

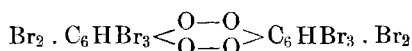
183. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

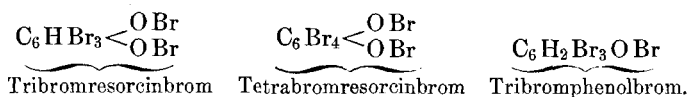
Erste Mittheilung.

Die ersten Repräsentanten der hier zu besprechenden Klasse von Verbindungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach die von Stenhouse¹⁾ aus dem Resorcin und Orcin dargestellten eigenthümlichen Pentahalogenderivate. Stenhouse hat keine Ansicht über die Constitution derselben geäußert, er erwähnt nur, dass sie mit Kekulé's Ansicht über die genannten beiden Phenole nicht in Einklang zu bringen seien. Bald darauf haben sich Liebermann und Dittler²⁾ mit diesen Verbindungen beschäftigt und auf Grund verschiedener Versuche rationelle Formeln für dieselben aufgestellt; sie glauben z. B. das Pentabromresorcin, für welches sie den Namen Tribromresochinonbromid vorschlagen, durch die Formel



ausdrücken zu dürfen.

Jenen Pentahalogenderivate entsprechende Derivate des gewöhnlichen Phenols hat dann später R. Benedikt³⁾ dargestellt und beschrieben, wobei er eine sehr eigenartige Auffassung derselben, die übrigens auch von Liebermann und Dittler discutirt worden ist, geltend macht und auf die Stenhouse'schen Verbindungen anwendet. Benedikt betrachtet diese Derivate, sowie die verschiedenen von ihm dargestellten Phenolderivate als Halogenoxylderivate, er nimmt an, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Halogen vertreten sei; z. B.:



Verschiedene bei den genannten Verbindungen gemachte Beobachtungen lassen sich in der That mit jener Auffassung in Einklang bringen und haben die Constitutionsformeln Benedikt's gewiss vielfach Zustimmung gefunden, es ist wenigstens kein Versuch gemacht worden, dieselben zu widerlegen und jene Verbindungen in anderer Weise zu deuten. Auch Claus⁴⁾ adoptirt bezüglich des von ihm

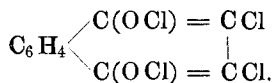
1) Ann. Chem. Pharm. 163, 174.

2) Ann. Chem. Pharm. 169, 252.

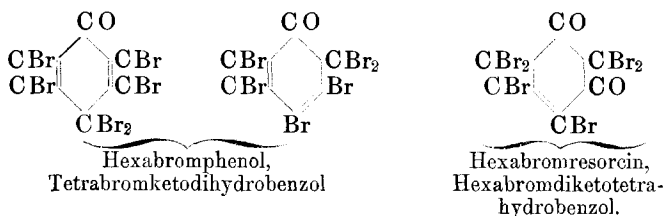
3) Ann. Chem. Pharm. 199, 127; Monatsh. d. Chem. 1880, 349.

4) Diese Berichte XIX, 1954.

erhaltenen Chloradditionsproductes aus Dichlornaphtochinon die Ansicht von Benedikt und betrachtet die Verbindung als



Ich selbst bin durch die bei der Untersuchung des β -Naphtochinons gemachten Beobachtungen sehr bald zu der Ueberzeugung gekommen, dass die von Benedikt gegebenen Formeln nicht die richtigen sein können, dass in den Halogenoxylverbindungen vielmehr Derivate vorliegen, welche als charakteristische Gruppen CO und CCl_2 resp. CBr_2 enthalten und die daher als Ketochloride oder Bromide hydrürter Benzolkohlenwasserstoffe anzusehen sind; z. B.:



Einige vorläufige Versuche, welche angestellt wurden, um die erwähnten Phenol- und Resorcinderivate mit dem Tri- und Tetrachlordiketohydronaphtalin resp. mit dem Tetrachlorketohydrindonaphten zu vergleichen, ergaben zunächst kein Resultat, wohl aber wurde aus Brenzcatechin eine Verbindung erhalten, welche dem Tetrachlordiketohydronaphtalin im Verhalten ähnlich war und ebenso liess sich sofort erkennen, dass das Dichlor- α -naphtochlorochinon von Claus ein Tetrachlordiketohydronaphtalin ist; isomer mit dem kürzlich von mir beschriebenen¹⁾.

Am geeignetsten erschienen nun im Hinblick auf die bei den Chlorproducten des β -Naphtochinons und Indonaphtenketons gesammelten Erfahrungen Versuche mit den beiden Naphtolen zu sein; es lag auf der Hand, dass wenn wirklich bei der Einwirkung von Chlor auf Phenole Ketoderivate entstehen, hier Verbindungen erhalten werden mussten, welche in naher Beziehung zu den oben erwähnten standen. Das hat sich auch im vollem Umfange bestätigt und habe ich in einer vorläufigen Mittheilung²⁾ bereits kurz über diese Versuche berichtet und meine Ansicht bezüglich der sogenannten Bromoxylderivate dargelegt. Gleichzeitig hat Hantzsch dieselbe Ansicht ausgesprochen und dabei den Namen Chinonchloride

¹⁾ Diese Berichte XXI, 491.

²⁾ Diese Berichte XX, 2058.

resp. -bromide vorgeschlagen, welche Bezeichnung für einzelne dieser Derivate sehr bezeichnend ist, insofern als dieselben durch Wasser in die entsprechenden Chinone verwandelt werden; andere stehen aber den Chinonen nicht so nahe, besitzen gar keinen Chinoncharakter mehr und habe ich deshalb für die ganze Gruppe den Namen Ketochloride vorgezogen.

Das allgemeine Verhalten dieser Ketoderivate wird natürlich von ihrer Constitution abhängen; es wird je nach Zahl und Stellung der Carbonylgruppen verschieden sein und lässt sich für einzelne Derivate mit einiger Sicherheit vorhersagen. Bei denen, welche 2 Carbonylgruppen in benachbarter Stellung enthalten, wird man unter dem Einfluss von Alkali die Bildung von Oxycarbonsäuren erwarten dürfen, welche einen um ein Kohlenstoffatom ärmeren Ring enthalten, als das Ausgangsproduct, so dass die aus Brenzcatechin oder auch aus *o*-Amidophenol entstehenden Derivate ein besonderes Interesse verdienen¹⁾; bei denjenigen Derivaten, welche CO und CCl₂ neben einander enthalten, wird unter denselben Umständen wahrscheinlich Spaltung der Kette und Bildung einer gechlorten Carbonsäure eintreten; ein Benzolderivat wird auf diese Weise in ein Fettsäurederivat übergehen können.

Jedenfalls bietet sich der experimentellen Untersuchung hier ein weites Feld, um so mehr als auch viele Phenolderivate mit in den Kreis derselben hineingezogen werden können, so z. B. die Oxycarbonsäuren, die Sulfonsäuren und andere²⁾.

Bei den meisten Versuchen wird man sich an Stelle des von Benedikt angewandten Broms des Chlors bedienen müssen, welches vielen Phenolen gegenüber ungleich reactionsfähiger ist. Diese Verschiedenheit zwischen Chlor und Brom tritt auch in dem Verhalten einzelner Ketochloride und Bromide scharf hervor, wie dieses die Versuche von Gerland und mir über Dichlor- und Dibromtriketohydronaphthalin deutlich zeigen³⁾.

¹⁾ Nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Fr. Küster begonnen habe, entsteht aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dasselbe Product: ein Hexachlordiketon, C₆Cl₆O₂, 2H₂O, welches sich in Soda unter Bildung der Säure C₅Cl₆(OH)COOH auflöst. Bei der Oxydation giebt diese Säure einen flüssigen, charakteristisch riechenden, sehr flüchtigen Körper, wahrscheinlich C₅Cl₆O, welcher sich in Natronlauge unter Bildung einer gut krystallisirenden Säure löst.

²⁾ Nach vorläufigen von Dr. Kegel ausgeführten Versuchen geben Salicylsäure und *p*-Oxybenzoësäure einfach Substitutionsproducte, während *m*-Oxybenzoësäure und Oxynaphtoësäure hierher gehörige Derivate zu geben scheinen. Auch mit Verbindungen der Fettreihe sind Versuche ausgeführt worden, bisher aber ohne Erfolg.

³⁾ Diese Berichte XX, 3225.

Die Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf α - und β -Naphthol habe ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Dr. Kegel jetzt nahezu beendet und stellen wir die bei der Untersuchung des α -Naphthols erhaltenen Resultate in Nachfolgendem zusammen.

Einwirkung von Chlor auf α -Naphthol von Th. Zincke
und O. Kegel.

Durch Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene essigsäure Lösung von α -Naphthol lassen sich je nach der Dauer der Einwirkung drei verschiedene Verbindungen erhalten: ein Dichlor- α -naphthol, $C_6H_4C_4HCl_2OH$; ein Trichlorketoderivat, $C_6H_4C_4HCl_3O$ und ein Pentachlorketoderivat, $C_6H_4C_4HCl_5O$ ¹⁾.

Dasselbe Dichlor- α -naphthol entsteht bei der Reduction des Tri- und Pentachlorketons mit Zinnchlorür, während bei Anwendung von schwefligsaurem Natron als Reduktionsmittel das letztere ein Trichlor- α -naphthol $C_6H_4C_4Cl_3OH$ liefert.

Dieses Trichlor- α -naphthol nimmt in essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt 2 Atome Chlor auf und giebt ein Tetrachlorketoderivat, $C_6H_4C_4Cl_4O$, welches in zwei verschiedenen gut charakterisirten Formen auftritt; beide mit Braunstein und Salzsäure behandelt geben ein und dasselbe Hexachlorketon, $C_6H_4C_4Cl_6O$.

Was den Verlauf der Reactionen angeht, so findet zuerst Substitution statt, welche so rasch zum Dichlornaphthol führt, dass ein Monoderivat ²⁾ nicht fassbar war; über das Dichlornaphthol geht die Substitution nicht hinaus, es findet nunmehr die Ueberführung von C.OH in CO und Bildung von CCl₂ statt, welches wohl so erklärt werden muss, dass aus OH.C = CCl intermediär $\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} > C - CCl_2$ entsteht, welches durch Abspaltung von HCl in CO—CCl₂ übergeht; das zuerst entstehende Trichlorketon addirt dann noch 1 Molekül Chlor und liefert dadurch das Endproduct der Reaction: das Pentachlorketon, in welchem das eine noch in der Seitenkette vorhandene Wasserstoffatom nicht direct durch Chlor substituirt werden kann.

¹⁾ Dieses Pentachlorderivat ist in der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XX, 2058) in Folge eines Rechenfehlers als ein Tetrachlorid beschrieben worden.

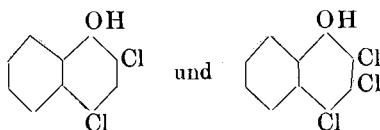
²⁾ Ein Monochlornaphthol wird von Claus (diese Berichte XV, 314) als ziegelrothe, verfilzte Nadelchen beschrieben; wahrscheinlich ist die Verbindung farblos und die rothe Färbung nur durch kleine Verunreinigungen hervorgerufen.

Bei der Reduction müssen die Ketonderivate wieder in Phenol-derivate übergehen — $\text{CO}-\text{CCl}_2$ giebt $\text{C}.\text{OH}=\text{CCl}-$ und auffällig ist nur, dass die beiden angewandten Reductionsmittel verschieden auf das Pentaalogenderivat $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{HCl}_5\text{O}$ einwirken; jedenfalls entsteht durch schwefligsaures Natron zunächst Tetrachlorketon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}$, welches bei der Reduction nur ein Trichlor-naphtol liefern kann.

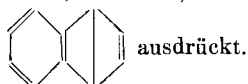
Die Einwirkung von Chlor auf dieses letztere verläuft dann wie bei dem Dichlornaphtol, es entsteht Tetrachlorketon und die letzte Einwirkung von Chlor ist eine einfache Addition.

Die Constitution der beiden gechlorten Naphtole ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Oxydation; das Dichlornaphtol liefert dabei Monochlor- α -naphtochinon, woraus folgt, dass das eine Chloratom in der α -, das andere in der β -Stellung sich befindet; das Trichlornaphtol giebt je nach dem angewandten Oxydationsmittel Dichlor- α - oder Dichlor- β -Naphtochinon; alle drei Chloratome befinden sich also in der Seitenkette.

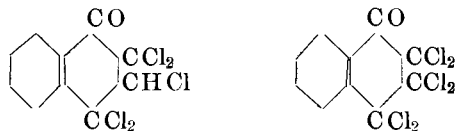
Die Verbindungen können demnach durch die Formeln



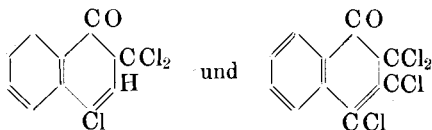
ausgedrückt werden und ist es für die Stellung der Chloratome gleichgiltig, ob man dabei für das Naphtalin die gebräuchliche Formel benutzt, oder es, wie dieses neuerdings mehrfach geschieht, durch



Noch weniger kommt diese Frage für das Penta- und das Hexachlorketon in Betracht; für beide Derivate wird man im Hinblick auf ihre Bildungsweise nur die folgenden Formeln geben können:

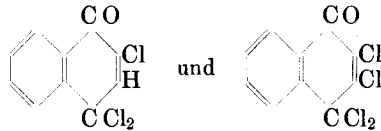


Wesentlich anders stellt sich die Sache bei dem Trichlor- und Tetrachlorketon; kommt dem Naphtalin die gewöhnliche Formel zu, so muss man die folgenden Constitutionsformeln geben:



oder mit Worten, das erstere wäre Chlor- β -naphtochinonchlorid, das zweite Dichlor- β -naphtochinonchlorid.

Ist dagegen die zweite der oben erwähnten Naphtalinformeln die richtige, so wird man die betreffenden Verbindungen als

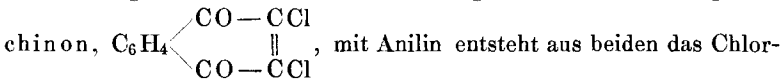


zu formuliren haben und demgemäss Monochlor- und Dichlor- α -naphtochinonchlorid nennen müssen¹⁾.

Die Untersuchung jenes Tri- und Tetrachlorketons konnte somit von Bedeutung für die Frage nach der Constitution des Naphtalins werden, da von vornherein anzunehmen war, dass Verbindungen, wie sie durch die oben gegebenen Formeln ausgedrückt worden sind, ein verschiedenes Verhalten zeigen würden und sich dadurch die Constitution derselben werde feststellen lassen.

Diese Voraussetzungen haben sich aber nicht bestätigt; das Trichlor- und vor allem das Tetrachlorketonaphtalin verhalten sich einerseits ganz ausgesprochen wie α -Naphtochinonchloride, andererseits wie β -Naphtochinonchloride und findet in dieser Beziehung auch zwischen den beiden Tetrachlorderivaten kein Unterschied statt.

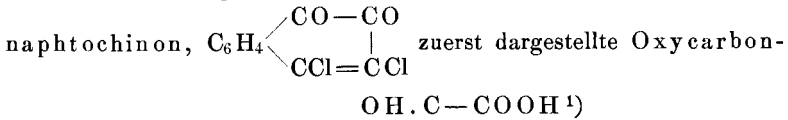
Nur das Wichtigste mag an dieser Stelle kurz hervorgehoben werden: Beide Formen des Tetrachlorketonaphtalins liefern mit Eisessig und etwas Wasser erhitzt glatt Dichlor- α -naphtochinon,



derivat des Anilidonaphtochinonanilids, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{O} & (\alpha) \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 & (\beta) \\ \text{Cl} & (\beta) \\ \text{N C}_6\text{H}_5 & (\alpha) \end{cases}$

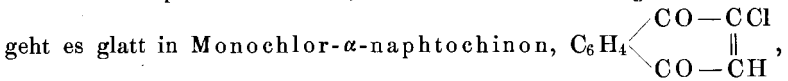
¹⁾ Es liegt sehr nahe, unter Hinzuziehung der wichtigeren in Vorschlag gebrachten Benzol- und Naphtalinformeln diese Betrachtungen auch auf das β -Naphtol und einige Oxybenzole auszudehnen. Die Resultate, welche man erhält, sind insofern nicht ohne Interesse, als man zu schwer wiegenden Bedenken gegen einige Benzolformeln kommt. Ich gehe aber nicht darauf ein, weil ich die Discussion über die Constitution des Benzols gewissermaassen für unfruchtbar halte; ich glaube, dass wir das Benzol als einen Ring, welcher aus sechs einfach gebundenen Kohlenstoffatomen besteht, ansehen müssen, in welchem die noch vorhandenen 6 Affinitäten in verschiedener Weise sich ausgleichen können, gewissermaassen also labil sind. Den verschiedenen Benzolderivaten kann man demnach verschiedene Benzolschemata zu Grunde legen.

welch' letzteres der Eine von uns aus β -Naphtochinon und aus Oxy- α -naphtochinon dargestellt hat; unter dem Einfluss von concentrirtem Alkali geben dagegen beide die aus dem Dichlor- β -naphtochinon,



, bei welcher Reaction die Gruppe CCl_2 die Rolle einer Carbonylgruppe spielt.

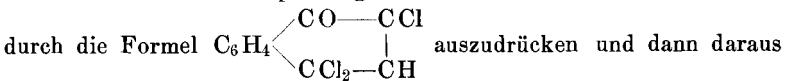
Nicht ganz so scharf tritt der zweifache Charakter des Trichlorketonaphthalins hervor; beim Kochen mit Eisessig und Wasser



über, in alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht, entsteht



während mit Alkali eine glatte Umsetzung nicht erzielt werden konnte²⁾. Man wäre daher berechtigt, da sich das Anilidonaphtochinonanilid auch aus Oxy- α -naphtochinon darstellen lässt und da ferner die mit Hilfe von Hydroxylamin erhaltenen Oxime³⁾ keinen sicheren Anhaltspunkt geliefert haben, das Trichlorketon



weitere Schlüsse auf die Constitution des Naphtalins zu ziehen.

Wir möchten indessen nicht so weit gehen und zunächst an der Ansicht festhalten, dass nicht allein das Tetrachlorketon sondern auch das Trichlorketon einerseits als α -Naphtochinonderivat, andererseits als β -Naphtochinonderivat reagirt, eine Constitutions-

¹⁾ Ich folge hier in der Nomenclatur einem Vorschlage von W. Roser, welcher das Indonaphten als Inden, das Hydrindonaphten als Hydroinden bezeichnen will, wodurch die Namen der Derivate dieser Kohlenwasserstoffe bedeutend vereinfacht werden. Denselben Vorschlag macht auch W. Wislicenus in seiner Habilitationsschrift (Würzburg 1888).

²⁾ Die Einwirkung von Alkali hätte, wenn CO und CCl_2 benachbart sind, entweder zu einem Indenderivat oder zu einer substituirten Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CH}-\text{CHCl}_2 \end{cases}$ führen können, bis jetzt ist aber nur Chloroxynaphtochinon erhalten worden.

³⁾ Die Reaction mit *o*-Diaminen versagte gänzlich, es konnte kein Azin erhalten werden, sondern es bildeten sich rothe harzige Producte, wohl in Folge von Oxydationsprocessen.

formel für dieselben daher mit Sicherheit vorläufig nicht aufgestellt werden kann; das eine Chloratom muss eine grosse Beweglichkeit besitzen und je nach den äussern Bedingungen bald die zweite α -Stellung, bald die β -Stellung bevorzugen. Die Formeln



müssen also als gleichberechtigt hingestellt werden.

Interessant ist, dass dasjenige Tetrachlorketon, welches den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt und in überwiegender Menge aus dem Trichlornaphtol sich bildet, beim Erhitzen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung zum Theil allmählich in die höhere Modification übergeht, so dass physikalische Isomerie vorzuliegen scheint. Ist dieses nicht der Fall und findet Ortsisomerie statt, so würde immerhin die eine Stellung weniger stabil erscheinen.

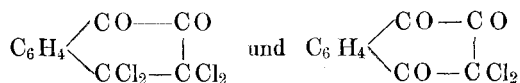
Was endlich das Penta- und Hexachlorderivat angeht, so haben beide den Chinoncharakter verloren, sie stehen nicht mehr in einfacher Beziehung zu den Naphtochinonen, sondern sind Derivate eines Hydro-naphtalins $C_6H_4C_4H_8$, von welchem auch die früher beschriebenen gechlorten Di- und Triketoderivate¹⁾ abgeleitet werden müssen.

Das Pentachlorderivat verliert leicht Chlorwasserstoff und giebt deshalb ähnliche Reactionen wie das Tetrachlorketonaphtalin, z. B. mit Anilin dasselbe Chloranilidonaphtochinon, mit concentrirtem Alkali die Indenoxycarbonsäure; durch sehr vorsichtiges Behandeln mit Alkali lässt es sich in die eine Modification des Tetrachlorketons überführen.

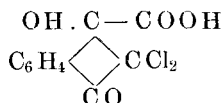
Das Hexachlorderivat ist sehr beständig, mit Anilin reagirt es nicht, in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Alkali behandelt, lässt es sich spalten; es entsteht dieselbe Säure, welche auch aus dem Tetrachlordiketohydronaphtalin, C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup CO - CCl_2 \\ | \\ \diagdown CO - CCl_2 \end{matrix}$ erhalten werden kann; dieselbe besitzt höchstwahrscheinlich die Formel C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup COOH \\ | \\ \diagdown CO - CCl = CCl_2 \end{matrix}$, und zeigt diese Spaltung wieder die nahen Beziehungen zwischen den eigentlichen Diketonen und den Keto-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2890 und XXI, 491. Uebrigens leiten sich auch die Chinonchloride von einem hydrürten Naphtalin ab, man müsste Derivate des Dihydro- und Tetrahydronaphtalins unterscheiden; da aber vorläufig eine Verwechslung ausgeschlossen erscheint, so ist die einfachere Nomenclatur benutzt.

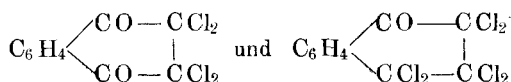
chloriden, sowie dass bei derartigen Derivaten das in der zweiten α -Stellung befindliche CCl_2 leicht in CO übergeht. Wie aus



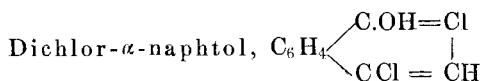
dieselbe Säure, nämlich



entsteht, so liefern auch



ein und dasselbe Product.



entsteht als erstes fassbares Product bei der Einwirkung von Chlor auf α -Naphtol in essigsaurer Lösung sowie durch Reduction des Trichlor- und Pentachlorketoderivats.

Um es nach der ersteren Methode darzustellen, leitet man unter guter Kühlung in eine 10 pCt.-Lösung von α -Naphtol in Eisessig so lange einen langsamen Strom von Chlorgas, bis die eintretenden Gasblasen in der schwach gelblichen Flüssigkeit dunkle Wolken hervorrufen und lässt die Essigsäure dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Löst sich der Rückstand klar in Natronlauge, so kann sofort umkrystallisirt werden, entsteht dagegen ein blauer Körper, so hat sich durch zu starke Chlorirung bereits etwas Trichlorketon gebildet und muss dieses vor dem Umkrystallisiren durch Erhitzen der essigsäuren oder alkoholischen Lösung mit etwas Zinnchlorür reducirt werden. Zum Umkrystallisiren benutzt man Benzin oder auch Eisessig.

Das Dichlor- α -naphtol bildet aus Eisessig umkrystallisirt dicke wasserhelle Nadeln, welche beim Liegen an der Luft Essigsäure verlieren, trübe werden und zerfallen; aus Benzin krystallisirt es in langen, feinen glänzenden Nadeln, ebenso aus verdünntem Alkohol. In Aether, Benzol und absolutem Alkohol ist es leicht löslich; aus kohlen-saurem Natron treibt es die Kohlensäure aus und löst sich leicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 107—108°.

Analysen: 1)

- I. 0.2117 g gaben 0.4397 g Kohlensäure und 0.0525 g Wasser.
 II. 0.1343 g gaben 0.1810 g Chlorsilber.
 III. 0.1688 g gaben 0.2275 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	56.34	56.64	—	—
H	2.82	2.71	—	—
Cl	33.33	—	33.49	33.30

In alkalischer Lösung wird es von Chlor oder Brom leicht oxydirt, es entsteht ein blauer in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln nicht löslicher Körper, welcher durch weitere Einwirkung der Halogene in einen gelblichen übergeht. Die blaue Verbindung entsteht auch durch Einwirkung des Trichlorketons, so dass damit verunreinigtes Dichlor- α -naphthol mit Natronlauge übergossen, sofort blau wird.

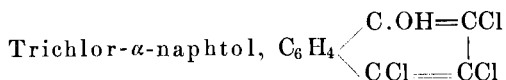
In essigsaurer Lösung vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt, geht das Dichlor- α -naphthol in Monochlor- α -naphtochinon (vergl. später) über, woraus sich ohne Weiteres seine Constitution ergibt.

Die Acetylverbindung $C_6H_4C_4HCl_2O C_2H_3O$, entsteht leicht beim Erhitzen mit Chloracetyl; sie ist in Eisessig und in Alkohol leicht löslich und bildet aus letzterem umkrystallisirt farblose dicke Nadeln, welche bei $74-76^\circ$ schmelzen.

- I. 0.1519 g gaben 0.1692 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.84	27.55 pCt.

Bis jetzt ist nur ein Dichlor- α -naphthol bekannt, welches Claus und Knyrim²⁾ aus einer α -Naphtholsulfosäure dargestellt haben; dasselbe ist isomer mit dem unserigen, die beiden Chloratome stehen in der β -Stellung.



Wird durch Reduction des Pentachlorketons mit schwefligsaurem Alkali dargestellt. Man löst das Pentachlorid in etwa der 10 fachen Menge heissen Eisessigs und setzt unter fortwährendem Erwärmen kleine Mengen einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit hinzu. Die Reduction tritt rasch ein, sie ist beendet, wenn der auf

1) Alle Verbrennungen sind im offenen Rohr, welches mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat gefüllt war, ausgeführt worden; sie haben fast ausnahmslos zu wenig Wasserstoff und zu viel Kohlenstoff geliefert. Die Chlorbestimmungen sind, wenn nichts bemerkt worden ist, nach Carius ausgeführt.

2) Diese Berichte XVIII, 2924.

Zusatz von Wasser sich abscheidende Körper in Natronlauge völlig löslich ist. Zur Auflösung des ausgeschiedenen Chlornatriums setzt man etwas heisses Wasser zu und lässt erkalten, wobei sich der grösste Theil des Trichlornaphtols meist völlig rein in langen, seidenglänzenden Nadeln abscheidet. Der Rest wird durch Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzin gereinigt.

Lange farblose seidenglänzende Nadeln, welche sich in der Wärme ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig lösen, weniger leicht in der Kälte. Von Aether werden sie leicht gelöst; der Schmelzpunkt liegt bei 159—160°.

I. 0.227 g gaben 0.4035 g Kohlensäure und 0.0411 g Wasser.

II. 0.1312 g lieferten 0.2264 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.48	48.47	—	pCt.
H	2.02	2.01	—	»
Cl	43.03	—	42.69	»

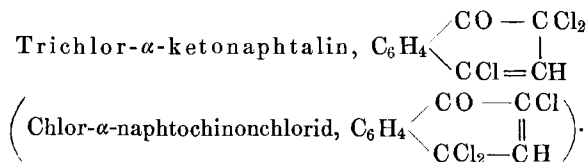
Die Acetylverbindung, mit Acetylchlorid dargestellt, bildet lange weisse glänzende Nadeln, sie ist verhältnissmässig leicht löslich und schmilzt bei 123—124°.

0.1381 g lieferten 0.2027 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	36.78	36.31 pCt.

Wird das Trichlor- α -naphtol in essigsaurer Lösung vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt, so geht es der Hauptsache nach in Dichlor- β -naphtochinon über, nur in sehr geringer Menge entsteht gleichzeitig Dichlor- α -naphtochinon. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform lässt sich das erstere leicht rein erhalten und kann dann durch Schmelzpunkt, Ueberführung in das Anilid und das Dichlorketoinden identificirt werden, während man das Dichlor- α -naphtochinon durch Darstellung der Anilidoverbindung erkennen kann.

Wendet man dagegen als Oxydationsmittel eine Lösung von Chromsäure an, so entsteht umgekehrt in vorwiegender Menge Dichlor- α -naphtochinon, welches leicht rein dargestellt werden kann.



Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man in eine 10 pCt. Lösung von α -Naphtol in Eisessig unter guter Kühlung so lange einen kräftigen Chlorstrom, bis die nach einer gewissen Zeit auftretende

dunkle Färbung der Flüssigkeit einer hellen Platz gemacht hat, und etwas freies Chlor vorhanden ist. Beim Stehen scheidet sich dann Trichlorid in derben undurchsichtigen, an der Luft rasch verwitternden Krystallen ab, durch Verdunstenlassen der Lösung kann eine neue Quantität gewonnen werden. Zur Reinigung löst man einige Male in heissem Benzol und lässt auskrystallisiren.

Das Trichlorketon krystallisirt in charakteristischen, grossen, wasserhellen flachen monoklinen Prismen, welche in Glanz und Spaltbarkeit an Marienglas erinnern; es schmilzt bei 120—121°, in Benzol löst es sich leicht, schwerer in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

Auch aus dem Dichlor- α -naphthol lässt sich diese Verbindung leicht erhalten, man löst in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet Chlor ein, bis dasselbe eben vorwaltet. Beim Verdunsten der Essigsäure bleibt das Trichlorid dann ziemlich rein zurück.

I. 0.1789 g lieferten 0.3203 Kohlensäure und 0.0286 g Wasser.

II. 0.1288 g gaben 0.2237 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.48	48.82	—	pCt.
H	2.03	1.78	—	«
Cl	43.03	—	42.97	«

In sehr charakteristischer Weise reagirt das Trichlorketon mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. Während es mit Eisessig oder absolutem Alkohol nur sehr langsam eine Veränderung erleidet, wird es beim Kochen, sobald etwas Wasser zugesetzt wird, rasch zersetzt, es tritt freie Salzsäure auf und die Lösung enthält Monochlor- α -naphtochinon, welches beim Erkalten in langen feinen Nadeln auskrystallisirt.

Das Monochlor- α -naphtochinon, C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup & CO-CCl \\ & || \\ \diagdown & CO-CH \end{matrix}$, welches

auch, wie schon oben erwähnt wurde, durch Oxydation des Dichlor- α -naphthols erhalten werden kann, ist bis jetzt nur wenig bekannt.

Es wurde zuerst im hiesigen chemischen Institut als Nebenproduct bei der Darstellung von Dichlor- α -naphtochinon nach der Methode von Graebe gewonnen¹⁾ und ist das auf diese Weise dargestellte Präparat identisch mit dem nach obigen Methoden gewonnenen.

Das Monochlor- α -naphtochinon krystallisirt aus Alkohol oder verdünntem Eisessig in langen, glänzenden, gelben Nadeln, welche bei

¹⁾ Diese Berichte XV, 485. Damals wurde der Schmelzpunkt 109—111° gefunden, der sich aber bei weiterem Umkrystallisiren auf 116—117° erhöht.

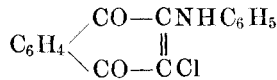
117–118° schmelzen; in Aether ist es schwer, in Benzol leicht löslich.

I. 0.1625 g lieferten 0.3762 g Kohlensäure und 0.0362 g Wasser.

II. 0.1508 g gaben 0.1097 g Chlorsilber.

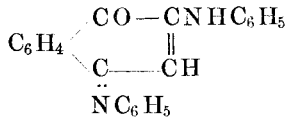
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	62.34	62.53	—	pCt.
H	2.59	2.47	—	»
Cl	18.43	—	17.99	»

In essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, geht es in das Dichlor- α -naphthochinon über; Alkali verwandelt es langsam unter theilweiser Verharzung in Chloroxynaphthochinon; mit Anilin liefert es das Chloranilido- α -naphthochinon,



welches auch aus dem Dichlornaphthochinon entsteht.

Charakteristisch für das Trichlorketon ist auch das Verhalten gegen Anilin, es entsteht Anilidonaphthochinonanilid,



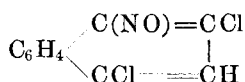
welches sehr leicht an seinen Eigenschaften und an seinen charakteristischen Salzen erkannt werden kann¹⁾.

Von Reduktionsmitteln wird das Trichlorketon zu Dichlor- α -naphthol reducirt; glatt reagiren in dieser Bezeichnung Zinnchlorür und schwefligsaures Salz, auch Phenylhydrazin wirkt reducirend ein, doch entstehen hier stets Nebenproducte. Aus Jodkalium wird in alkoholischer Lösung Jod frei gemacht, wobei wenig charakteristische Verbindungen entstehen; mit *o*-Toluyldiamin war kein Azin zu erhalten, es trat Bildung harziger rother Substanzen ein.

Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin werden Oxime erhalten, doch verläuft die Reaction nicht einfach, da drei verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, von denen zwei in kohlensaurem Natron unlöslich sind. Wir erwarteten, dass die eine derselben das Anhydrid eines Dioxims sei, wodurch der sichere Beweis erbracht worden wäre, dass auch in dem Trichlorketon CO und CCl₂ unter gewissen Bedingungen sich in der Orthostellung befinden. Die ausgeführten Analysen der schwer zu reinigenden und leicht verharzenden Verbindungen zeigten aber, dass

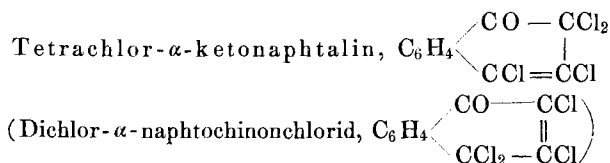
¹⁾ Th. Zincke, diese Berichte XV, 481.

nur 1 Atm. Stickstoff in derselben enthalten war und muss dieselbe also eine andere Constitution besitzen, sie ist vielleicht eine wirkliche Nitrosoverbindung, entsprechend der Formel:



Das in kohlensaurem Natron lösliche Reactionsproduct gleicht in Aussehen und Verhalten ganz einem Monoxim, der Analyse zufolge enthält es noch 1 Atm. Chlor und würde also durch Austausch von Cl_2 gegen $\text{N} \cdot \text{OH}$ entstanden sein, wofür auch die Stickstoffbestimmung spricht; in reinem Zustande haben wir die Verbindung aber keinesfalls in Händen gehabt; der Schmelzpunkt lag bei $146-149^\circ$ und bei 170° fand heftiges Aufschäumen statt¹⁾.

Die dritte Verbindung ist schwer löslich und durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht zu reinigen, sie schmilzt bei 205° , entsteht aber stets in geringer Menge und bildet sich vielleicht aus vorher entstehendem Monochlornaphtochinon.



Wie schon erwähnt worden ist, haben wir diese Verbindung in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, welchen möglicherweise eine verschiedene Constitution — entsprechend den obigen Formeln — zukommt. Wir haben aber eine durchgreifende Verschiedenheit bis jetzt nicht constatiren können, lassen daher die Frage nach der Constitution unerörtert, unterscheiden die Verbindungen einstweilen als α - und β -Modification und betrachten sie als Formen derselben chemischen Substanz, für welche es unentschieden bleiben muss, ob sie gechlortes α - oder β -Naphtochinonchlorid ist.

Beide Modificationen entstehen neben einander, wenn das Trichlor- α -naphtol mit Chlor behandelt wird; man vertheilt dasselbe in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet ohne zu kühlen Chlor ein, bis die Flüssigkeit danach riecht. Beim Stehen krystallisirt ein grosser Theil der α -Modification in kleinen durchsichtigen Krystallen aus; dieselben gleichen den bekannten Kalkspathrhomboëdern,

¹⁾ Zu ähnlichen Verbindungen kommt man von den Nitrosonaphtolen ausgehend und werden dieselben jetzt von Hrn. Schmunck genauer untersucht; auch hier entstehen durch Lösung einer doppelten Bindung leicht Additionsproducte.

zeigen aber meistens einzelne durch Flächen abgestumpfte Ecken; aus der essigsäuren Lösung herausgenommen, werden sie bald gelblich und behalten diese Farbe auch nach dem Umkristallisiren aus Aether bei; sie schmelzen bei 104—105° und sind in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure ziemlich leicht löslich.

I. 0.2286 g lieferten 0.3583 g Kohlensäure und 0.0283 g Wasser.

II. 0.1316 g gaben 0.2651 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	42.55	42.78	—	»
H	1.42	1.37	—	»
Cl	50.34	—	49.83	»

Die chlorhaltige Mutterlauge enthält neben der β -Modification noch beträchtliche Mengen α -Verbindung; sie hinterlässt beim Verdunsten eine gelblich gefärbte Krystallmasse, welche beim Umkristallisiren aus Alkohol oder Eisessig anscheinend einheitliche Krystalle von 93 bis 94° Schmelzpunkt liefert. Durch Auflösen in Aether und Verdunstenlassen kann die Trennung bewirkt werden; beide Modificationen krystallisiren dann neben einander und können durch Auslesen leicht getrennt werden, da die β -Verbindung eine andere Krystallform besitzt und ausserdem am Licht rasch amethystfarbig wird.

Die β -Modification krystallisirt aus Aether in glänzenden farblosen durchsichtigen Krystallen von rhombischem Habitus — Combinationen von Prismen und Pyramiden, den Topaskrystallen nicht unähnlich, wahrscheinlich gehört sie aber dem monoklinen System an, gegen Licht ist die β -Modification sehr empfindlich, auch bei zerstreutem Licht tritt nach kurzer Zeit eine Amethystfärbung ein, welche sehr charakteristisch ist.

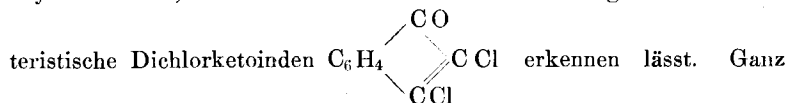
I. 0.2086 g lieferten 0.3268 g Kohlensäure und 0.0258 g Wasser.

II. 0.1205 g gaben 0.2425 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	42.52	42.24	—	»
H	1.42	1.37	—	»
Cl	50.34	—	49.73	»

Die β -Modification kann auch aus dem Pentachlorid durch Abspaltung von Salzsäure erhalten werden, man erreicht dieses durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit verdünntem Alkali, wobei aber ein Ueberschuss vermieden werden muss; Bildung der niedrig schmelzenden Modification findet hierbei nicht statt und eignet sich diese Methode recht gut zur Darstellung grösserer Mengen. Aus der α -Form lässt sie sich durch Kochen der alkoholischen Lösung darstellen, gleichzeitig entsteht Dichlor- α -naphthochinon, auch ist die Umwandlung keine vollständige.

In ihrem allgemeinen Verhalten gleichen sich oide Modificationen durchaus. Mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure gekocht, gehen beide Modificationen glatt in Dichlor- α -naphthochinon über, mit verdünntem alkoholischen Kali erwärmt geben sie, wenn auch nicht ganz glatt, Chloroxynaphthochinon, mit concentrirter Kalilauge (30 pCt.) und einigen Tropfen Alkohol behandelt gehen beide fast farblos in Lösung unter Bildung der oben erwähnten Dichlorindenoxycarbonsäure, welche sich leicht durch Ueberführung in das charakteristische Dichlorketoiden C_6H_4



erkennen lässt. Ganz anders ist das Verhalten beim Behandeln der warmen Lösung in absolutem Alkohol mit concentrirter Kalilauge; setzt man dieselbe tropfenweise zu, so färbt sich die Lösung gelbroth, während Chloralkalium ausgeschieden wird, bei weiterem vorsichtigen Zusatz von Alkali geht die Farbe in bräunlichgelb über, die Flüssigkeit bleibt jetzt beim Verdünnen mit etwas Wasser klar, trübt sich aber nach Zusatz von Säuren milchig und scheidet allmählig orangefarbene Nadelchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden. Man erhält so lange feurig orangerothe, glänzende Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen.

Die Natur dieser Verbindung, welche auch aus dem Pentachlorketon dargestellt werden kann, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden; den Analysen zufolge scheint der Aethyläther eines Chloroxynaphthochinons vorzuliegen.

I. 0.1996 g gaben 0.4430 g Kohlensäure und 0.0664 g Wasser.

II. 0.1615 g gaben 0.1043 g Chlorsilber.

III. 0.1201 g gaben 0.0771 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	60.87	60.53	—	—	
H	3.8	3.7	—	—	»
Cl	15.01	—	15.97	15.88	»

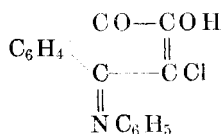
Der Chlorgehalt ist allerdings zu hoch gefunden, doch könnte leicht noch etwas einer chlorreichen Substanz (Dichlor- α -naphthochinon?) vorhanden gewesen sein.

Ist unsere Vermuthung die richtige, so würde die Verbindung durch die Formel C_6H_4

$$\begin{array}{l} \diagup CO-CO \\ \diagdown C \\ \diagdown C=C=CCl \\ \diagup OC_2H_5 \end{array}$$

wäre der Aethyläther des zur Zeit noch unbekanntes Chloroxy-

β -naphthochinons¹⁾. In alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht, liefert sie das zuerst aus Mono- und Dichlor- β -naphthochinon dargestellte β - β -Chloroxynaphthochinonanilid,



von Alkali wird sie langsam mit braunrother Farbe gelöst, die Lösung enthält das gewöhnliche Chloroxynaphthochinon.

Es sind dann noch correspondirende Versuche mit anderen Alkoholen gemacht, um die homologen Aether darzustellen und so den Beweis für die ausgesprochene Ansicht beizubringen. Die Bedingungen sind hier aber sehr schwer zu treffen und wurden meistens harzige rothe Massen erhalten, welche stets Chloroxynaphthochinon enthielten; nur mit Propylalkohol verlief die Reaction besser, es entstand eine gelbrothe krystallinische Verbindung, welche gegen 190° schmolz und mit Anilin reines β - β -Chloroxynaphthochinon lieferte.

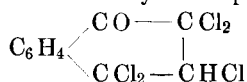
Von den oben genannten Reductionsmitteln wird das Tetrachlorketon in Trichlor- α -naphthol übergeführt; auch Phenylhydrazin wirkt in gleicher Weise. Aus Jodkalium wird Jod frei gemacht, wobei neben amorphen unlöslichen Verbindungen Dichlorhydronaphthochinon zu entstehen scheint, wenigstens konnte durch Oxydation ein bei 184° schmelzendes Produkt erhalten werden, welches das bekannte Chloranilidonaphthochinon lieferte.

Salzsaures Hydroxylamin führt die Bildung von stickstoffhaltigen Verbindungen herbei, aber auch hier entstehen verschiedene Verbindungen neben einander, deren Trennung und Reindarstellung bis jetzt nicht gelungen ist und deren Untersuchung wir auf später verschieben müssen.

Mit Anilin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, entsteht Chloranilidonaphthochinonanilid, welches auch aus dem Pentachlorid sich bildet und bei diesem beschrieben werden wird.

¹⁾ Der Aethyläther des gewöhnlichen Chloroxynaphthochinons ist gelegentlich einer früheren, aber nicht vollendeten Untersuchung in zwei Formen erhalten worden, welche bei $96-97^{\circ}$ und $149-150^{\circ}$ schmelzen, beide Formen sind bestimmt verschieden von der oben beschriebenen Verbindung; mit Anilin geben beide Chloranilido- α -naphthochinon.

Pentachlorketohydronaphtalin,



Von den verschiedenen hier beschriebenen Ketoderivaten ist dieses das am leichtesten zugängliche¹⁾. Man erhält es, wenn eine 10procentige essigsaure Lösung von α -Naphtol unter Abkühlen mit Chlor gesättigt wird und dann einige Zeit stehen bleibt. Die Abscheidung des Pentachlorids beginnt bald; ist sie beendet, so saugt man ab und reinigt durch Umkrystallisiren mit Benzol.

In die essigsaure Mutterlauge leitet man, falls freies Chlor nicht mehr vorhanden ist, von neuem Chlor ein, lässt wieder stehen und fällt schliesslich mit Wasser aus; die in dieser Ausscheidung stets vorhandenen harzigen Beimengungen werden durch Waschen mit Aether entfernt und dann wie oben umkrystallisirt.

Aus 10 Theilen gewöhnlichen α -Naphtols, wie es in der Grossindustrie dargestellt wird, erhält man 15—16 Theile Pentachlorid.

Das Pentachlorketohydronaphtalin krystallisirt aus heissem Benzol, worin es leicht löslich ist, in klaren, farblosen, fast rechtwinkligen monoklinen Tafeln, welche sich beim Liegen am Licht nicht färben, es schmilzt bei 156—157°.

In Aether ist es kaum löslich, in Alkohol löst es sich schwierig, etwas leichter in heissem Eisessig, aus welchen es in Tafeln oder dicken harten Krystallen anschießt.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt färbt es sich etwas und gegen 200—220° beginnt Entwicklung von Chlorwasserstoff; die eintretende Zersetzung ist aber keine glatte; als eine grössere Menge im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 220—230° erhitzt wurde, blieb ein Theil des Pentachlorids unverändert, gleichzeitig war ein harziger, intensiv rother Körper entstanden, während Tetrachlorid nicht nachgewiesen werden konnte.

Im Uebrigen geht das Pentachlorid leicht in Tetrachlorketonaphtalin über und giebt demnach unter dem Einfluss verschiedener Substanzen dieselben Producte wie die beiden Tetrachlorketone.

Von Zinnchlorür wird es zunächst in Trichlorketon übergeführt, welches durch weitere Reduction sehr leicht das oben beschriebene α - β -Dichlor- α -naphtol²⁾ liefert.

¹⁾ In der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XX, 2058) irrtümlich als Tetrachlorketon beschrieben.

²⁾ Anfangs glaubten wir, dass das aus dem Pentachlorid erhaltene Dichlornaphtol verschieden sei von dem direct erhaltenen, da der Schmelzpunkt desselben bei 100—101° gefunden wurde und die Analyse ausreichende

Von schwefligsaurem Alkali wird es in essigsaurer Lösung glatt zu Trichlor- α -naphthol reducirt und ganz in derselben Weise wirkt Phenylhydrazin; im letzten Falle entstehen jedoch in geringer Menge roth gefärbte Nebenprodukte. Auch Jodkalium verwandelt in alkoholischer Lösung das Pentachlorid in Trichlor- α -naphthol, wobei wie in den obigen Reactionen zunächst Tetrachlorketon entsteht, welches durch die frei gewordene Jodwasserstoffsäure reducirt wird.

Auch bei andauerndem Kochen mit Alkohol findet, wenn auch nur in geringem Maasse, Bildung von Tetrachlorketon statt, ein Theil desselben geht dann weiter in Dichlor- α -naphtochinon über. Fast quantitativ kann das Pentachlorid in das letztere übergeführt werden, wenn es mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in geschlossenem Rohr auf 120—130° erhitzt wird.

Gegen Alkali verhält sich das Pentachlorid genau wie das Tetrachlorketon¹⁾; je nach der Art der Einwirkung sind auch hier die entstehenden Producte durchaus verschieden.

Wird das Pentachlorid mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge erwärmt, so entsteht als Hauptproduct Chloroxynaphtochinon, welches auf diesem Wege leicht erhalten werden kann; wird es dagegen in absolut alkoholischer Lösung vorsichtig mit concentrirter Kalilauge behandelt, so entsteht die orangefarbene beim Tetrachlorketon bereits beschriebene Verbindung, doch sind die Bedingungen der Umwandlung hier noch schwerer zu treffen als bei den Tetrachlorketonen.

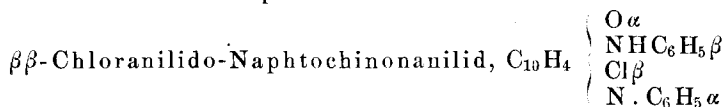
Wendet man endlich concentrirte Kalilauge (30 pCt.) unter Zusatz von etwas Alkohol an, so kann man das Pentachlorid fast farblos in Lösung bringen und auf diese Weise zum grössten Theil in Dichloroxyindencarbonsäure überführen²⁾; die Reindarstellung der Säure und des Methyläthers, sowie die Oxydation zu Dichlorindenketon lassen über den Verlauf dieser Reaction keinen Zweifel.

Zahlen gab (Gefunden: C=56.24, H=2.66, Cl.=33.03. Berechnet: C=56.34, H=2.82, Cl=33.33). Später stellte sich heraus, dass eine kleine Verunreinigung des angewandten Pentachlorids (Schmelzpunkt 152—153°) die Ursache des niedrigen Schmelzpunkts war: reines Pentachlorid liefert in heisser essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür behandelt sofort reines α - β -Dichlor- α -naphthol.

¹⁾ Das Pentachlorid geht jedenfalls bei allen diesen Reactionen zunächst in Tetrachlorketon über, welches sich rasch weiter verwandelt, aber doch unter gewissen Bedingungen in der β -Form erhalten werden kann, wie dieses schon hervorgehoben wurde.

²⁾ Diese Berichte XX, 2058.

Mit Anilin entsteht aus dem Pentachlorid das unten beschriebene $\beta\beta$ -Chloranilido-Naphtochinonanilid, während salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung nicht einwirkt, es bildet sich nur etwas Dichlor- α -Naphtochinon.



Man löst das Pentachlorketon in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure, lässt es etwas erkalten und setzt überschüssiges Anilin zu; beim Stehen scheidet sich das Anilid in dunkelrothen Krystallkrusten ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es gereinigt. Tiefrothe, stark glänzende Nadeln, in Alkohol und Eisessig schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°.

- I. 0.3428 g lieferten 25.7 ccm Stickstoff bei 11° und 734 mm Druck.
 II. 0.1363 g gaben 0.0512 g Chlorsilber.

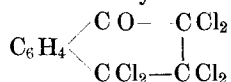
	Berechnet	Gefunden
N	7.81	8.63 pCt.
Cl	9.91	9.29 »

Die Verbindung ist natürlich das Chlorderivat des aus β -Naphtochinon entstehenden Anilidonaphtochinonanilids, welches durch seine basischen Eigenschaften ausgezeichnet ist; dieselben sind auch hier noch vorhanden, die Salze sind blau-schwarz gefärbt, werden aber leicht durch Alkohol oder Wasser zersetzt. Ein Platindoppelsalz $(C_{22}H_{15}ClN_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ erhält man leicht in kleinen, schwarz-violetten, metallisch glänzenden Blättchen, wenn die alkoholische Lösung des Anilids mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt wird (0.399 gaben 0.068 g Platin = 17.04 pCt. Berechnet 17.25 pCt.).

Sehr leicht kann aus dem beschriebenen Anilid ein Anilinrest eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt werden, es genügt ein kurzes Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure, die entstehende

Verbindung ist das Chloranilidonaphtochinon, $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \alpha \alpha \\ Cl \beta \\ NH C_6 H_5 \beta \end{array} \right.$
 und lässt dieser Uebergang keinen Zweifel bezüglich der Constitution des Dianilids.

Hexachlorketohydronaphtalin,



Diese Verbindung ist bis jetzt nur aus den beiden Tetrachlorketonen durch Addition von Chlor erhalten worden. Man erhitzt 1 Theil Tetrachlorid mit 1 Theil Braunstein und 5 Theilen concen-

trirter Salzsäure 6 bis 8 Stunden auf 140—150° und reinigt das Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Hexachlorketon krystallisirt aus Eisessig, wenn die Abscheidung langsam stattfindet, in dicken harten, anscheinend monoklinen Krystallen, bei rascherer Abscheidung entstehen meistens lange, gestreifte Nadeln, welche sich aber später in derbe Krystalle verwandeln. In Aether ist es schwer, in Benzol leicht löslich; auch in heissem Alkohol löst es sich leicht; es schmilzt bei 130°; bei stärkerem Erhitzen findet Abspaltung von Chlor statt.

I. 0.2499 g gaben 0.3026 g Kohlensäure und 0.0254 g Wasser.

II. 0.2009 g gaben mit Kalk geglüht 0.4873 g Chlorsilber¹⁾.

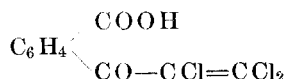
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	33.99	34.15	—	pCt.
H	1.13	1.13	—	»
Cl	60.34	—	60.00	»

Das Hexachlorid ist merkwürdigerweise ziemlich beständig; es macht aus Jodkalium nur langsam Jod frei; mit Anilin reagirt es nicht; von reducirenden Mitteln wird es in Trichlor- α -naphтол verwandelt.

Interessant ist sein Verhalten in alkoholischer Lösung gegen Alkali; es entsteht hier kein Hydroindenderivat, sondern es findet Spaltung der Kette unter Bildung einer Säure statt, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_5Cl_3O_3$ besitzt, so dass also die eintretende Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann. Die Säure muss eine Ketonsäure sein und lässt sich kaum anders als durch die Formel:



ausdrücken, welche ohne Weiteres den Vorgang bei der Bildung verstehen lässt. Sie ist, wie vergleichende Versuche gezeigt haben, in der That identisch mit der Säure, welche aus dem Tetrachlor-

diketon $C_6H_4 \begin{cases} \nearrow CO-CCl_2 \\ \searrow CO-CCl_2 \end{cases}$ in derselben Weise dargestellt wird²⁾.

¹⁾ Nach der Methode von Carius wurde bei dieser Verbindung stets zu wenig Chlor gefunden.

²⁾ Diese Berichte XXI, 495; die dort gegebenen Formeln sind in Folge von Druckfehlern falsch.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in farblosen, schiefwinkligen Rhomboëdern oder auch in aneinandergereihten rhombischen Blättern, welche bei 127—128° schmelzen; sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäure verliert und in eine einfach gechlorte Säure übergeht, welche wahrscheinlich eine substituirte Hydroindencarbonsäure ist¹⁾.

Nachschrift. Im letzten mir während der Correctur zugegangenen Heft der Berichte theilt Cleve Versuche über die Einwirkung von Chlor auf α - und β -Naphthol mit. Cleve, dem augenscheinlich meine erste Notiz über diesen Gegenstand entgangen ist, hat keines der oben erwähnten Ketoderivate beobachtet, sondern nur Dichlor- α -naphthol erhalten. Ein Monochlor- α -naphthol hat auch er in reinem Zustande nicht gewinnen können und halte ich es nicht für unmöglich, dass das unreine Product von Cleve ein Gemisch von Dichlorderivat mit unverändertem α -Naphthol gewesen ist.

Das β -Naphthol, aus welchem Cleve nur ein Monochlorderivat erhalten hat, liefert ebenfalls leicht Additionsproducte, doch ist der Verlauf der Reaction ein anderer. Durch das Monochlorproduct hindurch entsteht rasch ein Dichlorketon, welches leicht Cl_2 aufnimmt

und C_6H_4 $\begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CHCl} \text{---} \text{CHCl} \end{cases}$ liefert; aus diesem kann Salzsäure abgespalten werden unter Bildung von Trichlorketon, welches dann

ohne Schwierigkeit in Pentachlorketon, C_6H_4 $\begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl}_2 \text{---} \text{CHCl} \end{cases}$ oder

C_6H_4 $\begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CHCl} \text{---} \text{CCl}_2 \end{cases}$ übergeführt werden kann.

Th. Zincke.

¹⁾ Ich untersuche diese Säure jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. Cooksey und werden wir bald das Nähere darüber mittheilen.