

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.

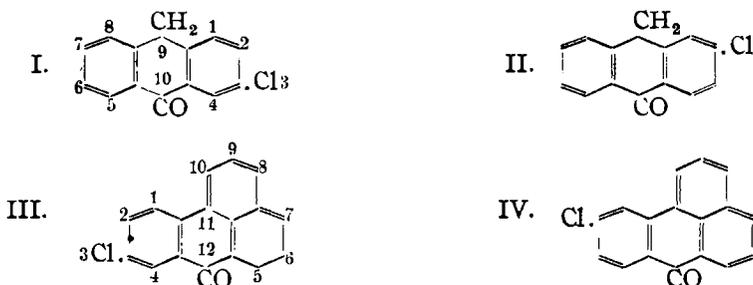
Demnach kann der von A. Eckert und R. Tomascheck<sup>5)</sup> aus  $\beta$ -Chlor-anthrachinon erhaltenen Verbindung nicht diese Konstitution, sondern wohl nur die Formel des 2-Chlor-benzanthrone (IV) zukommen. Mit *p*-Brom-toluol wurde ein Methyl-brom-anthron erhalten, das entweder 1-Methyl-4-brom-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

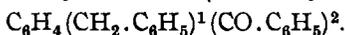
<sup>4)</sup> B. 55, 114 [1922]. <sup>5)</sup> M. 39, 839 [1919].



Bei Toluol, *p*-Chlor-toluol, *p*-Dichlor-benzol und *p*-Dibrom-benzol haben wir bisher einwandfreie Ergebnisse nicht erzielen können<sup>6)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

1-Benzyl-2-benzoyl-benzol (2-Benzyl-benzophenon)



21 g  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäurebromid wurden in etwa 50 ccm Benzol gelöst und unter Rühren und Eiskühlung zu einem Gemisch aus 30 g Aluminiumchlorid und 100–150 ccm Benzol gegeben. Da die Bromwasserstoff-Entwicklung gering war, rührte man noch 1–2 Tage, zersetzte das dunkel gefärbte Kondensationsprodukt in der üblichen Weise mit Eis und Salzsäure und blies das überschüssige Benzol ab. Der mit Natriumcarbonat ausgezogene Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 152<sup>0</sup>. Ausbeute 10 g.

0.1000 g Subst.: 0.3238 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O (272.23). Ber. C 88.2, H 5.93. Gef. C 88.34, H 6.00.

### Anthron.

20 g  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäurebromid ( $\frac{1}{14}$  Mol.) wurden mit 5.6 g Benzol ( $\frac{1}{14}$  Mol.) bei Gegenwart von 25 g Aluminiumchlorid und 200 ccm Schwefelkohlenstoff zunächst in der Kältemischung und dann bei Zimmertemperatur einen Tag gerührt. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure und dem Abblasen wurde der Rückstand mit Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert. Braune Nadeln vom Schmp. 158<sup>0</sup> (in der Literatur angegeben: 153–160<sup>0</sup>). Ausbeute 8 g.

0.1126 g Subst.: 0.3565 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O (194.15). Ber. C 86.57, H 5.19. Gef. C 86.37, H 5.23.

### $\beta$ -Chlor-anthron (9-Oxy-6-chlor-anthracen).

20 g  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäurebromid ( $\frac{1}{14}$  Mol.), 8 g Chlor-benzol ( $\frac{1}{14}$  Mol.), 25–30 g Aluminiumchlorid und 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurden wie oben zur Einwirkung gebracht. Der Schwefelkohlenstoff wurde sodann abgossen und der Rückstand allein aufgearbeitet. Das rohe Chlor-

<sup>6)</sup> Bei einem Vortrag über diese Synthese auf der Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Rostock (am 13. Juni 1924) wurde ich von Hrn. R. Anschütz darauf aufmerksam gemacht, daß in der Dissertation von H. Schultze (Bonn, 1898) über eine neue Synthese des Anthranols und einen Beitrag zur Kondensation von Natrium-Malonsäureester mit Phthalidchlorid die gleiche Synthese des Anthrons aus Phthalidchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>.Cl)<sup>1</sup>(CO.Cl)<sup>2</sup>, und Benzol beschrieben sei. Mayer.

anthron muß auf Ton im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden und läßt sich nur in kleinen Mengen aus Eisessig umkrystallisieren. Bei mehrmaligem Umlösen bleibt jedesmal ein geringer Rückstand zurück. Gelbe Krystalle vom Schmp. 142—144°. Ausbeute 7 g.

0.1008 g Subst.: 0.2708 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O. — 0.1016 g Subst.: 0.0635 g AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>OCl (228.6). Ber. C 73.52, H 3.97, Cl 15.51. Gef. C 73.29, H 4.16, Cl 15.46.

### 3-Chlor-*peri*-benzanthron.

3 g Chlor-anthron wurden in 45 g 82-proz. Schwefelsäure aufgeschlämmt, 3 g Glycerin hinzugefügt und vorsichtig auf 120° erwärmt. Nach 4 Stdn. wurde in Wasser gegossen, der ausfallende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann 1/2 Stde. mit der 13-fachen Menge 1-proz. Natronlauge gekocht. Ausbeute an Rohprodukt 2.5 g, dunkelgelbes amorphes Pulver vom Schmp. 188° aus Eisessig.

3.455 mg Subst.: 9.80 mg CO<sub>2</sub>, 1.17 mg H<sub>2</sub>O. — 3.698 mg Subst.: 10.45 mg CO<sub>2</sub>, 1.24 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>OCl (265.18). Ber. C 76.93, H 3.42. Gef. C 77.38, 77.9, H 3.79, 3.75.

Das erhaltene Chlor-benzanthron gibt mit dem in der Konstitution bestimmten Chlor-benzanthron<sup>7)</sup> (III) vom Schmp. 188° keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, dagegen eine solche mit dem Chlor-benzanthron (IV), das ebenfalls den Schmp. 188° hat.

### 1-Methyl-4-brom-9.10-anthron oder 4-Methyl-1-brom-9.10-anthron.

20 g *ω*-Brom-*o*-toluylsäurebromid (1/14 Mol.) wurden mit 12.2 g (1/14 Mol.) *p*-Brom-toluol umgesetzt. Der schmierige braune Rückstand wurde durch Auswaschen mit Äther fest. Braune Krystalle aus Eisessig. Schmp. 135° (unter vorherigem Sintern).

0.1015 g Subst.: 0.2326 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>OBr (287.09). Ber. C 62.73, H 3.86. Gef. C 62.52, H 3.80.

Frankfurt a. M., im April 1925.

<sup>7)</sup> Die beiden in Frage stehenden Chlor-benzanthrone verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. K. Zahn in Höchst a. M., dem ich auch an dieser Stelle bestens danke.  
Mayer.