

Verbindung bildet nach dem Umlösen aus Eisessig gelbe, rechteckige Kristalle vom Schmp. 196—197° (weich bei 191°).

4.185 mg Subst.: 9.784 mg CO<sub>2</sub>, 1.548 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (396.13). Ber. C 63.62, H 4.07. Gef. C 63.76, H 4.14.

### 2-Methyl-5.6.8-trioxy-anthrachinon.

1.2.4-Triacetylderivat wurden mit konz. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung schwach erwärmt und sodann in Wasser eingegossen. Dabei fiel die Trioxyverbindung in roten Flocken aus, welche, aus Nitro-benzol umkristallisiert, rote Nadeln vom Schmp. 243° bildet. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rosarot, in Ammoniak und Alkali blutrot.

2.480 mg Subst.: 6.075 mg CO<sub>2</sub>, 0.865 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> (270.08). Ber. C 66.65, H 3.73. Gef. C 66.83, H 3.90.

Durch unmittelbare Kondensation von β-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Oxy-hydrochinon mittels der vorher mehrfach beschriebenen Methode mit Aluminiumchlorid und Kochsalz wurde dasselbe Produkt in einer Ausbeute von 51% erhalten.

### 2-Methyl-6.8-dioxy-anthrachinon.

1 g Trioxyverbindung wurden in 10 ccm konz. Ammoniak, 300 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol gelöst. Unter Rühren wurde bei Zimmer-Temperatur Natriumhydrosulfid in kleinen Teilen zugegeben, bis die gelbe Lösungsfarbe mit roter Blume bestehen blieb. Dann wurde rasch filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure langsam angesäuert. Das Dioxy-methyl-anthrachinon fiel in gelben Flocken aus, welche abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Es sind gelbe Nadeln vom Schmp. 297°. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist blutrot, in Alkali und Ammoniak kirschrot. Ausbeute 0.88 g = 92% der Theorie.

1.030 mg Subst.: 2.680 mg CO<sub>2</sub>, 0.385 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (254.08). Ber. C 70.85, H 3.97. Gef. C 70.98, H 4.18.

Das Dioxyderivat ist identisch mit demjenigen, das man durch Kondensation von β-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Resorcin erhält. (Misch-Schmp. und Vergleich der Lösungsfarben.)

Frankfurt a. M., April 1930.

## 217. Fritz Mayer, E. Fleckenstein und H. Günther: Studien in der Benzanthron-Reihe<sup>1)</sup>.

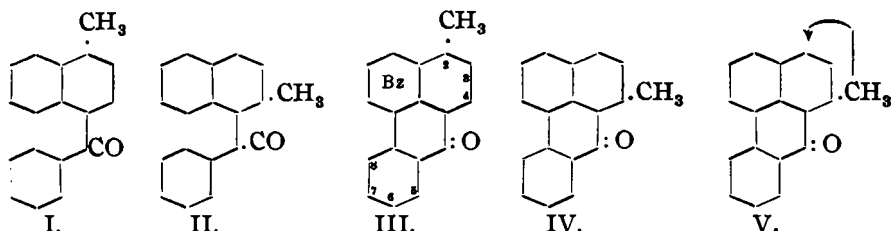
(Eingegangen am 8. Mai 1930.)

In einer Arbeit von F. Mayer und A. Sieglitz<sup>2)</sup> „Untersuchungen und Ringschlüsse in der Reihe der Methyl-naphthaline“ sind zwei Ketone beschrieben, welche aus 1-Methyl-naphthalin-4-carbonsäurechlorid und 2-Methyl-naphthalin-1-carbonsäurechlorid durch Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder aus Benzoylchlorid

<sup>1)</sup> vergl. die Dissertationen der HHrn. Ernst Fleckenstein, Studien in der Reihe der Methyl-naphthaline, Frankfurt a. M. 1923, und Heinrich Günther, Studien in der Anthrachinon-Reihe, Frankfurt a. M. 1928.

<sup>2)</sup> B. 55, 1835 [1922].

und 1- bzw. 2-Methyl-naphthalin entstehen<sup>3)</sup>. Es sind der Bildungsweise nach das 1-Methyl-4-benzoyl-naphthalin (I) und das 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin (II). Beide Ketone haben den gleichen Schmelzpunkt, sind aber, wie zu erwarten, nicht identisch, auch der Misch-Schmelzpunkt zeigt starke Erniedrigung. Verbackt man die Ketone nach Scholl mit Aluminiumchlorid, so sollte man zwei verschiedene Methyl-benzanthrone erwarten, nämlich das 2-Methyl-benzanthron (III) und das 4-Methyl-benzanthron (IV):



Aus den Schmelzen lassen sich nun zwei Produkte isolieren, welche den gleichen Schmelzpunkt besitzen und, wie sich längere Zeit nach ihrer Darstellung herausgestellt hat<sup>4)</sup>, identisch sind. Sie sind weiter identisch mit einem aus dem Reaktionsprodukt von 2-Methyl-anthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure<sup>5)</sup> isolierbaren Methyl-benzanthron. In allen Schmelzen scheinen noch Stellungs-Isomere in größerer oder geringerer Menge vorhanden zu sein.

Die Konstitution des Methyl-benzanthrons ist sichergestellt durch den oxydativen Abbau zu einer bisher unbekannten Methyl-anthrachinon-carbonsäure, welche sich aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon über das Cyanid synthetisieren läßt und die 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure darstellt. Zum Überfluß ist diese Säure noch in die bekannte Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure<sup>6)</sup> übergeführt worden. Danach muß als feststehend angenommen werden, daß die Methylgruppe im 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin bei der Verbackung nach Schema V wandert<sup>7)</sup>.

Verschmilzt man 2-Methyl-benzanthron (III) nach den für die Darstellung von Dibenzanthron-Farbstoffen gültigen Methoden, so sollte sich wegen der Besetzung der Peristellung mit der Methylgruppe kein Farbstoff bilden. Tatsächlich entsteht aber, — allerdings erst bei höherer Temperatur — wie in dem Dtsch. Reichs-Pat. 200335 der Bad. Anilin- und Sodafabrik niedergelegt ist, ein Farbstoff, für den eine Konstitution weder in der Patent-Beschreibung angegeben, noch von uns mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Die Ausfärbungen sind etwas röter als diejenigen des Dibenzanthrons selbst.

<sup>3)</sup> B. 55, 2940 [1922].

<sup>4)</sup> Die Tatsache der Identität war der Industrie schon länger bekannt; der in der Abhandlung B. 55, 1835 [1922] infolge Schreibfehlers fälschlich angegebene Schmelzpunkt des Methyl-benzanthrons ist B. 55, 2940 [1922] richtiggestellt.

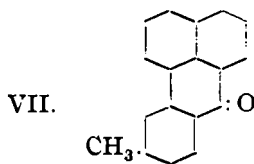
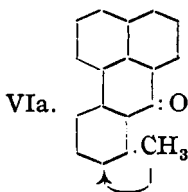
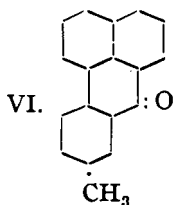
<sup>5)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 200335; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. IX, 817.

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 88, 507 [1922].

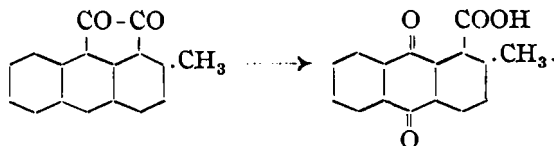
<sup>7)</sup> Eine Anzahl von Fällen, in welchen die Methylgruppe bei Aluminiumchlorid-Kondensationen wandert, ist in der Arbeit von F. Mayer, W. Freund u. R. Wernecke, B. 55, 2049 [1922], aufgeführt.

R. Scholl<sup>8)</sup> hat bei der Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure-chlorid auf Naphthalin drei Ketone gewonnen, welche sich zu drei Methyl-benzanthronen verbacken ließen. Bei dem Studium seiner Arbeit war uns aufgefallen, daß das Methyl-benzanthron aus *o*-Toluylsäure-chlorid den Schmp. 167—168° und dasjenige aus *m*-Toluylsäure-chlorid den Schmp. 169.5° aufweist. Die Schmelzpunkte haben wir ebenfalls fast genau so gefunden, aber der Misch-Schmelzpunkt beider Methyl-benzanthrone zeigt keine Erniedrigung, sie sind also wahrscheinlich ebenfalls identisch. Den Versuch haben wir mehrfach wiederholt. Da Scholl die Konstitution des aus *m*-Toluylsäure gewonnenen Methyl-benzanthrons als eines 6-Methyl-benzanthrons (VI) nachgewiesen hat, so ist damit ein weiterer Fall einer solchen Wanderung, und zwar an anderer Stelle des Moleküls (VIa), für das aus *o*-Toluylsäure-chlorid und Naphthalin entstehende Methyl-benzanthron festgestellt. Der aus dem angeblichen 5-Methyl-benzanthron entstehende und von Scholl als 5.5'-Dimethyl-violanthron bezeichnete Dibenzanthron-Farbstoff dürfte daher ebenfalls aus der Literatur zu streichen sein.

Die Konstitution des Methyl-benzanthrons aus *p*-Toluylsäure-chlorid und Naphthalin dürfte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der Formel (VII) entsprechen:



Die Peristellung ist frei, das Benzanthron gibt bei der alkalischen Verschmelzung leicht (bei besetzter Peristellung ist, wie oben angedeutet, hohe Temperatur zur Farbstoff-Bildung notwendig) einen Dibenzanthron-Farbstoff. Die Oxydation lieferte eine unbekannte Methyl-anthrachinon-carbonsäure vom Schmp. 312—314°. Am nächsten steht dieser Säure die in der Literatur von Butescu<sup>9)</sup> beschriebene Methyl-anthrachinon-carbonsäure vom Schmp. 295°. Er hat sie bei der Oxydation von Methyl-aceanthrenchinon erhalten. Letzteres war durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf 2-Methyl-anthracen erhalten worden. Wir haben den Versuch wiederholt und dabei im Gegensatz zu Butescu die 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure vom Schmp. 268° erhalten, was sich zwanglos erklärt:



Damit ist auch die Konstitution des von Butescu erhaltenen Methyl-aceanthrenchinons bestimmt.

Es lag nun nahe, noch die Einwirkung von Toluylsäure-chloriden auf Methyl-naphthaline zu studieren. Die Ergebnisse sind

<sup>8)</sup> A. 394, 146 [1912].

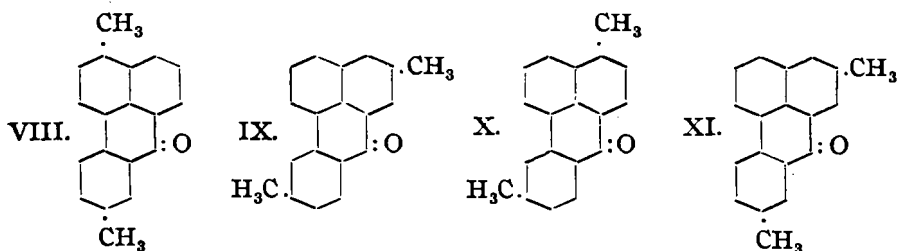
<sup>9)</sup> B. 46, 213 [1913].

in der nachfolgenden Tabelle niedergelegt, wobei T = Toluylsäure-chlorid, M = Methyl-naphthalin, das Zeichen + die Einwirkung der Säure-chloride auf den Kohlenwasserstoff bedeutet usf.

A. <i>m</i> -T. + 1-M.:	Keton Sdp. <sub>20</sub> 240—245°,	Benzanthron 158°,
B. <i>m</i> -T. + 2-M.:	„ Schmp. 104—105°,	„ 158°,
C. <i>p</i> -T. + 1-M.:	„ „ 58—59°,	„ 168°,
D. <i>p</i> -T. + 2-M.:	„ „ 105—106°,	„ 144° und 192°.

Es sei wiederum ausdrücklich betont, daß die aus den Ketonen erhaltenen Dimethyl-benzanthrone wohl nur das der Isolierung zugänglichste Isomere darstellen mögen. Die Reaktionsprodukte waren z. T. sehr schwierig aufzuarbeiten, so daß für die Kondensationsprodukte aus *o*-Toluylsäure-chlorid und den beiden Methyl-naphthalinen bis jetzt überhaupt keine verwertbaren Ergebnisse erhalten wurden.

Die Untersuchung der gewonnenen Dimethyl-benzanthrone zeigt folgendes Bild: A und B geben in der Mischschmelzpunkts-Probe keine Erniedrigung, sind also als identisch anzusprechen. Über die Konstitution dieser Dimethyl-benzanthrone läßt sich unter Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen folgendes sagen: Die Stellung der einen Methylgruppe, welche das Methyl-naphthalin liefert, ist in 2 wahrscheinlich. Mit Rücksicht auf die bei der Einwirkung von *o*- und *m*-Toluylsäure-chlorid auf Naphthalin gemachten Beobachtungen ist die Stellung der von der Toluylsäure herrührenden Methylgruppe in 6 anzunehmen, somit kommt diesem Dimethyl-benzanthron die Konstitution eines 2.6-Dimethyl-benzanthrons (VIII) zu.



Dieser Indizienbeweis wird schlüssig, wenn man die Ergebnisse der von uns vorgenommenen Behandlung des 2.6-Dimethyl-anthrachinons mit Glycerin und Schwefelsäure heranzieht. Das aus der Reaktionsmasse herausgearbeitete Produkt hat den Schmp. 158° und ist mit dem Dimethyl-benzanthron A und B identisch. Für ein solches Produkt käme aber außer der Formel (VIII) nur noch die Formel (IX) in Betracht, welche ausgeschlossen erscheint. Die Formel (VIII) ist daher gut begründet.

Für die Kombination C ergeben sich folgende Schlüsse: Auf Grund der Erfahrungen läßt sich die Konstitution durch die Formel (X) ausdrücken. Auch hier haben wir die Ergebnisse der Glycerin-Schwefelsäure-Methode heranziehen wollen. Es war dazu nötig, das in der Literatur damals nicht eindeutig beschriebene und nicht bequem zugängliche 2.7-Dimethyl-anthrachinon zu verwenden. In der voranstehenden Arbeit ist seine Darstellung angegeben. Die Überführung in ein Dimethyl-benzanthron ergab eine Verbindung vom Schmp. 158°, welche mit dem Derivat C nicht identisch ist. Formel (XI) erscheint daher für das Produkt aus 2.7-Dimethyl-anthrachinon wahrscheinlich. Bei der Kombination D gelang es, das Reaktionsprodukt in zwei

verschiedene Fraktionen zu trennen. Leider waren die erhaltenen Mengen äußerst gering.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. Main und Ludwigshafen a. Rhein, sind wir für weitgehende Unterstützung zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Methyl-4-benzoyl-naphthalin.

Dieses Keton wurde bereits von F. Mayer und A. Sieglitz aus 1-Methyl-4-naphthoylechlorid und Benzol und ebenso aus 1-Methyl-naphthalin und Benzoylchlorid dargestellt. Es destilliert unzersetzt im Vakuum bei 245–250° unter 20 mm Druck. Den Schmelzpunkt des nach dem Anreiben fest gewordenen Produktes fanden wir bei 68–70°, statt 74°. Mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Isomeren, dem 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin, zeigt das Präparat erhebliche Erniedrigung im Schmelzpunkt.

#### 2-Methyl-benzanthron.

Auch diese Verbindung wurde schon von den Genannten (a. a. O.) dargestellt. Folgende Vorschrift gibt jedoch bessere Ausbeuten: 12 g Keton wurden mit 40 g Aluminiumchlorid innig verrieben und unter Chlorcalcium-Verschluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei färbte sich die Masse rot und entwickelte unter Aufschäumen Chlorwasserstoff. Die Temperatur wurde nun 3 Stdn. bei 140° gehalten. Sodann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und das klebrige Rohprodukt mit Wasser gewaschen, letzteres sodann möglichst entfernt. Die Masse wurde mit Aceton verrieben, wobei sie zu einem gelbgrünen Pulver zerfiel (5 g). Das Produkt zeigte nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle den Schmp. 195°, nach mehrmaligem Umlösen den Schmp. 197–198°. Die Verbindung ist bereits früher (a. a. O.) analysiert. Sie läßt sich zu einem Küpenfarbstoff verschmelzen.

#### 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin.

Der Siedepunkt dieses Ketons wurde seinerzeit irrtümlich von (15 mm) 240–245° in 140–145° berichtet<sup>10)</sup>. Es lag dies daran, daß er nach der Vorschrift von Siwoloboff<sup>11)</sup> für kleine Substanzmengen, die anfangs nur zur Verfügung standen, genommen wurde. Der ursprüngliche Sdp.<sub>15</sub> 240–245° ist richtig. Erst nach 4-wöchigem Stehen wurde ein festes Produkt erhalten, das bei 68–70°, gegen früher 75°, schmolz. Der Misch-Schmp. mit dem vorstehenden Keton aus 1-Methyl-naphthalin zeigt Erniedrigung. Die Analyse ist a. a. O. beschrieben.

#### 2-Methyl-benzanthron.

Die Verbackung mit dem 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin wurde in der vorstehend beschriebenen Weise vorgenommen. Die Ausbeuten betrugen aber nur 5–10 %. Der Misch-Schmp. mit dem aus 1-Methyl-naphthalin erhaltenen Methyl-benzanthron zeigt keine Erniedrigung. Auch die Löslichkeit und Krystallform ist die gleiche.

<sup>10)</sup> B. 55, 2940 [1922].

<sup>11)</sup> B. 19, 795 [1886].

Aus 2-Methyl-anthrachinon wird das gleiche Methyl-benzanthron erhalten: 10 g dieses Chinon wurden in 400 g 82-proz. Schwefelsäure eingerührt, 2 g Anilinsulfat hinzugefügt und langsam auf 100° angewärmt. Alsdann versetzte man mit einer Mischung von 10 g Glycerin und 30 g Schwefelsäure (82-proz.), wobei sich die Masse rot färbte. Die Temperatur wurde auf 120° gesteigert und 4 Stdn. dabei belassen. Dann wurde in Wasser gegossen, neutral gewaschen, der Niederschlag mit 200 ccm 1-proz. Natronlauge aufgekocht und die Mischung heiß filtriert. Das zurückbleibende gelbe Produkt wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Das Methyl-benzanthron schmilzt bei 199° und ist mit den beiden aus 1- bzw. 2-Methylnaphthalin erhaltenen identisch.

Oxydativer Abbau des 2-Methyl-benzanthrons: 10 g reines Methyl-benzanthron wurden in 200 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren in 400 ccm siedendes Wasser gegossen. Zu der Aufschlammung fügte man 20 g Permanganat in Anteilen in dem Maße hinzu, wie es verbraucht wurde. Die Oxydation verlief bei 60–70° unter lebhafter Gasentwicklung. Dann wurde festes Natriumbisulfit zugegeben, bis der Niederschlag rein gelb erschien. Dieser wurde von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen und mit verd. Ammoniak ausgezogen. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und nach Entfernung der Tierkohle siedend heiß gefällt, wobei sich die Säure krystallinisch abschied. Die Ausbeute betrug 2.5 g; 6 g Methyl-benzanthron wurden wiedergewonnen.

Wurde die Permanganat-Menge erhöht, so erhielt man eine Säure, welche zu niedrige Kohlenstoffwerte aufwies, offenbar entstand nebenbei Anthrachinon-dicarbonsäure.

Die 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und bildet broncefarbene Blättchen vom Schmp. 268°.

0.1212 g Stbst.: 0.3207 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (266.16). Ber. C 72.17, H 3.79. Gef. C 72.18, H 4.02.

#### Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure.

0.5 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure wurde im Rohr mit 5 ccm Salpetersäure ( $d = 1.1$ ) 4–5 Stdn. auf 190° erhitzt. Es wurde 0.5 g in Nadeln ausgeschiedenes Produkt erhalten, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Da die Säure beim Schmelzen in das Anhydrid übergeht<sup>12)</sup>, ist der Schmp. unsicher; es wurde deshalb eine Analyse ausgeführt.

21.095 mg Stbst.: 50.280 mg CO<sub>2</sub>, 5.695 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (278.04). Ber. C 64.86, H 2.72. Gef. C 65.00, H 3.02.

#### Synthese der 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure.

a) 1-Cyan-2-methyl-anthrachinon: 7.9 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon, die in 40 ccm konz. Schwefelsäure gelöst waren, wurden mit 2.3 g festem Natriumnitrit unter Rühren diazotiert. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht stehen gelassen, dann in Eis gegossen, Natriumsulfat zugefügt und das ausgeschiedene Diazoniumsalz abfiltriert, letzteres in wenig Wasser aufgeschlämmt und in eine aus 15 g Kupfersulfat in 60 ccm Wasser und 16.5 g Cyankalium in 30 ccm Wasser bereitete Lösung gegossen, die bei 40–50° gehalten wurde. Sodann wurde zum Sieden erhitzt, abgesaugt und das erhaltene Nitril mit Wasser und später mit verd. Salpetersäure ge-

<sup>12)</sup> B. 44, 2992 [1911].

waschen. Das Rohprodukt wog 5.8 g; es wurde aus Eisessig, in dem es sich bis auf einen geringen Rest löste, umkrystallisiert. Es besteht aus schwach rötlich gefärbten Nadeln vom Schmp.  $270^{\circ}$  und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

0.1712 g Subst.: 8.3 ccm N ( $16^{\circ}$ , 772 mm).

$C_{18}H_9O_2N$  (247.16). Ber. N 5.67. Gef. N 5.82.

b) 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure: 3 g Nitril wurden mit 30 ccm 80-proz. Schwefelsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann vorsichtig mit dem gleichen Volum Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde getrennt, mit heißem wäßrigem Ammoniak ausgezogen und die Lösung mit Tierkohle aufgeköcht. Aus dem zum Sieden erhitzten Filtrat fiel die Säure auf Zusatz von konz. Salzsäure in Blättchen aus. Der Schmp. lag bei  $268^{\circ}$ . Ausbeute 2.2 g. Die Säure ist mit der aus 2-Methyl-benzanthron gewonnenen identisch.

0.1026 g Subst.: 0.2722 g  $CO_2$ , 0.0375 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_4$  (266.16). Ber. C 72.17, H 3.79. Gef. C 72.38, H 4.09.

Darstellung der von Scholl aus *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure und Naphthalin erhaltenen Ketone und Methyl-benzanthrone.

Zu der Darstellung des 1-[2'-Methyl-benzoyl]-naphthalins aus Naphthalin und *o*-Toluylsäure-chlorid ist nichts besonderes zu bemerken.

*o*-Toluylsäure kann sehr bequem aus *o*-Brom-toluol durch Überführen in die Grignard-Verbindung und Einleiten von Kohlensäure hergestellt werden. Aus 250 g *o*-Brom-toluol wurden 125 g *o*-Toluylsäure (Rohprodukt) vom Schmp.  $98^{\circ}$ , statt  $101^{\circ}$ , erhalten. *o*-Toluylsäure-chlorid wurde in fast theoretischer Ausbeute aus der Säure mit der 3-fachen Menge Thionylchlorid erhalten. Sdp.<sub>11</sub>  $99-100^{\circ}$ . Eine einzige Destillation genügt zur Herstellung reinen Produktes.

Das obengenannte Keton siedet unter 20 mm Druck bei  $250-255^{\circ}$ . Die Verbackung des Ketons zum Methyl-benzanthron wurde nach den Angaben von Scholl vorgenommen. Die Aufarbeitung ließ sich vereinfachen, indem das erhaltene klebrige Rohprodukt mit wenig Aceton verrieben wurde. Das so erhaltene rotbraune Pulver wurde aus Benzol umkrystallisiert. Aus 3 g Keton wurde 1 g 6-Methyl-benzanthron erhalten. Schmp.  $167-168^{\circ}$ .

Bei der Darstellung des 1-[3'-Methyl-benzoyl]-naphthalins wurde eine Ausbeute von 80 % erreicht. Die Verbackung wurde wieder nach Scholl vorgenommen, die Aufarbeitung geschah wie oben. Ausbeute 2.5 g aus 5 g Keton. Schmp.  $169^{\circ}$  (Scholl gibt  $169.5^{\circ}$  an). Die Mischschmelzprobe mit dem 6-Methyl-benzanthron zeigt keine Erniedrigung.

Die von Scholl als verschiedenen angesehenen Produkte der Kalischmelze sind demnach auch identisch, es entsteht wohl in beiden Fällen 6.6'-Dimethyl-violanthron.

Das nach Scholl aus 1-[4'-Methyl-benzoyl]-naphthalin dargestellte 7-Methyl-benzanthron zeigt den Schmp.  $158-159^{\circ}$  und mit dem aus *o*- wie *m*-Toluylsäure-chlorid dargestellten 6-Methyl-benzanthron eine Erniedrigung im Misch-Schmp. von etwa  $30^{\circ}$ .

2-Methyl-anthrachinon-8-carbonsäure (?): 2 g reines 7-Methyl-benzanthron wurde, wie bei der Bereitung der 2-Methyl-anthrachinon-

1-carbonsäure angegeben, der Oxydation unterworfen und eine Säure von Schmp. 312–314° erhalten (feine, gelbe Nadeln aus Eisessig).

3.962 mg Sbst.: 10.41 mg CO<sub>2</sub>, 1.44 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (256.16). Ber. C 72.17, H 3.79. Gef. C 71.66, H 4.07.

Die Nacharbeitung von Butescus Vorschrift ergab im Gegensatz zu seinen Angaben eine Säure vom Schmp. 268°, die sich als die 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure erwies.

3.974 mg Sbst.: 10.49 mg CO<sub>2</sub>, 1.40 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (256.16). Ber. C 72.17, H 3.79. Gef. C 71.99, H 3.94.

#### 4-[3'-Methyl-benzoyl]-1-methyl-naphthalin.

Dieses Keton (aus *m*-Toluylsäure-chlorid und 1-Methyl-naphthalin erhalten) destilliert unter 20 mm Druck bei 240–245°. Es stellt ein sehr viscoses, gelbes Öl dar.

0.1143 g Sbst.: 0.3673 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O (260.23). Ber. C 87.65, H 6.20. Gef. C 87.67, H 6.34.

2.6-Dimethyl-benzanthron: Die Verbackung (5 g des vorstehend beschriebenen Ketons mit 25 g Aluminiumchlorid 1 Stde. bei 110° und 3 Stdn. bei 135–140°) lieferte ein Produkt, dessen Menge nach dem Verreiben mit Aceton noch 2.5 g betrug und aus dem durch Umkrystallisieren mit Benzol ein reines Dimethyl-benzanthron vom Schmp. 158° erhalten wurde.

0.1177 g Sbst.: 0.3825 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (258.21). Ber. C 88.34, H 5.46. Gef. C 88.66, H 5.70.

#### 1-[3'-Methyl-benzoyl]-2-methyl-naphthalin.

Das Keton, aus *m*-Toluylsäure-chlorid und 2-Methyl-naphthalin gewonnen, siedet unter 20 mm Druck bei 240–245°. Das erhaltene gelbe Öl wurde nach längerem Stehen fest: Schmp. 104–105° (aus Ligroin), farblose Stäbchen.

0.1553 g Sbst.: 0.4975 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O (260.23). Ber. C 87.65, H 6.27. Gef. C 87.40, H 6.20.

2.6-Dimethyl-benzanthron: Aus dem vorstehenden Keton wurde das Dimethyl-benzanthron auf die beschriebene Weise durch Verbackung mit Aluminiumchlorid erhalten, Schmp. 158°; es ist identisch mit dem vorstehenden Dimethyl-benzanthron (Misch-Schmp.), die Ausbeute aber geringer.

0.1178 g Sbst.: 0.3828 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (258.21). Ber. C 88.34, H 5.46. Gef. C 88.65, H 5.45.

2 g 2.6-Dimethyl-anthrachinon wurden mit 4 g Anilin-Sulfat und 80 g 82-proz. Schwefelsäure vermischt und im Ölbad auf 100° erhitzt. Sodann wurden 2 g Glycerin in 6 g 82-proz. Schwefelsäure zugegeben und 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, der gelbgrüne Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen. Beim Einengen der Aceton-Lösung krystallisierte die Verbindung aus. Unverändertes Dimethyl-anthrachinon wurde durch vorsichtiges Verküpen entfernt. Das Dimethyl-benzanthron wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Es bildet Nadeln vom Schmp. 158°. Der Misch-Schmelzpunkt mit den beiden vorstehend beschriebenen Dimethyl-benzanthronen liegt bei 157–158°. Ausbeute 1.2 g.

0.1391 g Sbst.: 0.4495 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (258.11). Ber. C 88.34, H 5.47. Gef. C 88.14, H 5.58.



## 4-[4'-Methyl-benzoyl]-1-methyl-naphthalin.

Dieses Keton, aus *p*-Toluylsäure-chlorid und 1-Methyl-naphthalin gewonnen, hat den Sdp.<sub>20</sub> 250—255°. Es erstarrte nach 4-wöchigem Stehen zu einer halbfesten Masse, die beim Verreiben mit wenig Petroläther zu einem Pulver zerfiel. Der Schmp. liegt bei 58—59° (aus Petroläther).

0.1158 g Subst.: 0.3732 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O (260.23). Ber. C 87.65, H 6.20. Gef. C 87.92, H 6.40.

2.7-Dimethyl-benzanthron: Die Verbackung des vorstehend beschriebenen Ketons (10 g mit 50 g Aluminiumchlorid, 1 Stde. auf 110—120°, 3 Stdn. auf 130—140°) ergab eine rotbraune Schmelze, welche nach der Zersetzung mit überhitztem Wasserdampf bei 140—145° behandelt wurde. Das sich im Kühler absetzende gelbe Produkt wurde in Äther aufgenommen und die getrocknete ätherische Lösung mehrfach mit Tierkohle durchgeschüttelt. Beim Abdampfen des Äthers krystallisierte das Dimethyl-benzanthron in gelben Nadeln aus, deren Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 162—168° lag. Durch rasches Abpressen auf Ton gelang es, den Schmp. auf 168° zu steigern.

0.1248 g Subst.: 0.4049 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O (258.21). Ber. C 88.34, H 5.46. Gef. C 88.51, H 5.6.

3.6-Dimethyl-benzanthron (?): 2 g 2.7-Dimethyl-anthrachinon wurden, wie beim 2.6-Dimethyl-anthrachinon beschrieben, in das Dimethyl-benzanthron verwandelt und aufgearbeitet. Gelbe Nadeln aus Ligroin, Schmp. 158°.

3.708 mg Subst.: 11.97 mg CO<sub>2</sub>, 1.87 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O (258.11). Ber. C 88.34, H 5.47. Gef. C 88.04, H 5.64.

## 1-[4'-Methyl-benzoyl]-2-methyl-naphthalin.

Dieses Keton wurde aus *p*-Toluylsäure-chlorid und 2-Methyl-naphthalin bereitet. Das erhaltene Öl wurde ohne weitere Destillation durch Verreiben mit Äther in eine öldurchtränkte Krystallmasse verwandelt. Aus 25 g 2-Methyl-naphthalin wurden 35 g festes Keton erhalten. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisierte es in farblosen Stäbchen vom Schmp. 105—106°.

0.1177 g Subst.: 0.3792 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O (260.23). Ber. C 87.65, H 6.20. Gef. C 87.69, H 6.37.

?.?-Dimethyl-benzanthrone: 10 g des vorstehenden Ketons wurden mit 50 g Aluminiumchlorid verbacken und wie bei dem aus 1-Methyl-naphthalin hergestellten Produkt durch Wasserdampf-Destillation aufgearbeitet. Das nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene Produkt ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin in zwei Anteile zerlegen: einen leichter löslichen Anteil vom Schmp. 144° und einen schwerer löslichen Teil vom Schmp. 192°. Beide Dimethyl-benzanthrone wurden nochmals im Hochvakuum sublimiert, der Schmp. blieb jedoch unverändert.

Benzanthron vom Schmp. 144°: 2.445 mg Subst.: 7.885 mg CO<sub>2</sub>, 1.235 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 87.98, H 5.65.

Benzanthron vom Schmp. 192°: 2.677 mg Subst.: 8.640 mg CO<sub>2</sub>, 1.275 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 88.05, H 5.33.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O (258.11). Ber. C 88.34, H 5.47.

Frankfurt a. M., April 1930.