

Im theoretischen Teil haben wir bereits dargelegt, daß zwei strukturverschiedene Dimethoxy-hydrindone möglich sind, nämlich die 5.6- und die 6.7-Verbindung. Erstere hat unlängst Perkin<sup>1)</sup> aus Veratrumaldehyd erhalten und als bei 115° schmelzende, schwach gelblich gefärbte Krystalle beschrieben, welche ihm bei der Oxydation *m*-Hemipinsäure ergeben haben. Da nun unser durch Methylieren des aus Vanillin bereiteten Oxy-methoxy-hydrindons erhaltenes Dimethoxy-hydrindon sowohl in seiner Zusammensetzung als auch in seinem Schmelzpunkte, in seinen Löslichkeitsverhältnissen und allen anderen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit dem Perkinschen Körper zeigt, so folgt hieraus sowie aus dem Verhalten letzterer Verbindung bei der Oxydation für unser aus Hydro-ferula-säure bereitetes Hydrinden einzig und allein die Konstitution eines 5-Methyläther 5.6-dioxy-1-keto-dihydroindens (II.), entstanden durch den Inden-Ringschluß in *para*- und nicht in *ortho*-Stellung zur Methoxylgruppe, denn nur eine so konstituierte Verbindung vermag — nach Methylierung — bei der Oxydation *m*-Hemipinsäure zu liefern.

---

**13. Roland Scholl und Christian Seer: Über die Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid.**

(Eingegangen am 21. Oktober 1921.)

Die Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs unter Verknüpfung aromatischer Kerne, als pyrogene Reaktion schon lange bekannt, kann, wie wir vor einigen Jahren gezeigt haben<sup>2)</sup>, durch wasserfreies Aluminiumchlorid in solchem Maße katalytisch beschleunigt werden, daß sie schon bei Temperaturen um 100° in den Bereich praktischer Verwendbarkeit tritt, wodurch ihr Anwendungsgebiet erheblich erweitert und auf solche Stoffe ausgedehnt werden kann, die pyrogene Temperaturen nicht vertragen<sup>3)</sup>. Diese Wirkungsweise des Aluminiumchlorids, an vereinzelten Beispielen — Biphenyl aus Benzol,

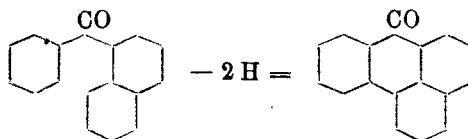
---

<sup>1)</sup> Soc. 91, 1083.

<sup>2)</sup> A. 394, 111 [1912]; 398, 82 [1913].

<sup>3)</sup> An Stelle von wasserfreiem Aluminiumchlorid läßt sich nach einer neuen D. R. P.-Anmeldung Sch. 55924 von Dr. Kurt Schnabel in manchen Fällen vielleicht mit Vorteil wasserfreies Kupferchlorid verwenden, das dabei in Kupferchlorür übergeht.

**2.2'-Binaphthyl**<sup>1)</sup> aus Naphthalin schon unter 100° — ist von uns als Methode ausgearbeitet und namentlich für die Verknüpfung aromatischer Kerne in solchen Fällen verwendet worden, wo der Austritt von Wasserstoff die Bildung neuer Ringe zur Folge hat<sup>2)</sup>. So haben wir aus Naphthalin über 1.1'-Binaphthyl das Perylen, aus *meso*-Benzdianthon das *meso*-Naphtho-dianthon, aus  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-keton das Benzanthron:



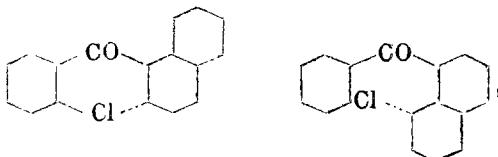
<sup>1)</sup> Da 1.1'-Binaphthyl sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in 2.2'-Binaphthyl verwandelt (Scholl, Tritsch [nach R. Weitzenböck] M. 32, 998 Anm. [1911]), erfolgt die Bildung des letzteren aus Naphthalin, vielleicht über das 1.1'-Binaphthyl. Auch der von Ador und Crafts (Bl. [2] 34, 532 [1880]) bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin und Phthalsäure-anhydrid erhaltene gelbliche Kohlenwasserstoff vom Schmp. 181—186° und der vermeintlichen Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>12</sub> (ber. C 94.7, H 5.3) war offenbar nichts anderes als unreines 2.2'-Binaphthyl C<sub>20</sub>H<sub>14</sub> (ber. C 94.5, H 5.5), das in reinem Zustande bei 187° schmilzt. (Vgl. Friedel, Crafts, C. r. 100, 692 [1888]; Roux, A. ch. [6] 12, 294, 306 [1887]; Wegscheider, B. 23, 3200 [1890]; Homer, Soc. 91, 1103 [1907]; C. 1907, II 66, 600; 1908, II 878.)

<sup>2)</sup> Weitere Beispiele für diese Wirkungsweise des Aluminiumchlorids, die uns beim Durchsuchen des Schrifttums bekannt geworden, z. T. auch erst nach unsrern ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht worden sind, und die in der Mehrzahl die von uns bis dahin nicht beobachtete Bildung von Fünf-Ringen betreffen (vgl. A. 394, 136 [1912]), sind die Bildung von 9-Phenyl-fluoren aus Triphenyl-methan mit Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (H. Biltz, B. 26, 1962 [1898]), von Fluoren-3-carbonsäure aus Benzol und Trichlor-essigsäure mit Aluminiumchlorid über Diphenyl-chlor-essigsäure als Zwischenprodukt (Delacre, Bl. [3] 27, 875 [1902]; vgl. auch Vorländer, Pritzsche, B. 46, 1793 [1913]) von 9.10-Biphenyl-phenanthren aus Tetraphenyl-äthylen mit Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (H. Biltz, B. 38, 205 [1905]), von 9-Cyan-fluoren aus Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid über das Nitril der Benzilsäure als Zwischenprodukt (Vorländer, Huth, B. 44, 2466 [1911]) und von Fluoren-9-carbonsäure aus Benzilsäure und Aluminiumchlorid (Vorländer, Pritzsche, B. 46, 1793 [1913]). Es sind z. T. zugleich Beispiele für die schon in unserer ersten Mitteilung (A. 394, 116 [1912]) angeführte Beobachtung, wonach der bei der in Frage stehenden Verknüpfung aromatischer Kerne austretende Wasserstoff nur zum kleinen Teil in freier Form entbunden, zum größten Teile aber in Reduktionsvorgängen verbraucht wird.

gewonnenen, wobei der austretende Wasserstoff zum Teil gasförmig entbunden, zum Teil in Reduktionsvorgängen verbraucht wird.

Die zuletzt genannte, mit guter Ausbeute bei 140° verlaufende Reaktion ist das Musterbeispiel für eine Reihe von Synthesen geworden, durch die aromatische Mono- und Polyketone, die wie  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-keton wenigstens eine freie *peri*-Stellung zu einem Keton-Carbonyl enthalten, zu zum Teil auf anderem Wege nicht zugänglichen, hochgegliederten Ringsystemen kondensiert werden konnten, z. B. Dibenzoyl- und Dinaphthoyl-pyrene durch Verbacken mit Aluminiumchlorid zwischen 140° und 160° zu Pyranthron und Di-benz-pyranthronen, 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthal bei 95—100° zu Violanthron. Auch heterocyclische Ketone wie  $\alpha$ -Thenoyl-1-naphthalin und Di- $\alpha$ -thenoyl-pyren haben sich bei Temperaturen von 140—160° zu Benzanthon-artigen Verbindungen bzw. Pyranthron-artigen Farbstoffen verbacken lassen.

Bei den Versuchen zur Synthese einfacher Benzanthon-Derivate hatte sich ergeben, daß  $\alpha$ -Naphthyl-*o*-chlorphenyl-keton durch Verbacken mit Aluminiumchlorid weder zu Benzanthon noch zu 5-Chlor-1,9-benzanthron kondensiert werden kann<sup>1)</sup>. Ob diesem Versagen eine allgemeine Eigenschaft der  $\alpha$ -Naphthyl-chlorphenyl-ketone zugrunde liegt, oder ob es durch die besondere Natur der *ortho*-Chlor-Verbindungen verursacht wird, etwa dadurch, daß sich das Chlor infolge der Betätigung von Nebenvalenzen in nächste Nähe zu dem in  $\beta$ - oder in *peri*-Stellung befindlichen Naphthalin-Kohlenstoff begibt, entsprechend den Formelbildern:

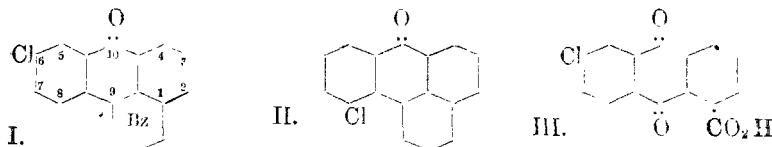


von denen auch das zweite bei dem Widerstande aromatisch gebundenen Chlors gegen die lockernde Wirkung des Aluminiumchlorids die Bildung eines Benzanthonkörpers unmöglich erscheinen läßt, hat sich durch die im Folgenden mitgeteilte Ausdehnung der Versuche auf die *meta*- und *para*-Chlor-Verbindungen mit einiger Wahrscheinlichkeit beantworten lassen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß sowohl  $\alpha$ -Naphthyl-*m*-chlorphenyl-keton, als auch  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-chlorphenyl-keton beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 145° in Chlor-benzanthrone übergehen. Die Vermutung über die Ursache des Versagens der Reaktion bei der *ortho*-Chlor-Verbindung

<sup>1)</sup> A. 894, 118 [1912].

wird dadurch gestützt, wenn auch nicht sichergestellt. Denn die Ausbeuten an Chlor-benzanthron aus der *meta*- und *para*-Verbindung stehen hinter der seinerzeit erhaltenen Ausbeute an Benzanthron<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-keton erheblich zurück.

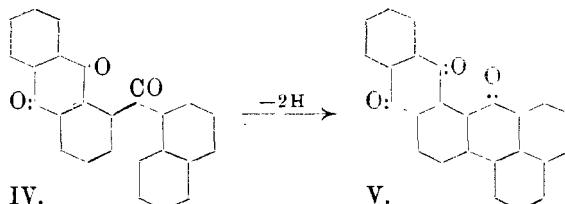
Während die Konstitution des Chlor-benzanthrons aus  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-chlorphenyl-keton aus der Bildungsweise unzweideutig hervorgeht, kommen für das Produkt aus  $\alpha$ -Naphthyl-*m*-chlorphenyl-keton zwei Formeln in Frage, die eines 6- und 8-Chlor-1,9-benzanthrons (I. und II.). Die Entscheidung wurde durch oxydativen



Abbau herbeigeführt. Das erhaltene Chlor-benzanthron gibt, mit Chromsäure oxydiert, eine Chlor-anthrachinon-carbonsäure, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Verlust von Kohlendioxyd zu 2-Chlor-anthrachinon übergeht. Die Säure muß demnach 6-Chlor-anthrachinon 1-carbonsäure (III), das Produkt aus  $\alpha$ -Naphthyl-*m*-chlorphenyl-keton 6-Chlor-1,9-benzanthron (I.) sein. Die Kondensation verläuft also in derselben Richtung wie beim  $\alpha$ -Naphthyl-*m*-tolyl-keton<sup>2)</sup>.

Beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali verhalten sich die Chlor-benzanthrone wie Benzanthron selbst<sup>3)</sup>. Es entstehen Violanthron-artige Farbstoffe, vielleicht in der Hauptsache Dichlor-violanthrone.

Wir haben weiterhin geprüft, ob die Methode zur Synthese von Benzanthron-Derivaten auch beim 1-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthyl-keton (IX.) anwendbar sei. Die Reaktion hätte hier zu einem angularen Gebilde (X.) führen müssen:



Der Versuch ist nicht geglückt, das Keton wurde unverändert zurückgewonnen. Wie wir später sehen werden, zeigt das 1,5-Di- $\alpha$ -naphthoyl-anthrachinon ein gleiches Verhalten.

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 143.

<sup>2)</sup> a. a. O., S. 117.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 126.

### Versuche.

#### **Chlor-benzanthrone aus $\alpha$ -Naphthyl-chlorphenylketonen.**

(Nach Versuchen von Josef Daimer.)

##### *$\alpha$ -Naphthyl-o-chlorphenyl-keton.*

Bringt man Naphthalin mit o-Chlor-benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in der üblichen Weise<sup>1)</sup> in Schwefelkohlenstoff zur Reaktion und läßt nach deren Beendigung erkalten, so krystallisiert die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung in schönen hellbraunen Nadeln. Durch Aufarbeiten in sachgemäßer Weise erhält man das Keton als gelbes, nach 2 Tagen zu Nadeln erstarrtes Öl. Durch möglichst wenig Äther von anhaftendem Öl befreit, dann wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln und schmilzt bei 82°.

0.1653 g Sbst.: 0.4631 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O Cl. Ber. C 76.54, H 4.16.

Gef. • 76.41, » 4.16.

Es ist uns nicht gelungen, dieses Keton durch Zusammenbacken mit Aluminiumchlorid zu Benzanthron oder Chlor-benzanthron zu kondensieren.

##### *$\alpha$ -Naphthyl-m-chlorphenyl-keton.*

In die auf 0° abgekühlte Lösung von 18 g m-Chlor-benzoylchlorid und 15 g Naphthalin in 50 ccm Schwefelkohlenstoff werden im Verlaufe von 1/2 Stde. 18 g gepulvertes Aluminiumchlorid anteilweise eingetragen. Nach 30- bis 40-stündigem Stehen unter Chlor-calcium-Verschluß bei Zimmertemperatur und zeitweiligem Umschütteln wird der vom Schwefelkohlenstoff durch Absaugen befreite, etwas schmierige, körnige Bodensatz vorsichtig mit Eis und salzsäure-haltigem Wasser zersetzt und unverändertes Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückbleibende, schwere, gelbbraune Öl digeriert man heiß mit verd. Natronlauge, filtriert von dem nach Zusatz von kaltem Wasser krystallinisch erstarrenden Keton ab und erhält dieses durch Umkrystallisieren aus Alkohol, unter Verwendung von Tierkohle, in kleinen hellgelben Prismen vom Schmp. 77—79° in einer Ausbeute von 20 g.

0.1706 g Sbst.: 0.0926 g Ag Cl.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O Cl (266.5). Ber. Cl 13.30. Gef. Cl 13.42.

$\alpha$ -Naphthyl-m-chlorphenyl-keton ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, weniger leicht in Ligroin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist goldgelb.

<sup>1)</sup> Nach Caille, C. r. 153, 393 [1911].

*6-Chlor-1,9-benzanthron (I.).*

Ein inniges Gemisch von 5 g  $\alpha$ -Naphthyl-*m*-chlorphenyl-keton mit 25 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird unter Chlorcalcium-Verschluß im Verlaufe von 2½ Stdn. bis 145° erhitzt. Man zersetzt die Schmelze vorsichtig mit salzsäure hältigem Eiswasser, wäscht den Rückstand mit verd. Salzsäure, Alkohol und Äther, kocht ihn längere Zeit mit Eisessig und Tierkohle und fällt das Filtrat mit Wasser. Durch Umkrystallisieren des erhaltenen amorphen Produkts (2 g) aus Nitrobenzol erhält man goldgelbe Nadeln. Für die Analyse wurden sie im Kohlendioxyd-Strome sublimiert und aus verd. Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 186—187°. Ausbeute an ganz reinem Körper 0.5 g. Eine weitere kleine Menge kann durch Fällen des alkoholischen Auszuges des Rohprodukts, der nicht näher untersuchte Hydrierungsprodukte enthält, mit Wasser und Umkrystallisieren des erhaltenen Niederschlages aus Nitro-benzol gewonnen werden, wobei durch Oxydation fast reines Chlor-benzanthron entsteht.

4.304 mg Sbst.: 12.1 mg CO<sub>2</sub>, 1.25 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O Cl (264.5). Ber. C 77.13, H 3.43.

Gef. • 76.67, • 3.25.

6-Chlor-1,9-benzanthron löst sich leicht in Benzol gelb ohne Fluorescenz, in Nitro-benzol mit ganz schwacher, brauner Fluorescenz, in Eisessig gelb mit lebhaft grüner Fluorescenz, schwer in Alkohol, Ligroin und Äther. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig rot, mit braungrüner Fluorescenz.

Mit alkoholischem Kali verschmolzen, gibt es einen, Baumwolle aus weinroter, grün fluoreszierender Hydrosulfit-Küpe alkaliecht färbenden, dunkelblauen Farbstoff, wahrscheinlich ein *Dichlor-violanthron*.

*Abbau des 6-Chlor-1,9-benzanthrons über 6-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure zum 2-Chlor-anthrachinon.*

1 g krystallisiertes 6-Chlor-1,9-benzanthron wurde durch Zerreiben mit 6 g konz. Schwefelsäure und Zugießen von 30 g Wasser in amorphe Form gebracht, zu der Suspension wurden unter Erwärmung auf dem Wasserbade allmählich 4 g Chromsäure in 40 g Eisessig gefügt, und das Ganze noch 1½ Stdn. unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurden weiter 100 g Wasser zugefügt, vom Niederschlage abfiltriert, und dieser mit verd. Ammoniak ausgezogen. Die aus dem ammoniakalischen Filtrate durch Salzsäure in einer Ausbeute von 0.9 g ausgeschiedene

*6-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure (III.)*

krystallisiert aus Eisessig in goldglänzenden Nadeln und schmilzt bei 295°. Sie löst sich sehr schwer in Benzol und Chloroform, leicht in

Nitro-benzol, in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit gold-gelber Farbe.

6.618 mg Sbst.: 3.34 mg Ag Cl.

$C_{15}H_7O_4Cl$ . Ber. Cl 12.38. Gef. Cl 12.48.

6-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure ist ohne Zersetzung sublimierbar, verliert jedoch bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre über ihren Schmelzpunkt (310—320°) oder durch Destillation ihres Bariumsalzes mit wasserfreiem Bariumhydroxyd Kohlendioxyd und geht in 2-Chlor-anthrachinon über. Dieses krystallisierte aus Alkohol in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 203—204°.

### $\alpha$ -Naphthyl-p-chlorphenyl-keton

wurde wie die *meta*-Verbindung dargestellt. Die Reaktion verläuft hier jedoch viel träger, die Ausbeuten sind schlechter (aus 12 g *p*-Chlor-benzoylchlorid 8 g Rohketon) und die Reinigung schwieriger. Das von unverändertem Ausgangsmaterial getrennte Rohprodukt wird nicht fest wie bei der *meta*-Verbindung und muß mit Äther aufgenommen werden. Die mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung hinterläßt eine gelbrote, stark mit Öl durchsetzte Krystallmasse, aus der man durch Umkristallisieren zunächst aus Ligroin (mit Tierkohle), dann öfteres (bei der Analysensubstanz etwa 10-maliges) Umkristallisieren aus Alkohol das reine Keton in farblosen säulenförmigen Krystallen vom Schmp. 126—128° erhält.

4.913 mg Sbst.: 13.71 mg CO<sub>2</sub>, 1.83 mg H<sub>2</sub>O.

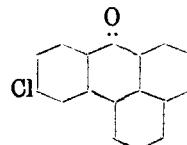
$C_{17}H_{11}OCl$ . Ber. C 76.55, H 4.16.

Gef. > 76.11, > 4.17.

$\alpha$ -Naphthyl-p-chlorphenyl-keton ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Ligroin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist goldgelb.

Das Verbacken des  $\alpha$ -Naphthyl-p-chlorphenyl-ketons mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zum

7-Chlor-1,9-benzanthron



geschah in derselben Weise, wie oben beim 6-Chlor-1,9-benzanthron angegeben. Die Reaktion verläuft hier weniger lebhaft, das Produkt ist stark verunreinigt und die Ausbeute an reiner Substanz infolgedessen schlecht (aus 10 g Keton 0.5 g Chlor-benzanthron).

7 Chlor-1.9-benzanthron bildet gelbe mikroskopische Krystalle und schmilzt bei 187—188°, also fast bei derselben Temperatur wie das oben beschriebene 6-Chlor-1.9-benzanthron (186—187°). Ein etwa gleichteiliges Gemisch der beiden sinterte aber schon bei 140° und war bei 150° geschmolzen. Die zwei Körper sind also zweifellos isomer. Die beiden sind ferner zweifellos verschieden von dem nach dem D. R. P. 205 294 (B. A. S. F.) aus 2-Chlor-anthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure erhaltenen Chlor-benzanthron. Dieses schmilzt, wie wir an einem uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst überlassenen Präparate festgestellt haben, schon bei 129—129.5°, kann also wegen der Verschiedenheit von den oben genannten nur 2- oder 3-Chlor-benzanthron sein. Nach einer gefälligen Mitteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gibt es beim oxydativen Abbau eine  $\beta$ -Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure vom Schmp. 297—299°, die folgerichtig nur 2- oder 3-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure sein kann. Butescu<sup>1)</sup> hat durch Oxydation eines  $\beta$ -Chlor-anthrachinons (aus  $\beta$ -Chlor-anthracen und Oxalylchlorid) von unbekannter gegenseitiger Stellung der Substituenten eine  $\beta$ -Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure erhalten, die, weil im Schmp. (260°) verschieden von unserer 6-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure, nur 2- oder 3- oder 7-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure sein kann. Die Chlor-anthrachinon-carbonsäure von Heller und Schülke<sup>2)</sup> vom Schmp. 280° (durch Oxydation eines Methyl-chlor-anthrachinons aus *o*-Chlortoluol) dürfte wohl 3-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure sein. Wir haben diese Fragen nicht weiter verfolgt.

In Benzol, Nitro-benzol und Eisessig löst sich das 7-Chlor-1.9-benzanthron ziemlich leicht grünlich-gelb, in letzterem mit schwach grüner Fluorescenz. Gegen schmelzendes Alkali zeigt es das gleiche Verhalten wie 6-Chlor-1.9-benzanthron. In konz. Schwefelsäure löst es sich aber im Gegensatz zu diesem gelb mit grüner Fluorescenz.

7.739 mg Sbst.: 4.22 mg Ag Cl.

$C_{17}H_9OCl$ . Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 13.49.

#### *Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid.*

Zur Darstellung dieses, schon von Schaarschmidt<sup>3)</sup> aus der Carbonsäure mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol dargestellten, aber weder durch Analyse noch durch Schmelzpunkt gekennzeichneten Chlorids haben wir mit gutem Erfolge die Anthrachinon-1-carbonsäure<sup>4)</sup> mit Phosphoroxychlorid übergossen und mit Phosphor-

<sup>1)</sup> B. 46, 213 [1913]. <sup>2)</sup> B. 41, 3638 [1908].

<sup>3)</sup> B. 48, 835 [1915]. Unsere Versuche waren schon 1913 beendet.

<sup>4)</sup> Dargestellt nach Ullmann u. van der Schalk, A. 388, 205 [1912].

pentachlorid in geringem Überschuß 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Säure geht vollständig in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich das Chlorid in reiner Form in hellgelben Nadeln ab, die man nach dem Filtrieren nur mit Äther zu waschen braucht. Schmp. 203—204° (unkorr.).

0.1448 g Sbst.: 0.0763 g AgCl.  
 $C_{15}H_7O_3Cl$  (270.52). Ber. Cl 13.11. Gef. Cl 13.12.

*1-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthyl-keton.*

5 g Säurechlorid und 3.5 g Naphthalin in 70 g Nitro-benzol wurden mit 3 g Aluminiumchlorid 4—6 Tage bei Zimmertemperatur unter Chlorcalcium-Verschluß stehen gelassen. Dann wurde wie üblich mit verd. Salzsäure zersetzt und Nitro-benzol, sowie Naphthalin abgeblasen. Das eine zähe Masse bildende Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge ausgekocht<sup>1)</sup>), der graue körnige Rückstand (2.2 g) wiederholt aus Benzol umkristallisiert.

0.1012 g Sbst.: 0.3071 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{15}H_{14}O_3$  (362.11). Ber. C 82.85, H 3.90.  
 Gef. » 82.76, » 4.15.

Nach den Angaben von Caille<sup>2)</sup> über die Bildung von  $\alpha$ -Naphthyl-Ketonen mit Ausschluß der  $\beta$ -Isomeren dürfte das Keton die  $\alpha$ -Naphthyl-Verbindung sein. Es schmilzt bei 231—232°, ist fast unlöslich in Äther und Alkohol, verhältnismäßig leicht in den meisten anderen Mitteln. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelb, in der Hitze grün.

---

<sup>1)</sup> Aus den dunkelgrünen alkalischen Filtraten fällt mit Salzsäure ein violetter Niederschlag. Kaltes Ammoniak entzieht diesem rückgebildete Anthrachinon-1-carbonsäure.

<sup>2)</sup> C. r. 153, 393 [1911].

---