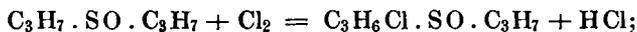


plicirte Molekularverbindung von einfach gechlortem und nicht gechlortem Sulfonat hindeutet.

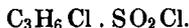
Es geht hieraus hervor, dass Chlor bei Gegenwart von Wasser einen Theil des Orthopropylsulfoxyd zu Diorthopropylsulfon oxydirt, den grössten Theil dagegen in Chlororthopropylsulfonsäure verwandelt, welche einen Theil Chlor in der Kohlenstoffgruppe enthält. Die dem Oxyulfid entwichenen C_3H_7 -Gruppen gehen in Trichlor- und Tetrachlorpropan über.

Diese sämtlichen von uns beobachteten Thatsachen liefern, glauben wir, den Beweis, dass die gechlorte Chlorsulfonsäure, wovon eben die Rede war, sich schon bildet, bevor die Oxydation der SO-Gruppe zu SO_2 stattfindet, denn weder $C_3H_7SO_3H$, $(C_3H_7)_2SO_2$ oder $C_3H_7SO_2Cl$ werden direkt vom Chlor beeinflusst.

Man muss also annehmen, dass das Chlor direkt auf das Oxyulfid einwirkt:



und erst nachher geht dieses Monochloroxyulfid in monochlorirte Chlorsulfonsäure über,



Aehnliches haben wir bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Aethyloxysulfidlösung nicht bemerken können; es entstand keine chlorirte Verbindung der Chloräthylsulfonsäure.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass im Aethyloxysulfid die schützende Kraft der SO-Gruppe sich auf das ganze Molekül ausdehnt und die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Chlor vollständig verhindert, diese Kraft ist dagegen bei dem Propyloxysulfid nicht so energisch.

Wir führen unsere Untersuchungen mit anderen Sulfonderivaten weiter aus.

66. B. Lachowicz: Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner, in den Liebig'schen Annalen veröffentlichten Arbeit über die Constitution des Phenanthrens, beschreibt G. Schultz¹⁾, dass er Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon einwirken liess, und bei dem Erwärmen beider Substanzen auf 150^0 eine anscheinend glatte Reaktion stattfand. Das von ihm erhaltene Reaktionsprodukt sei aber eine rothe, harzige Substanz gewesen, die sich aus Lösungs-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 10.

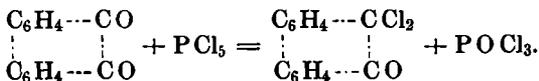
mitteln nicht umkrystallisiren und reinigen liess, so dass er von ihrer Untersuchung Abstand genommen habe.

Gelegentlich einer vor Kurzem unternommenen Untersuchung in der Phenanthrengruppe, habe auch ich die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Phenanthrenchinon studirt und gefunden, dass dabei ein schön krystallisirendes Produkt entsteht, das auf folgende Weise leicht isolirt werden kann.

Trocknes Phenanthrenchinon wird in mehreren Kölbchen, in Portionen zu etwa 5 gr mit der äquivalenten Menge Phosphor-pentachlorid vermengt. Nach ruhigem Stehen in 5—10 Minuten, sofort aber beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade, tritt heftige Reaktion ein, die Masse schmilzt, und nach beendigter Einwirkung erstarrt sie krystallinisch. Die Krystallmasse wird nun in wenig heissem Chloroform gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirt die neue Verbindung in den für sie charakteristischen hellgelben, rhombischen Prismen aus. Die abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst, liefern nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform chemisch reines Produkt. Die Elementaranalysen eines so erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8OCl_2$
C	63.81 pCt.	63.87 pCt.
H	3.32 »	3.04 »
Cl	26.88 »	26.98 »

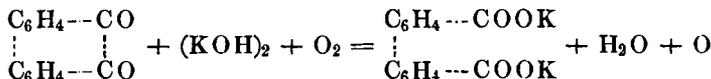
Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Phenanthrenchinon geschieht nach folgender Gleichung:



Ausser der neuen Substanz, die ich als Phenanthrendichlorketon bezeichne, Phosphoroxychlorid und etwas harzigen Substanzen habe ich bei der Reaktion keine anderen Produkte nachweisen können. Wendet man auf ein Aequivalent des Phenanthrenchinons 2 Aequivalente Phosphor-pentachlorid, so erhält man ebenfalls nur das Dichlorprodukt, jedoch in bedeutend geringerer Menge, hauptsächlich aber rothes, nicht krystallisirendes Harz.

Das Phenanthrendichlorketon schmilzt im Capillarröhrchen bei etwa 165°, indem es sich schon bei 140—150° bräunt. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aether und schwer in kaltem Alkohol, weshalb es auch vortheilhaft ist, das aus Chloroform auskrystallisirte und abgepresste Rohprodukt mit kaltem, absolutem Alkohol zu waschen, wodurch für viele Reaktionen hinreichend reines Material erhalten wird. Beim Erhitzen mit Alkohol wird das Phenanthren-

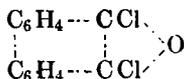
threndichlorketon zersetzt unter Bildung eines in orangerothern, krystallinischen Krusten sich abscheidenden Körpers. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Dichlorprodukt genau so, wie das Phenanthrenchinon, offenbar indem es unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure in das Letztere übergeht. Mit alkoholischer Kalilösung übergossen, wird es gelöst und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. An der Luft geschüttelt hellt sich dann die Lösung auf, wobei sie im dunklen Zimmer betrachtet ziemlich intensiv mit rein weissem Lichte phosphorescirt. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das Phenanthrenchinon in alkalischer Lösung: beim ruhigen Stehen an der Luft wird die Flüssigkeit dunkel, hellt sich beim Schütteln auf und leuchtet im Dunkeln. Lässt man sie dann ruhig stehen, so bräunt sie sich von Neuem und hört auf zu phosphoresciren. Die Phosphorescenz der alkalischen Lösung beruht auf der Oxydation des Phenanthrenchinons durch atmosphärischen Sauerstoff zu Diphensäure. Sie entsteht hierbei zu etwa 50 pCt. nach der Gleichung:



Ausser der Diphensäure, welche durch die Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung identifizirt wurde, bilden sich noch harzige Produkte; offenbar durch Einwirkung des entstehenden atomistischen Sauerstoffs auf noch unverändertes Phenanthrenchinon.

Die Laubenheimer'sche Reaction, welche für das Phenanthrenchinon charakteristisch ist, zeigt auch das erhaltene Dichlorprodukt.

Die Substitution eines Sauerstoffatoms durch 2 Chloratome im Phenanthrenchinon findet ihre einfachste Erklärung in der ketonartigen Constitution dieses Körpers. Die Annahme, dass dem von mir erhaltenen Körper die Strukturformel:



zukommt, ist weniger wahrscheinlich.

Wird Phenanthrenchinon mit überschüssigem Phosphortrichlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich nach kurzer Zeit das Phenanthrenchinon darin auf, wobei es in ein, in weissen Nadeln krystallisirendes Produkt verwandelt wird. Nach Entfernung des Phosphortrichlorids und des entstandenen Oxychlorids ist es mir gelungen, durch Umkrystallisiren aus Chloroform auch diese Substanz zu isoliren. Da jedoch die Reindarstellung grösserer Mengen

der schon an der Luft leicht veränderlichen und sehr reaktionsfähigen Substanz mit Schwierigkeiten verbunden ist, so beschränke ich mich für jetzt auf diese Notiz, die weitere Untersuchung der von mir erhaltenen Substanzen und ihrer Derivate mir vorbehaltend.

Bern, Nencki's Laboratorium.

**67. Edv. Hjelt: Ueber Allylbernsteinsäure und eine Carbo-
caprolactonsäure.**

(Eingegangen am 11. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher von mir ausgeführte Untersuchungen¹⁾ zeigen, geben Allylmalonsäure und Diallylmalonsäure, mit Bromwasserstoff behandelt, Lactone. Es war zu vermuthen, dass die Allylbernsteinsäure sich ähnlich verhielte. Ich habe diese bis jetzt unbekannte Säure dargestellt und sie giebt in der That mit Bromwasserstoff eine Lactonsäure, welche mit der Terebinsäure isomer ist.

Die Allylbernsteinsäure wurde synthetisch aus Malonsäureester gewonnen. Durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigester auf Malonsäureester wurde der Aethenyltricarbonsäureester²⁾ dargestellt und in diesen die Allylgruppe eingeführt. Der Allyläthenyltricarbonsäureester siedete zwischen 280—290°. Das meiste ging bei 282—283° über. Die beim Verseifen erhaltene Masse wurde neutralisirt und die Säure mit Chlorcalcium in der Wärme ausgefällt. Das Calciumsalz wurde mit Salzsäure zerlegt und die freie Säure mit Aether extrahirt. Die feste, durch Umkrystallisiren gereinigte Säure gab bei den Verbrennungen mit den berechneten nicht ganz stimmende Zahlen. Es war wahrscheinlich eine geringe Menge zweibasischer Säure gebildet. Aber nach dem Ueberführen in das Baryumsalz, welches ganz unlöslich ist, und wieder Freimachen wurde die Säure rein erhalten.

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden
C	47.54	47.18 pCt.
H	4.95	5.33 »

Die Allyläthenyltricarbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Sie ist leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die durch Versetzen einer Alkalisalzlösung der Säure mit den betreffenden Reagentien erhaltenen Calcium-, Baryum- und Silbersalze sind

¹⁾ Diese Berichte XV, 1, 621; Ann. Chem. Pharm. 216, 52.

²⁾ Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 38.