung der zu Anthron führenden Arbeitsweise auf substituierte Kohlenwasserstoffe lieferte Chlor-benzol eine Verbindung, für welche die beiden Formeln eines 3- bzw. 2-Chlor-anthrone (I bzw. II) zur Wahl standen. Die Überführung des so erhaltenen Chlor-anthrone vom Schmp. 143—144° in das zugehörige Benzanthron ergab Identität mit dem von R. Scholl<sup>4)</sup> dargestellten 3-Chlor-benzanthron (III). Somit ist dem Chlor-anthron die Formel des 3-Chlor-Derivates (I) zuzuteilen, der Benzylrest greift also in *p*-Stellung zum Chloratom ein.

Demnach kann der von A. Eckert und R. Tomascheck<sup>5)</sup> aus  $\beta$ -Chlor-anthrachinon erhaltenen Verbindung nicht diese Konstitution, sondern wohl nur die Formel des 2-Chlor-benzanthrone (IV) zukommen. Mit *p*-Brom-toluol wurde ein Methyl-brom-anthron erhalten, das entweder 1-Methyl-4-brom- oder 4-Methyl-1-brom-anthron darstellen muß.

<sup>1)</sup> Dissertat., Frankfurt a. M. 1923; die ersten Versuche hat Hr. Dr. F. Brunnträger ausgeführt.

<sup>2)</sup>  $\beta$ -Chlor-propionsäure von Röhm und Haas, A.-G., Darmstadt.

<sup>3)</sup> W. Davies und W. H. Perkin jun., Soc. 121, 2202 [1922].

<sup>4)</sup> B. 55, 114 [1922]. <sup>5)</sup> M. 39, 839 [1919].