

Anlagerung erfolgt, sondern das Brom hatte substituierend eingewirkt. Das in Eisessig lösliche Reaktionsprodukt war krystallinisch und hielt 12.6 pCt. Brom.

Wir erwähnten oben, dass sich durch Aether aus dem Ozokerit kleine Mengen eines Oeles ausziehen lassen. Dasselbe wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es enthielt dann: Kohlenstoff = 86.13, Wasserstoff = 13.70 pCt., war also erheblich kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer als Leken. Specifisches Gewicht des Oeles = 0.8450 bei 18.5°. Bei -18° schied es feste Kohlenwasserstoffe aus.

St. Petersburg, technologisches Institut.

### 296. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstanstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem durch die Untersuchungen von Duisberg<sup>1)</sup> festgestellt ist, dass im Acetessigester vier, bei gelindem Erwärmen sogar fünf Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden können, interessirte uns die Frage, ob der Dichloracetessigester, der bei gewöhnlicher Temperatur kein Chlor mehr aufzunehmen im Stande ist, unter denselben Bedingungen noch bromirt werden kann.

Zu diesem Zwecke liessen wir zu 20 g des zwischen 207—209° siedenden Esters allmählich 50 g Brom zutropfeln und setzten das Gemisch dem direkten Sonnenlicht aus, wobei sich unter schwacher Erwärmung Bromwasserstoff entwickelte. Als nach mehrtägigem Stehen alles Brom verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Natronkalk getrocknet. Die Analyse führte zu der Formel  $C_6H_6Cl_2Br_2O_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	20.17	19.65 pCt.
H	1.68	1.95 »

Es hat sich also Dichlordibromacetessigester gebildet. Derselbe stellt eine schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit dar und besitzt bei 19° das spe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1378.

cifische Gewicht 1.956 gegen Wasser von 14°. Mit wässrigem Ammoniak giebt er eine weisse, krystallinische, in Aether lösliche Verbindung, die bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure am Rückflusskühler zersetzt sich der Dichlordibromacetessigester unter Abspaltung von Kohlensäure. Wird die Flüssigkeit nach vollendeter Gasentwicklung mit Wasser übergossen, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das nach längerem Stehen zu grossen farblosen, glasglänzenden, gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln erstarrt. Die bei 12° lufttrockene Substanz wurde analysirt und ergab zur Formel  $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4aq$  passende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	10.11	10.39 pCt.
H	2.86	3.05 »

Diese bei 56° schmelzende Krystallwasserverbindung von Dichlordibromacetone konnte nach längerem Stehen über Schwefelsäure leicht entwässert werden und bildete dann eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark zu Thränen reizten. Eine Probe hiervon erwies sich als reines Dichlordibromacetone.

	Berechnet	Gefunden
C	12.63	12.67 pCt.
H	0.70	0.88 »

Das hier vorliegende Zersetzungsprodukt von Dichlordibromacetessigester stimmt in seinen Eigenschaften vollständig zu dem durch Digeriren von Dichlorhydrin mit Brom erhaltenen Dichlordibromacetone<sup>1)</sup>. Diesem kann aber nach A. Claus wegen seiner Bildung aus Dichlorhydrin und der bei der Verseifung mit Barytwasser daraus resultirenden Ameisensäure und Glycolsäure nur die Formel



zukommen. Hiermit ist aber die Entstehung des Ketons aus dem Dichlordibromacetessigester nicht in Einklang zu bringen.

Wie der Eine von uns schon früher mitgetheilt hat<sup>2)</sup>, befinden sich beide Chloratome im Acetdichloressigester an einem und demselben Kohlenstoffatome, da ja sowohl das unsymmetrische Dichloracetone als auch Dichloressigsäure als Zersetzungsprodukte des Esters nachgewiesen werden konnten. Es müsste also folgerichtig auch das aus Dichlordibromacetessigester gewonnene Keton die beiden Chloratome an einem Kohlenstoff gebunden enthalten. was aber der Ansicht von Claus entgegensteht und nur durch eine bei der Bildung oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 394; VI, 98; XII, 2148; XIII, 1209.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 232.

ung des Dichlordibromacetessigesters stattfindende Atomumlagerung erklärt werden dürfte.

Nachdem durch die eben beschriebenen Versuche festgestellt ist, dass in den Acetessigester das Brom viel leichter als das Chlor substituierbar eingeführt werden kann, erlauben wir uns noch kurz

Erörterungen über die Constitution der Halogenderivate des Acetessigesters anzuschließen. Für die Annahme, dass im Acetessigester die beiden Chloratome an einem mit zwei Carbonylen verbundenen Kohlenstoffatom sich befinden, spricht ausser der Zersetzung in Dichloressigsäure und unsymmetrisches Dichloracetat vor Allem der Umstand, dass aus dem Dichloracetessigester eine Metallverbindung zu erhalten ist<sup>1)</sup>, während der Acetessigester auch der Monochloracetessigester<sup>2)</sup> leicht solche Verbindungen liefert. Eine weitere Begründung hierfür ist durch die von L. Claisen und Matthews gefundene Thatsache gegeben, dass der Acetdichloracetester gegen Aldehyde sich ganz indifferent verhält, während alle aldehydicarbonylverbindungen, in welchen der Wasserstoff nicht durch ein Element oder Radicale ersetzt ist, leicht damit unter Austritt von Wasser sich vereinigen<sup>3)</sup>, sowie ferner auch noch dadurch, dass monoalkylsubstituirten Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur ein einziges Chloratom aufnehmen.

Anders dagegen wie das Chlor scheint uns, wenigstens nach den bis jetzt bekanntesten Thatsachen, das Brom auf Acetessigester einzuwirken. Da nämlich, wie Duisberg angiebt<sup>4)</sup>, nicht nur der Monochloracetester, sondern auch der Di-, Tri- und Tetrabromacetessigester mit Kupfer- und Nickelverbindungen liefern, in denen analog allen bisher untersuchten Acetessigesterderivaten das Metallatom in der Methengruppe substituiert werden muss, so dünkt es uns wahrscheinlicher, dass das Brom zuerst das Methyl der Acetylgruppe angreift, umso mehr, als ja bei der Darstellung des Dichlordibromacetessigesters und der mehrbromirten Acetessigester so leicht gelingt. Würde im Monobromacetessigester das Halogen in der Methengruppe sich befinden, so müsste ferner der durch Einwirkung von Natrium daraus resultirende Acetester entschieden die dem aus Natriumchloracetaldehyd entsprechende Dicarboxyltetracarbonsäureester entsprechende Zusammensetzung eines Diacetfumarinsäureesters besitzen. Statt dessen aber er-

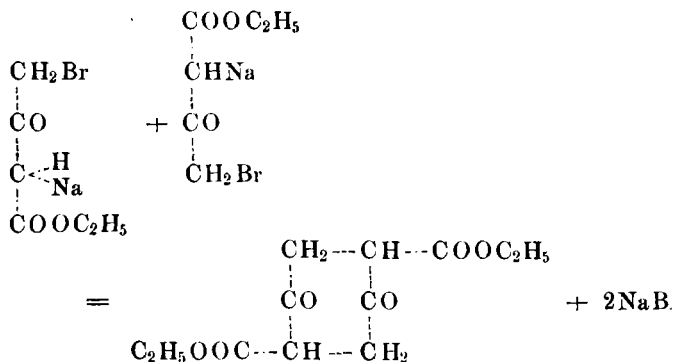
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1299.

<sup>2)</sup> Allihn, diese Berichte XII, 1298.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 170.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 297.

hielt Duisberg den Succinylsuccinsäureester<sup>1)</sup>, dessen Bräweise wir uns am besten durch die Gleichung:



zu versinnlichen glauben. Allerdings stehen dann die Carboxygruppen im Succinylsuccinsäureester nicht, wie bisher angenommen wurde, in der Ortho-, sondern in Parastellung. Hierfür sprechen wie uns Hr. Dr. Herrmann privatim mittheilte, auch noch andere Gründe, worüber er später berichten wird.

Diese eben angeführten Erwägungen gaben Veranlassung zu verschiedenen experimentellen Untersuchungen, die wir hier nur in Kürze skizzieren wollen.

Wir liessen zunächst auf die ätherische Lösung des nach Allin's Methode dargestellten Monochloracetessigesters metallisches Natrium einwirken, bekamen aber dadurch weder den erwarteten *o*-Fumarsäureester, noch den Succinylsuccinsäureester, sondern eine Natriumchlorverbindung, als ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol leicht lösliches, sehr hygroskopisches Pulver. Diese Verbindung ist so beständig, dass sie weder beim Erwärmen für sich noch beim Vermischen mit Benzylchlorür Kochsalz abscheidet. In Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150—170° erwärmt, zersetzt sie sich unter Bildung von Essigester.

Ein Versuch, in dem Monobromacetessigester durch Erwärmen mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung das Brom durch das Radikal der Essigsäure zu ersetzen, gelang ebenfalls nicht. Es entstand hier der Succinylsuccinsäureester, der jedenfalls aus der zuerst gebildeten Kaliumverbindung hervorgegangen war.

Schliesslich interessirte uns noch das Verhalten der zweifach alkylierten Acetessigestere gegen die halogenen Elemente. Wir leiteten in reinen, bei 208° siedenden Diäthylacetester Chlor ein und fanden, dass dasselbe unter Wärmentwicklung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 137.

und Entweichen von Salzsäure in reichlichem Maasse absorbirt wurde. Nachdem sich die vom Chlorgas gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt hatte, wurde sie der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 245—255<sup>0</sup> übergieng. Die davon ausgeführten Analysen stimmten auf ein Gemenge von Mono- und Dichlordiäthylacetessigester. Durch Einleiten von Chlor in erhitzten Diäthylacetessigester soll nun die Dichlorverbindung, durch Vermischen mit der berechneten Menge Sulfurylchlorür die Monochlorverbindung rein dargestellt werden.

### 297. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Siebente Mittheilung.

Benzochinon von A. Hebebrand und Th. Zincke.

Wir haben uns zunächst auf die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak, von Anilin und dessen Homologen beschränkt<sup>1)</sup>. Nach den bei anderen Chinonen gemachten Erfahrungen liess die erste Reaktion keine Resultate erwarten, doch schien es uns angemessen, die älteren Angaben von Wosskresensky zu prüfen resp. richtig zu stellen. Die Einwirkung von Anilin hat A. W. Hofmann bereits 1863 untersucht; er hat ein Dianilid erhalten und kann zur Zeit kein Zweifel über die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel bestehen; die später von Wichelhaus in Vorschlag gebrachte entspricht nicht der Zusammensetzung des Körpers.

Wir haben die Untersuchung dieser letzteren Verbindung in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen würde, dieselbe in Oxyderivate des Benzochinons überzuführen, sowie daraus mit Hilfe von salpetriger Säure ähnliche Verbindungen zu gewinnen wie aus dem Anilid des  $\beta$ -Naphtochinons.

Einwirkung von Ammoniak auf Chinon. Dieselbe führt nicht zu Körpern, welche man mit Sicherheit als einheitliche Verbindungen ansprechen kann, doch berechnen sich aus den Analysen verhältnissmässig einfache Formeln.

<sup>1)</sup> Weitere Versuche sind mit den Amidophenolen angestellt worden, welche interessante Resultate ergeben haben. Das *o*-Amidophenol wird von Benzochinon zu einem basischen Körper von der Formel:  $C_{12}H_{10}N_2O_2$  oxydirt, während das *p*-Amidophenol sich genau wie Anilin verhält und ein Dioxyanilidobenzochinon lieferte. Wir werden demnächst über diese Verbindungen das Nähere mittheilen.