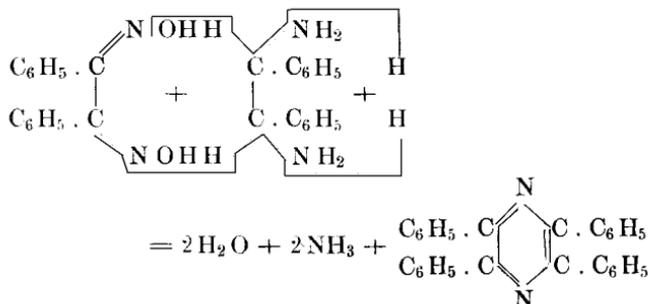


2 Molekülen Wasser und 2 Molekülen Ammoniak, wie dies folgende Gleichung versinnbildlicht:



Die Abspaltung von Ammoniak tritt wirklich ein. Beim Versetzen der Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge ist starker Ammoniakgeruch wahrzunehmen.

Die Ausbeute an Tetraphenylaldin ist nur gering.

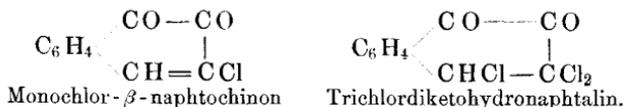
Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

77. Th. Zincke: Untersuchungen über β -Naphthochinon V.

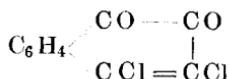
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem β -Naphthochinon lässt sich, wie Fröhlich und ich gezeigt haben¹⁾, je nach den eingehaltenen Bedingungen ein Monochlor- oder ein Trichlorderivat gewinnen; letzteres entsteht aus dem ersteren durch Anlagerung von 2 Atomen Chlor:



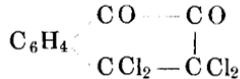
In ganz ähnlicher Weise können aus dem β -Amidonaphthol durch Einwirkung von Chlor zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden; die mit Chlor behandelte Flüssigkeit giebt bei sofortiger Fällung mit Wasser Dichlor- β -naphthochinon,



über welches wir bereits früher das Wesentlichste mitgeteilt haben;

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2493 und XX, 2890.

bleibt dagegen die chlorhaltige Flüssigkeit einige Tage stehen, so wird durch Wasser das Hydrat eines Tetrachlorids, $C_{10}H_4Cl_4O_2$, gefällt. Dasselbe kann seinem ganzen Verhalten nach nichts anderes sein, als gechlortes Diketon, es muss wie das oben erwähnte Trichlorid auf ein Hydronaphtalin zurückgeführt und als Tetrachlor-diketohydronaphtalin, entsprechend der Formel



bezeichnet werden.

Jedenfalls entsteht dasselbe aus dem Dichlor- β -naphtochinon durch Anlagerung von 2 Atomen Chlor, doch ist es uns nicht gelungen, es aus dem letzteren durch Behandeln mit Chlor in essigsaurer Lösung darzustellen. Der Grund dieses Misserfolges liegt wohl in der Schwerlöslichkeit des Dichlor- β -naphtochinons, resp. darin, dass dasselbe gleich nach der Bildung aus dem *o*-Amidonaphtol in Form eines Hydrates in der essigsauen Lösung enthalten ist und dann leichter Chlor addirt.

In seinem allgemeinen Verhalten gleicht das Tetrachlordiketon, $C_{10}H_4Cl_4O_2$, in sehr vielen Beziehungen dem früher beschriebenen Trichlorderivat, $C_{10}H_5Cl_3O_2$; aus der essigsauen Lösung wird es durch Wasser in Form eines Hydrates gefällt, doch lässt sich aus diesem ohne Schwierigkeit die wasserfreie Verbindung erhalten und in reinem Zustande darstellen.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Tetrachlordiketons gegen Alkohol; damit in Lösung gebracht, nimmt es sofort Alkohol auf und geht in eine ziemlich beständige Verbindung über, welche sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren des Hydrates aus Alkohol bildet. Durch Erhitzen der Verbindung kann der Alkohol wieder ausgetrieben werden, trotzdem dürfte er wohl nicht in Form von Krystallalkohol angenommen werden können, sondern in Verbindung mit Carbonyl, wie es die Formel $OH \cdot C \cdot OC_2H_5$ ausdrückt. Es folgt dieses aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkalien, welches ein durchaus anderes ist, als das des Hydrates oder wasserfreien Diketons.

Sowohl das Hydrat als auch das wasserfreie Tetrachlor-diketon sind in kohlen-saurem Alkali unter Bildung von Säuren löslich, während das Alkoholat darin unlöslich ist; scheinbar bleibt es ganz unverändert, ist aber doch nach einiger Zeit in einen anderen hübsch krystallisirenden Körper übergegangen. Aehnlich ist das Verhalten des Tetrachlordiketons gegen andere Alkohole, die entstehenden Verbindungen sind aber weniger charakteristisch, die Methylalkoholverbindung ist leicht löslich und krystallisirt schwierig, die Propylalkoholverbindung ist bis jetzt ölig geblieben; von

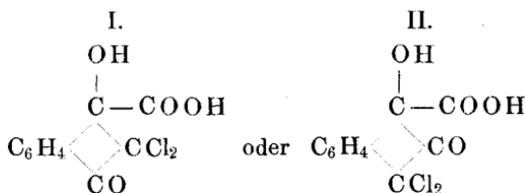
kohlensaurem Natron werden aber beide in sehr gut krystallisirende Verbindungen übergeführt.

Keinen der hier erwähnten Körper, weder die Alkoholate noch deren Umwandlungsproducte, konnte ich bis jetzt eingehend untersuchen, hoffe aber in nächster Zeit dazu kommen zu können.

Die leichte Bildung und die relative Beständigkeit des Aethylates, welches anfangs ganz übersehen wurde, haben Fröhlich und mich mehrfach irre geführt. Zur Reinigung des Tetrachlorids benutzten wir auch verdünnten Alkohol, wodurch jedenfalls mehr oder weniger Alkoholat gebildet wurde, und so fanden wir bei der Untersuchung der Hydrate nicht allein verschiedene Schmelzpunkte, sondern auch verschiedene Löslichkeit in kohlensaurem Natron. Bei der dann folgenden Behandlung mit Aetzkalken ging aber auch das Alkoholat in Lösung und seine Umsetzungsproducte mischten sich den anderen einfacheren bei. (Vergl. unten.)

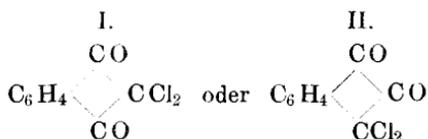
Was nun die oben erwähnte Einwirkung von Alkali auf das Tetrachlordiketon resp. auf Hydrate desselben angeht, so verläuft diese einerseits wie bei dem Dichlor- β -naphthochinon, also unter Bildung einer Oxycarbonsäure, andererseits wie bei dem Tetrachlorketohydrindonaphten unter Bildung einer dreifach gechlorten Ketosäure.

Die entstehende Oxysäure enthält indessen nur noch 2 Atome Chlor, die beiden anderen Atome sind bei der Einwirkung von Alkali durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt, sie besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und muss durch die Formel



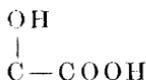
ausgedrückt werden.

Ihr Verhalten steht mit diesen Formeln ganz im Einklang, sie giebt eine Acetylverbindung und geht durch Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure in ein Keton $C_9H_4Cl_2O_2$ über, welches obigen Formeln entsprechend durch



ausgedrückt werden muss.

Die Frage, welche von den gegebenen Formeln die richtige sei, sollte durch ein Studium der Umwandlungsproducte der zuletzt erwähnten Verbindung entschieden werden, sie hat indessen auf einem anderen Wege ihre Lösung gefunden. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Chloroxynaphtochinon haben Gerland und ich¹⁾ eine Verbindung $C_9H_4Cl_2O_2$ erhalten, welche ganz sicher identisch mit dem Oxydationsproduct der erwähnten Oxyssäure ist. Für diese Verbindung kann man aber bezüglich der Constitution nicht zweifelhaft sein, sie wird der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{Cl}_2$ entsprechen und damit wäre für die



Oxyssäure die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{Cl}_2$ gegeben, dieselbe ist eine

Dichlorketooxyhydrindocarbonsäure.

Dann muss aber auch die aus dem Dichlortriketohydro-naphtalin erhaltene Säure²⁾ identisch sein mit der Säure aus dem Tetrachlordiketon. Nach den im Gang befindlichen Versuchen von Dr. Gerland ist dieses in der That der Fall und werden wir bald das Nähere darüber mittheilen können.

Die zweite Säure, welche bei der Einwirkung von Alkali aus dem Tetrachlorid, $C_{10}H_4Cl_4O_2$, entsteht, konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, auch der Methyläther ist nicht fest geworden und so kann auf die Constitution dieser Säure nur aus ihrem Oxydationsproduct geschlossen werden, sie liefert durch Behandeln mit verdünnter Chromsäure die früher beschriebene Trichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{Cl} = \text{CCl}_2$, woraus folgen würde, dass ihr

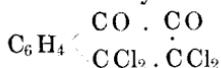
die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} - \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{Cl} = \text{CCl}_2$ zukäme, sie also Trichlorvinylbenzoylameisensäure wäre. Die Bildung einer derartigen Säure ist leicht verständlich, die Spaltung des Ringes erfolgt unter Aufnahme der Elemente von Wasser und gleichzeitigem Austritt von Salzsäure³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3225.

²⁾ Ebend.

³⁾ Auf diese Weise lässt sich der Naphtalinring direct spalten und in ein Benzolderivat mit gleichviel Kohlenstoffatomen überführen, während bei der Spaltung mit Hülfe des Indonaphtenderivats (diese Berichte XX, 2053) ein Kohlenstoffatom in Form von Kohlensäure fortgenommen wird. Aus dem von Claus dargestellten Tetrachlorid, $C_{10}H_4Cl_4O_2$, welches ich, wie

Tetrachlordiketohydronaphtalin,



Man vertheilt salzsaures *o*-Amidonaphtol in etwa der 15fachen Menge Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, Chlor ein, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat und reichlich Chlor enthält, und lässt einen bis zwei Tage verschlossen stehen. Auf Zusatz von Wasser fällt jetzt ein Hydrat aus, welches man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure reinigen kann.

Die wasserfreie Verbindung erhält man am besten durch Erhitzen dieser wasserhaltigen im Luftstrom auf 100—105° und Um-

schon früher erwähnt wurde, für ortsisomer mit dem oben beschriebenen,

also für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO} - \text{CCl}_2 \end{array}$ halte, entsteht in analoger Weise eine isomere,

gut krystallisirende Säure $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$, welche jedenfalls $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CO} - \text{CO} - \text{C}_2\text{Cl}_3 \end{array}$

ist. Mit Benzolderivaten, welche CO und CCl₂ nebeneinander enthalten, werden sich ähnliche Umwandlungen und Spaltungen durchführen lassen und sind dieselben auch bereits beobachtet worden. Ich erinnere an die bekannte Ueberführung des Phloroglucins in Dichloressigsäure, hier entsteht gewiss als erstes Product das Hexachlorid,

$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \quad \text{CCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{array}$, dessen Zersetzung in 3 Moleküle Dichloressigsäure leicht

verständlich ist und wie alle diese Reactionen mit der Spaltung des Chlorals verglichen werden kann. Wichtig erscheint mir in dieser Beziehung auch die Chloranilsäure, welche nach den bei anderen Phenolen von mir ge-

machten Erfahrungen zunächst des Tetrachlorid, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl}_2 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$, liefern

müsste.

Das grosse Interesse, welches derartige Chloride verdienen, hat mich veranlasst, schon vor längerer Zeit Versuche zur Darstellung derselben anzustellen; leider kann ich dieselben augenblicklich wenig fördern und möchte mir durch diese Bemerkungen die Fortführung der begonnenen Arbeiten sichern. Was das Phloroglucin angeht, so habe ich daraus neben einer dicken öligen Verbindung ein krystallisirendes Chlorid ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_3$?) erhalten, welches mit Wasser zusammengebracht, sofort Kohlensäure entwickelt, wobei wahrscheinlich eine neue Ringbildung stattfindet. Auch das ölige Product wird durch Wasser zersetzt, es entsteht eine schwer lösliche, aber auch leicht veränderliche krystallinische Verbindung. Aus der Chloranilsäure bildet sich leicht ein Additionsproduct, welches sich in Wasser löst, wie es scheint, ohne Verbindung.

krystallisiren des Rückstandes aus wasser- und alkoholfreiem Aether, eventuell unter Zusatz von etwas Benzin. Dieselbe bildet grosse, durchsichtige, glänzende, monokline Krystalle von schwach schwefelgelber Farbe, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ist sie mit gelber Farbe leicht löslich, weniger löslich in Benzin.

Aus Schwefelkohlenstoff sowie aus Eisessig krystallisirt das Tetrachlorid ebenfalls gelblich gefärbt, so dass diese Farbe der Verbindung eigen zu sein scheint. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—91°, beim Erkalten erstarrt die klare gelbliche Flüssigkeit krystallinisch und die erstarrte Masse schmilzt wieder bei 90—91°. Erhitzt man höher, so tritt Zersetzung ein, welche bei etwa 180° beginnt, es wird Chlor frei und im Rückstande befindet sich Dichlor- β -naphthochinon. In essigsaurer Lösung mit Jodkalium erwärmt, findet Abscheidung von Jod statt und beim Erkalten krystallisirt Dichlor- β -naphthochinon aus, die Verbindung verhält sich also ebenso, wie das von Claus dargestellte Tetrachlorid aus Dichlor- α -naphthochinon. Zinnchlorür, sowie schwefligsaures Salz wirken ebenfalls ein, wobei Dichlor- β -hydronaphthochinon entsteht.

Hydrate und Alkoholate des Tetrachlordiketohydro-naphtalins.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheinen verschiedene Hydrate zu existiren, und ist es mir noch nicht gelungen, die hier obwaltenden Beziehungen genügend aufzuklären.

Die bei der Darstellung des Tetrachlordiketons erhaltene, durch Lösen und Wiederausfällen gereinigte Verbindung, welche bei 86° schmolz und kleine atlasglänzende Blättchen bildete, enthielt 3 Molekül Wasser. Durch Umkrystallisiren derselben aus einem Gemisch von Aether und Benzin oder auch von Aether allein wurden anfangs lange seidenglänzende, bei 90—91° schmelzende Nadeln und schliesslich grosse farblose glänzende monokline Krystalle erhalten, welche abgesehen von der Farbe ganz der wasserfreien Verbindung ähnlich waren. Beim Liegen nahmen sie bald eine gelbe Farbe an und wurden undurchsichtig; sie schmolzen ebenfalls bei 90—91°, aber unter starker Blasenbildung; in Eisessig lösten sie sich mit gelber Farbe.

Wurden die wasserfreien Krystalle in heisser Essigsäure gelöst und die Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volum heissen Wassers verdünnt, so schieden sich beim Erkalten atlasglänzende Nadeln oder Blättchen ab, welche bei 86—87° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, welche nur langsam vollkommen klar wurde. Dieselben enthalten nur 1 Molekül Wasser.

Am auffallendsten ist das Verhalten der erwähnten grossen Krystalle, das Aufschäumen beginnt schon bei 90—91° und kann also

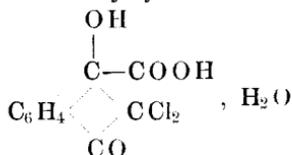
nicht durch Entweichen von Wasserdampf hervorgerufen werden; wahrscheinlich liegt hier eine Verbindung des Monohydrats mit Aether vor, wofür auch die Analysen sprechen. In chemischer Beziehung findet kein Unterschied zwischen diesen Verbindungen und der wasserfreien statt; die Hydrate lösen sich nur bedeutend leichter in kohlensaurem Natron. Mit Hydroxylamin konnte aus keiner der erwähnten Verbindungen ein Oxim erhalten werden, was in Anbetracht der leichten Hydrat- oder Alkoholatbildung verständlich ist.

Von den Alkoholaten ist nur das Aethylat untersucht worden. Dargestellt aus der wasserfreien Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es harte, völlig weisse Krystallkrusten oder isolirte säulenförmige Krystalle ohne charakteristischen Habitus; es schmilzt unter Aufschäumen bei 103° , erweicht aber meist schon etwas früher. Beim Erhitzen verliert es Alkohol; der Analyse nach ist es ein Monoäthylat.

Benzin löst die Verbindung in der Hitze leicht, beim Erkalten scheiden sich weisse verfilzte lange Nadeln ab, welche bei $86-87^{\circ}$ schmelzen, bei weiterem Erhitzen findet Blasenbildung statt. Beim Liegen am Licht werden die weissen Krystalle gelb.

In chemischer Beziehung unterscheidet sich das Aethylat scharf von den Hydraten durch sein Verhalten gegen kohlensaures Natron, worauf bereits oben hingewiesen wurde. Von Natronlauge wird es gelöst; die alkalische Lösung enthält eine noch nicht untersuchte Säure.

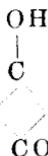
Dichlordiketooxyhydrindocarbonsäure,



Diese Säure wird am besten durch Lösen der Diketohydrate in verdünntem kohlensaurem Natron dargestellt, wobei auch kleine Mengen der oben erwähnten Ketonsäure entstehen; beim Ansäuern der farblosen Lösungen scheidet sich der grösste Theil der Oxysäure ab, während die Ketonsäure gelöst bleibt. Durch Wiederauflösen in Soda und nochmaliges Ausfällen wird sie gereinigt und aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Sie bildet dann grosse farblose, gut ausgebildete, monokline Krystalle, welche 1 Molekül Wasser enthalten, das durch Erhitzen angetrieben werden kann. Diese Krystalle schmelzen bei $138-139^{\circ}$ unter Bildung starker Blasen, welche durch Wasserdampf hervorgerufen werden. Häufig findet man den Schmelzpunkt niedriger oder weniger constant, je nachdem das Erhitzen

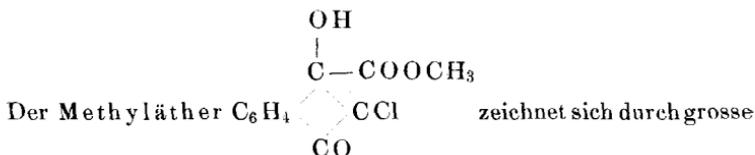
geleitet wird. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in dicken Nadeln oder kleinen Prismen, welche ebenfalls 1 Molekül Wasser enthalten, meistens aber niedriger — bei $128 - 129^{\circ}$ — schmelzen; in Alkohol, Benzol und Eisessig ist sie leicht löslich.

Bei andauerndem Kochen mit Wasser tritt etwas Zersetzung ein, rasch beim Erhitzen mit verdünnter Sodalösung oder Barytwasser. Bei Anwendung des letzteren findet Abscheidung von kohlen saurem Baryt statt, während die Flüssigkeit sich braunroth färbt. Wahrscheinlich entsteht hier die bereits auf einem anderen Wege erhaltene

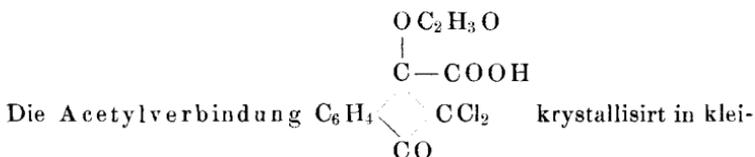


Verbindung C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CCl} \\ \backslash \quad / \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$, was bei der Untersuchung resp. Ver-

gleichung der Säure aus dem Triketon $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO} - \text{CO} \end{array} \right\rangle$ entschieden werden soll.

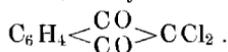


Krystallisationsfähigkeit aus; er bildet glänzende, durchsichtige monokline Krystalle von beträchtlicher Grösse; in dem gewöhnlichen Lösungsmittel ist er leicht löslich, sein Schmelzpunkt liegt bei 123 bis 124° .



nen säulenförmigen, wenig charakteristischen Krystallen, welche bei 126° schmelzen.

Dichlor- α -diketohydrindonaphten,

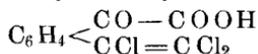


Zur Darstellung dieser Verbindung, welche aus der beschriebenen Oxysäure durch Oxydation mit verdünnter Chromsäure entsteht, ist es nicht nöthig, von der reinen Säure auszugehen. Man verwendet die mit Hülfe von kohlen saurem Natron dargestellte Lösung des Tetrachlordiketons, säuert dieselbe mit Essigsäure stark an, versetzt mit genügend Salzsäure und erwärmt gelinde mit Chromsäure, es

findet Entwicklung von Kohlensäure statt und beim Erkalten, resp. auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Hydrindoketon, gemischt mit Trichlorvinylbenzoësäure, welche aus der vorhandenen Ketonsäure entstanden ist, ab. Mit etwas Sodalösung wird die Säure entfernt und das Keton dann aus verdünntem Alkohol oder aus Aether-Benzin umkrystallisirt.

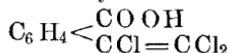
Das Dichlor- α -diketohydrindonaphten bildet aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt klein glänzende Blättchen, aus Aether-Benzinlösung krystallisirt es in dünnen grossen viereckigen, an den Ecken abgestumpften Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei $124 - 125^{\circ}$, in kohlensaurem Natron ist es unlöslich, in Natronlauge löst es sich farblos unter Bildung leicht löslicher Verbindungen, welche noch nicht untersucht worden sind.

Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure,



Wie schon erwähnt wurde, ist es nicht gelungen, diese Säure, an deren Vorhandensein nicht gezweifelt werden kann, in reinem Zustande zu erhalten oder in ein gut charakterisirtes Derivat überzuführen. Beim Lösen des Tetrachlordiketons oder dessen Hydrate in kohlensaurem Natron entsteht diese Säure nur in geringerer Menge, beim Lösen der erwähnten Verbindungen in Aetznatron dagegen in grösserer, beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sie sich ölförmig aus und ist auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht fest geworden. Ebenso ist es mit dem Methyläther, derselbe hat nur als Oel oder dickes zähes Harz erhalten werden können, doch wurde bei einigen Versuchen Abscheidung von fester Substanz beobachtet. Nach Entfernung der öligen Producte krystallisirte dieselbe in sehr gut ausgebildeten grossen monoklinen Krystallen, welche bei 82° schmelzen. Den Analysen zufolge kann diese Verbindung nicht der Methyläther der Ketonsäure sein, sie enthält auf 12 Kohlenstoffatome 3 At. Chlor und ist wahrscheinlich auf ein Umwandlungsproduct des Aethylats, welches dem angewandten Hydrat beigemischt war, zurückzuführen.

Trichlorvinylbenzoësäure,



Diese Säure entsteht bei der Oxydation der Ketonsäure und wird am einfachsten durch Lösen des Tetrachlordiketons in Natronlauge, Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen der sauren Lösung mit Chromsäure dargestellt. Durch Lösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus Essigsäure wird sie gereinigt.

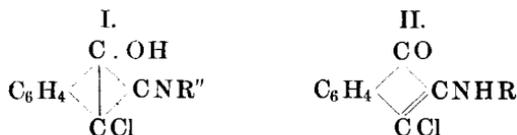
Die so erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der aus Tetrachlorketoindonaphten ¹⁾ erhaltenen überein; sie schmilzt bei 160—161°, der Methyläther bei 74—75°. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht *o*-Aethylbenzoësäure.

Das Diketon $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CCl_2$ haben Frölich und ich schon früher in Händen gehabt, ohne es indessen richtig zu deuten. Bei

der Untersuchung des Dichlorketons $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CCl} \end{matrix} > \text{CCl}$ fanden wir ²⁾,

dass ein Chloratom leicht gegen einen Aminrest und dieser wieder gegen Hydroxyl ausgetauscht werden konnte; es liess sich aber nicht feststellen, welches der beiden Chloratome austauschbar sei, auch nicht, ob bei der Bildung dieser Derivate, ähnlich wie bei dem β -Naphtochinon, eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms stattgefunden hatte.

Bei der Annahme, dass das dem Carbonyl benachbarte Chloratom ausgetauscht werde, kamen demnach zwei Formeln in Betracht:



Um zwischen diesen Formeln entscheiden zu können, wurde das aus den Aminen dargestellte Hydroxylderivat mit Phosphor-pentachlorid behandelt und dabei eine Verbindung erhalten, welche wir für $C_9H_4Cl_2O \cdot H_2O$ hielten und als $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CCl} \\ \text{CO} \end{matrix} > \text{CCl}$ interpretiren wollten.

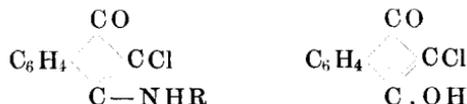
Die auf diesem Wege dargestellte Verbindung ist nun identisch mit dem Dichlordiketon $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CCl_2$, womit auch die damals ausgeführten Analysen stimmen. (Gefunden C 50.39; H 2.60; Cl 33.31 pCt. Berechnet C 50.23; H 1.86; Cl 33.02 pCt.)

Die Constitution der aus dem Dichlorketon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CCl} \end{matrix} > \text{CCl}$, dargestellten Verbindungen ergibt sich jetzt ohne Weiteres; nicht das

¹⁾ Diese Berichte XX, 2053.

²⁾ Diese Berichte XX, 1265.

in β -Stellung befindliche Chloratom, sondern das andere Chloratom (α 2) wird ausgetauscht und eine Wanderung des Wasserstoffatoms findet nicht statt; die Formeln für die Aminderivate und das Hydroxylderivat würden sein:



Das Phosphorpentachlorid hat einfach direct Chlor abgegeben, wodurch COH in CO übergeführt worden ist, unter gleichzeitiger Lösung der doppelten Bindung und Anlagerung von 1 Atom Chlor. In der That kann das Hydroxylderivat in essigsaurer Lösung durch Einleiten von Chlor mit Leichtigkeit in $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CCl}_2$ übergeführt werden.

In derselben Weise mit Brom behandelt, liefert jenes Hydroxylderivat das von Gerland und mir¹⁾ aus dem Chloroxy- resp. Bromoxynaphtochinon auf verschiedene Weise dargestellte gemischte Derivat $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CBrCl}$ und kann daher wohl bezüglich der Formulierung des ersteren kein Zweifel aufkommen.

78. C. Graebe: Ueber Phenylsalicylsäure und Diphenylenketonoxyd.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Frage nach der Constitution der Körper der Euxanthongruppe noch bestimmter wie bisher beantworten zu können, schien es mir wichtig, nicht nur in Betreff des Verhaltens sondern auch in Bezug der Bildungsweise entscheidende Gründe aufzufinden. Da sich aus meinen Versuchen ergibt, wie ich in einer Arbeit von Bohn und mir über Galloflavin angeführt habe²⁾, dass die Orthophenylbenzoesäure nicht in Diphenylenketonoxyd übergeht und dadurch diese früher zu Gunsten der Lactonformel angeführte Thatsache wegfällt, so lässt sich aus den bekannten Bildungsweisen der Körper der Euxanthongruppe kein Rückschluss auf ihre Constitution herleiten.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3227.

²⁾ Diese Berichte XX, 2331.