

keine der betreffenden Substanzen Neigung zeigt, in die andere Modification überzugehen, so kann hier nicht gut von einer labilen oder Pseudoform die Rede sein.

Trotzdem scheint uns die von Hantzsch gegebene Erklärung der Constitution von Loewy's Substanz vorläufig die annehmbarste zu sein. Nur müssen in diesem Fall beide desmotrope Modificationen stabil sein. Die Existenz des farblosen Tetroxybenzols liefert aber ein neues Argument für die Richtigkeit der Behauptung, dass alle wahren Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe als solche farblos sind, und dass in gefärbten Verbindungen dieser Art die Existenz von Ketogruppen angenommen werden muss.

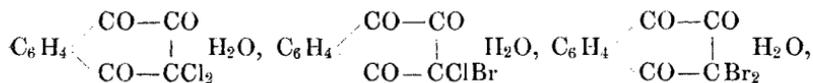
Basel. Universitätslaboratorium.

#### 441. Th. Zincke und C. Gerland: Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf Chlor- und Bromoxynaphtochinon: Ueberführung derselben in Hydrinden- und Indenderivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Eingegangen am 25. Juli.]

Im Anschluss an unsere Versuche über die Einwirkung von Brom auf Bromamido- $\alpha$ -naphtochinon<sup>1)</sup> haben wir auch die Einwirkung von Chlor und Brom auf Chloroxy- resp. Bromoxynaphtochinon untersucht und die dabei erhaltenen drei Triketoderivate



bereits beschrieben; erwähnt wurde auch, dass dieselben als Keto-hydrate, die Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  enthaltend, anzusehen sein und dass sie bemerkenswerthe Verschiedenheiten bezüglich der Beständigkeit zeigen. Aus dem Dichlortriketon lässt sich bei etwa 100°, ohne dass bedeutende Zersetzung eintritt, sämtliches Wasser austreiben<sup>2)</sup>, bei

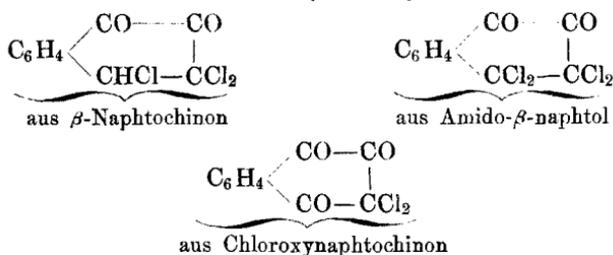
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3216.

<sup>2)</sup> Bei einem quantitativen Versuch wurden 7.32 pCt. Wasser gefunden, während sich 6.90 pCt. berechnen, das Wasser zeigte schwach saure Reaction. Bei dem Chlorobromid betrug der Verlust 8.76 pCt., während sich für 1 Mol. Wasser 5.89 pCt. berechnen.

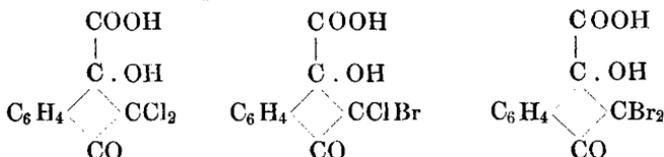
dem correspondirenden Chlorbrom- und Dibromderivat tritt dagegen stets in erheblicher Menge unterbromige Säure auf und eine Wasserbestimmung ist hier nur schwer ausführbar.

Wir haben die Umwandlungen dieser Triketoderivate jetzt genauer untersucht und gleichzeitig die Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf die genannten Oxynaphtochinone studirt, da die Hydrate jener Triketone als Additionsproducte der Halogenoxynaphtochinone mit Halogenoxyl erscheinen.<sup>1)</sup>

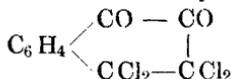
Die Triketoderivate schliessen sich in ihrem allgemeinen Verhalten an die Ketoderivate an, welche der Eine von uns aus  $\beta$ -Naphtochinon und aus Amido- $\beta$ -naphtol erhalten hat, sie leiten sich wie diese von einem Hydronaphtalin ab:



Durch Aufnahme der Elemente des Wassers gehen die Triketone in Carbonsäuren eines Ketoxyhydroindens über, welche den folgenden Formeln entsprechen:



Die Säure aus dem Dichlortriketon hat sich bei genauer Vergleichung als identisch mit derjenigen Säure erwiesen, welche Zincke<sup>2)</sup> aus dem Tetrachlordiketohydronaphtalin



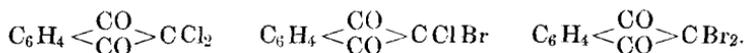
<sup>1)</sup> Auch die Ueberführung der Triketoderivate in Tetraketohydronaphtalin ist versucht worden, wie ich hier in Rücksicht auf die Mittheilung von Kehrman (S. 1777) beiläufig bemerke, bis jetzt aber ohne Erfolg. Vom Nitro- $\beta$ -naphtochinon und Amidoxy- $\alpha$ -naphtochinon ausgehend, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Lotten zu gleichem Zwecke Versuche angestellt, welche aber noch nicht abgeschlossen sind.

Th. Zincke.

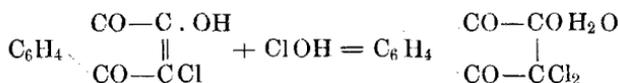
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 491.

dargestellt und vor Kurzem beschrieben hat; die Constitution dieser letzteren kann daher nicht mehr zweifelhaft sein<sup>1)</sup>.

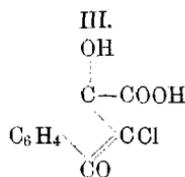
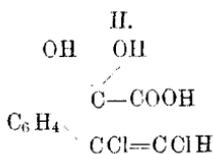
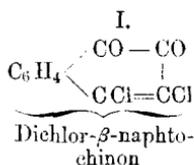
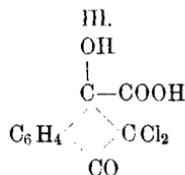
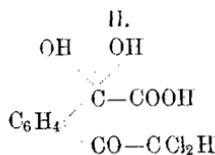
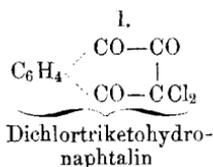
Werden die erwähnten Oxyketocarbonsäuren der Oxydation unterworfen, so gehen sie glatt in die folgenden Diketohydroindene über:



Viel einfacher und leichter gelangt man zu den erwähnten Oxy-carbonsäuren, sowie zu den drei Diketohydrindenderivaten durch Einwirkung von unterchloriger oder unterbromiger Säure auf Chlor- resp. Bromoxynaphtochinon in einer Lösung von kohlsaurem Natron. Jedenfalls findet hier zunächst Addition statt, wodurch ein Triketoderivat gebildet wird, z. B.:



<sup>1)</sup> Den Uebergang eines sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen (Ueberführung von Hydronaphtalinderivaten in Inden- und Hydrinden-abkömmlinge etc.) denke ich mir unter Zuhilfenahme der Elemente von Wasser in der Weise zu Stande gekommen, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



Bei dem Derivat,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}-\text{C Cl}_2 \\ | \\ \text{CO}-\text{C Cl}_2 \end{array}$ , kann hiernach keine neue Ringbildung

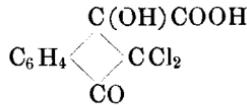
stattfinden, ebensowenig bei dem Keton,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C Cl}_2$ , womit die That-sachen übereinstimmen, während sie bei der isomeren Verbindung



möglich erscheint, hier ist die Bildung eines 4gliedrigen Ringes denkbar.

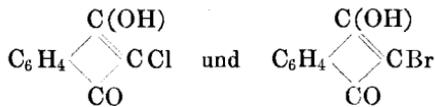
Th. Zincke.

Dieses Triketoderivat geht dann unter dem Einfluss des Alkali-carbonats in die Oxysäure, im obigen Fall also in



über, welche ihrerseits durch die überschüssige unterchlorige Säure zu dem Diketon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$  oxydirt wird.

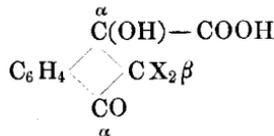
Aus den Dibrom- und den Chlorbromhydrindenderivaten — sowohl aus den Oxysäuren als auch aus den Diketonen — lassen sich ohne Schwierigkeit dann die Indenderivate:



darstellen, welche somit ebenfalls leicht zugänglich geworden sind.

Endlich können die Dihalogendiketone in Halogenderivate der Acetophenon-*o*-carbonsäure übergeführt werden, worüber wir in der folgenden Mittheilung berichten wollen.

I. *Derivate der Ketoxyhydrinden säure*<sup>1)</sup>:



Die Darstellung der Halogenderivate dieser Säure aus dem Chlor- und Bromoxynaphtochinon geschieht in folgender Weise: Man löst die Oxychinone in überschüssiger etwa 10 procentiger Sodalösung und leitet langsam Chlor ein oder tröpfelt vorsichtig Brom hinzu bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist und sich zu trüben beginnt. Durch schwaches Ansäuern werden jetzt Verunreinigungen ausgefällt, nach deren Abfiltriren mit viel Salzsäure versetzt und ruhig stehen gelassen wird. Die Dibrom- und die Chlorbromoxysäure scheiden sich rasch ab, die Dichloroxysäure braucht längere Zeit; zur Reinigung krystallisirt man aus heisser verdünnter Salzsäure um.

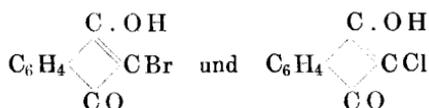
Zur Darstellung aus den Triketonen werden dieselben in verdünntem kohlen-saurem Natron gelöst, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, die Lösung sofort angesäuert und die abgeschiedenen Säuren aus heisser Salzsäure umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Wir setzen der Kürze halber diese Bezeichnung an Stelle von Hydrindencarbonsäure.

Die bei der Darstellung der Oxysäuren erhaltenen Flüssigkeiten kann man mit Aether ausschütteln, zweckmässiger verarbeitet man sie durch Erwärmen mit Chromsäure auf die Diketone.

Die drei Halogenoxysäuren zeigen in Form und Verhalten grosse Aehnlichkeit; die Dichloroxysäure ist die beständigste, die Dibromoxysäure die unbeständigste; alle enthalten 1 Mol. Wasser und schmelzen bei denselben Bedingungen unter starker Blasenbildung, welche durch Entweichen von Wasserdämpfen herrührt, bei derselben Temperatur; die Höhe des Schmelzpunktes hängt aber von der Art des Erhitzens und der Grösse der Krystalle ab.

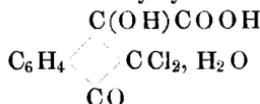
In dem Verhalten gegen Alkali weicht die Dichlordiketoxyhydrindensäure von den entsprechenden beiden anderen Säuren ab; sie löst sich farblos und ohne dass Zersetzung eintritt in kalter verdünnter Natronlauge; erst beim Erwärmen macht sich eine solche durch Gelbfärbung bemerkbar. Die Dibrom- und die Chlorbromketoxyoxysäure gehen dagegen mit braunrother Farbe in Lösung, wobei Abspaltung von Kohlensäure und Halogenwasserstoff stattfindet; beim Ansäuern der Säuren scheiden sich die Verbindungen:



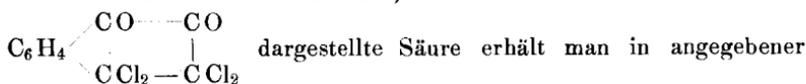
ab. In derselben Weise verläuft die Zersetzung der Dichloroxysäure in warmer alkalischer Lösung; die Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure lässt sich leicht erkennen, das entstandene Indenderivat aber nur schwierig darstellen.

Bei der Oxydation gehen die Oxysäuren, wie schon erwähnt wurde, in die Diketone  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CX}_2$  über.

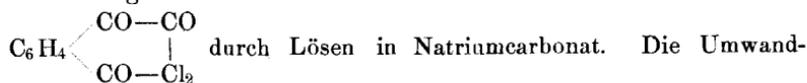
$\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -Ketoxyhydrindensäure,



Diese zuerst von Zincke<sup>1)</sup> aus dem Tetrachlordiketon



Weise aus dem Chloroxynaphtochinon durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder auch aus dem Dichlortriketon,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 497.

lung des letzteren kann auch durch Kochen mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, erreicht werden. Die Zersetzung geht rasch vor sich, sie ist beendet, sobald die Lösung aus Jodkalium kein Jod mehr frei macht.

Aus heisser Salzsäure krystallisirt die Säure in langen, einseitigen, fast rechtwinkligen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 127—128° liegt; aus Aether-Benzin wurden charakteristische, glänzende monokline Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt meist zu 131—132°, bei raschem Erhitzen aber auch höher gefunden wurde.

Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Cl	25.44	25.41	25.52 pCt.

I. Aus Triketon,

II. Aus Chloroxynaphtochinon dargestellt.

Durch vorsichtiges Erhitzen kann das in der Säure vorhandene Wasser ausgetrieben und so die wasserfreie Säure erhalten werden (bei 120—130° fand ein Verlust von 6.50 pCt. statt, während sich 6.45 pCt. berechnen). Dieselbe lässt sich aus Aether-Benzin krystallisiren, nimmt dabei aber Benzin auf und schmilzt zunächst bei 70°, dann bei 135—136°; sie geht leicht durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat zurück.

Gegen Alkalien und gegen Baryt ist die Säure in der Kälte durchaus beständig; in der Wärme findet aber bald Einwirkung statt, die Flüssigkeit färbt sich gelb und enthält jetzt Chlormetall und Carbonat. Beim Ansäuern entsteht ein Niederschlag, aus welchem



sich nur schwierig die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4$   abscheiden lässt;

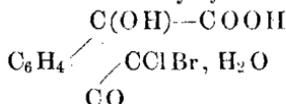


durch Ueberführung in das Anilinderivat wurde dieselbe nachgewiesen.

Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 180° tritt Zersetzung ein, dieselbe führt zu hochschmelzenden, wahrscheinlich durch Polymerisation des obigen Monochlorids entstandenen Verbindungen.

Der Methyläther der Säure bildete grosse, wasserhelle monokline Krystalle, welche bei 121—122° schmolzen. Mit Acetylchlorid erwärmt, lieferte er die in kleinen glänzenden Blättern krystallisirende Acetverbindung von 125° Schmelzpunkt.

Die Analyse derselben ergab 22.42 pCt. Chlor, während sich 22.40 pCt. berechnen.

$\beta$ -Bromchlor- $\alpha$ -Ketoxyhydrindensäure,

Zur Darstellung dieser Säure kann man natürlich sowohl das Chloroxy- als auch das Bromoxynaphtochinon benutzen; aus

dem Chlorbromtriketone  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO-CO} \\ | \\ \text{CO-CClBr} \end{array}$  lässt sie sich durch

Lösen in kohlenurem Natron, nicht aber durch Kochen mit Wasser erhalten, da hierbei, wie schon früher erwähnt wurde, Zersetzung in Chloroxynaphtochinon und Chlorbromdiketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{CClBr}$  eintritt; letzteres entsteht aus der zunächst sich bildenden Bromchloroxysäure durch Oxydation, welche durch frei werdende unterbromige Säure bewirkt wird<sup>1)</sup>.

Aus heisser Salzsäure krystallisirt die Bromchlorketoxy-säure in dicken weissen glänzenden, meist zu Krusten vereinigten Nadeln, welche bei 126—127° unter Blasenbildung schmelzen. Aus Aether-Benzin umkrystallisirt, wird die Säure in flächenreichen monoklinen Prismen erhalten, im Habitus den Krystallen der Dichlorketoxy-säure durchaus gleichend und ebenfalls einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigend, wie die aus Salzsäure abgeschiedenen Krystalle.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{BrCl}$	I.	II.
Br	24.73	24.30	24.35 pCt.
Cl	10.97	10.79	10.81 »

Bei I. wurde das Halogensilber als  $\text{Ag}_2\text{ClBr}$  angenommen; bei II. wurde ein Theil desselben in Chlorsilber übergeführt: 0.1765 g gaben 0.1538 g Chlorsilber; berechnet 0.1528 g.

Durch vorsichtiges Erhitzen, anfangs auf 110—115°, später auf 130°, kann 1 Mol. Wasser ausgetrieben werden.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$\text{H}_2\text{O}$	5.56	5.58	5.63 pCt.

- I. Durch den Gewichtsverlust bestimmt,
- II. Durch Auffangen im Chlorcalciumrohr.

Die Krystalle der Säure behalten unter diesen Verhältnissen ihre Form, werden aber undurchsichtig und weiss; sie schmolzen bei 176—177°, doch ging der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin bis auf 190° hinauf. Durch Umkrystallisiren aus heisser

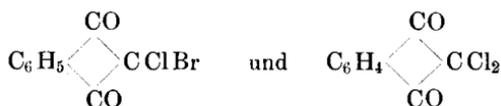
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3230.

verdünnter Salzsäure wird wieder die wasserhaltige bei 130—131° schmelzende Säure erhalten. Die Aufnahme von Benzin beim Umkrystallisiren der wasserfreien Säure wurde nicht beobachtet.

Die Bromchlorketoxysäure ist weniger beständig wie die Dichlorketoxysäure; sie zersetzt sich durch Kochen mit Wasser und giebt schon in der Kälte beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge Kohlensäure und Bromwasserstoff ab; die braunroth gefärbte Lösung liefert beim Ansäuern das von Zincke und Frölich<sup>1)</sup> ein-

gehend untersuchte Ketoderivat:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{Cl}$ . Dasselbe konnte

leicht rein erhalten und durch Ueberführen in die Anilinverbindung, sowie in die Diketone:



als solches identificirt werden.

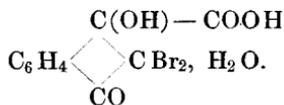
Der Methyläther der Säure schmilzt bei 134—135°, krystallisirt in denselben Formen wie der Aether der Dichlorketoxysäure, doch gelang es nicht, grosse Krystalle zu erhalten.

Die Acetylverbindung des Methyläthers krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen, welche bei 136—137° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	22.13	22.11 pCt.
Cl	9.82	9.82 »

0.1192 g  $\text{Ag}_2\text{ClBr}$  gaben 0.1032 g Chlorsilber, während sich 0.1031 g berechnen.

$\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -Ketoxyhydrindensäure,



Lässt sich mit derselben Leichtigkeit wie die beiden vorhergehenden Säuren durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Bromoxynaphtochinon in kohlensaurem Natron oder durch Lösen des Dibromtriketons  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{CBr}_2 \end{array}$  in kalter verdünnter Soda-

lösung gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1265.

Die Dibromketoxyssäure zeigt dieselben Formen und dasselbe Verhalten wie die Dichlor- und die Chlorbromoxyssäure, ist aber noch leichter zersetzbar.

Die aus heisser Salzsäure angeschossenen Nadeln der Säure schmelzen bei 126—127°, die grossen, monoklinen aus Aether-Benzinlösung erhaltenen Krystalle schmelzen bis zu 137—138° unter Entweichen von Wasserdämpfen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_8O_5Br_2$	I.	II.
Br	43.48	43.50	43.47 pCt.

- I. Aus Bromoxychinon,  
II. Aus Dibromtriketon dargestellt.

Die wasserfreie Säure lässt sich leicht erhalten und zeigt insofern grössere Beständigkeit, als sie sich bei vorsichtigem Verfahren aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lässt, ohne dass Wasser aufgenommen wird; der Schmelzpunkt liegt gegen 170°; auch bei häufigem Umkrystallisiren der Säure aus heissem Benzin-Benzol wird das Wasser ausgetrieben, die Säure enthält aber augenscheinlich Benzol oder Benzin; sie verwittert und zeigt den Schmelzpunkt 165°.

Zur Wasserbestimmung wurde anfangs bei 100—110°, später bei 130° getrocknet und das fortgehende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

	Berechnet	Gefunden	
	für 1 Mol. $H_2O$	I.	II.
	4.89	5.15	5.05

- I. Gewichtsverlust der Trockenröhre.  
II. Zunahme der Chlorcalciumröhre.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure rasch; die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff und scheidet röthlichweisse krystallinische Flocken aus, welche ihrem Gesamtverhalten nach das

schon mehrfach erwähnte Monobromid  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C(OH)} \\ \diagdown \\ \text{CBr} \end{array}$  sind. Rasch

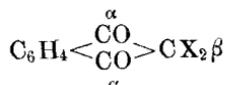
und leicht tritt dieselbe Zersetzung beim Lösen der Säure in kalter verdünnter Natronlauge ein, langsamer beim Lösen in Barytwasser.

Der Methyläther krystallisirt wie die entsprechende Chlorverbindung in grossen wasserhellen monoklinen Prismen; häufig finden sich auch Zwillingbildungen. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

Die Acetylverbindung  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C(O C}_2\text{H}_3\text{O)COOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CBr}_2 \end{array}$  bildet

weisse glänzende Blättchen.

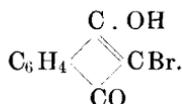
	Berechnet	Gefunden
Br	39.41	39.51 pCt.

II. Halogenderivate des  $\alpha$ -Diketohydrindens:

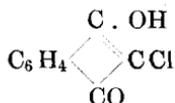
Zur Darstellung dieser Derivate ist es nicht nöthig, die Oxy-säuren rein darzustellen; man lässt in der angegebenen Weise Chlor oder Brom auf die Lösung von Chlor- resp. Bromoxynaphtochinon in kohlensaurem Natron einwirken, bis Farblosigkeit eingetreten ist, säuert dann stark mit Essigsäure an, filtrirt und oxydirt unter Zusatz von etwas Salzsäure in der Wärme mit Chromsäure. Man kann auch, aber ohne besonderen Vortheil mit dem Zuführen von Halogen, eventuell unter Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali, fortfahren, bis sich das Diketon in reichlicher Menge abgeschieden hat; etwa noch vorhandene Oxysäure wird nachträglich durch Chromsäure oxydirt.

Die Reinigung der abgeschiedenen Diketone geschieht durch Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Alkohol; auch ein Gemisch von Essigsäure mit etwas Salpetersäure eignet sich vortrefflich.

Was das allgemeine Verhalten der drei Dihalogendiketone angeht, so zeigt das Dichlorderivat bemerkenswerthe Verschiedenheiten gegenüber den beiden andern Derivaten, namentlich in dem Verhalten gegen Alkali. Das Dibromid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CBr}_2$  giebt, wie wir bereits gezeigt haben<sup>1)</sup>, beim Lösen in Alkali Phtalsäure und Bromoform neben der Monobromverbindung



Ganz ebenso verläuft die Einwirkung von Alkali auf die entsprechende Chlorbromverbindung, nur entsteht hier die Verbindung



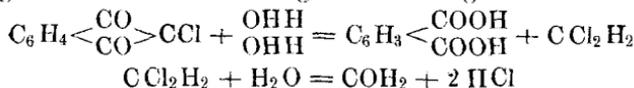
und das Chlorbrommethan  $\text{CHClBr}_2$ ; während sich das Dichlor-

keton  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$  farblos und ohne Bildung einer Spur von

gechlortem Methan in verdünnter Natronlauge auflöst; hierbei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3227.

wird, wie ein quantitativer Versuch gezeigt hat<sup>1)</sup>, sofort alles Chlor abgegeben, die Flüssigkeit enthält Phtalsäure und wirkt stark reducirend auf ammoniakalische Silberlösung. Danach wird man die Einwirkung von Alkali wohl durch folgende Gleichungen ausdrücken dürfen:

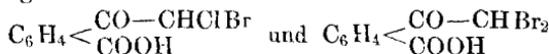


möglich ist indessen auch die Bildung eines Zwischenproductes  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CO}$ , während die Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CHCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ , an welche zunächst gedacht werden konnte, nicht entsteht.

Diese Säure, die Dichloracetophenoncarbonsäure, bildet sich aber leicht und glatt, wenn die Einwirkung von Alkali in alkoholischer Lösung vor sich geht; unter diesen Verhältnissen findet ein Austritt von Salzsäure nicht statt, es spaltet sich vielmehr der fünfgliedrige Ring unter Aufnahme der Elemente von Wasser.



Das Chlorbrom- und Dibromdiketon reagiren mit alkoholischem Kali nicht glatt; es findet ebenfalls Bildung von Halogenmethan und Halogenoxyketon statt, doch scheinen sich in geringer Menge auch die Säuren



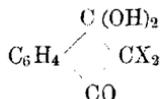
zu bilden; isoliren konnten wir dieselben nicht.

Auch kohlenensaures Natron wirkt auf die alkoholische Lösung der genannten drei Diketonderivate ein; das Chlorbrom- und Dibromketon geben dabei keine bemerkenswerthe Menge von Halogenmethan und dürfte wohl Bildung der Acetophenoncarbonsäure neben der von Halogenoxyketon stattgefunden haben, doch konnte bis jetzt nur die Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CHCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  aus den Reactionsproducten des Dichlordiketons abgeschieden werden.

Dass bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf die Dihalogendiketone sich möglicherweise eine Acetophenoncarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CHX}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  bildet<sup>2)</sup>, darf aus dem Verhalten dieses Ein-

<sup>1)</sup> Gefunden durch Lösen des Dichlorketons in Alkali und Fällen mit Silberlösung 32.02 statt 33 pCt. Chlor.

<sup>2)</sup> Ein Theil des Diketons könnte indessen auch als

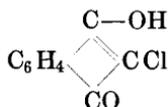


in der Lösung enthalten sein.

wirkungsproductes gegen unterchlorige oder unterbromige Säure geschlossen werden; hierbei bilden sich die charakteristischen Trihalogenderivate:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}-CX_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  und genau in derselben Weise verhält sich die Säure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}-CHCl_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , welche durch Einwirkung der genannten Halogenoxyde (HClO, HBrO) in  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}-CCl_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  resp.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}-CBrCl_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  übergeht (vergl. die folgende Abhandlung).

Dichlor- $\alpha$ -diketohydrinden,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > CCl_2$ .

Diese Verbindung ist bereits von Zincke<sup>1)</sup> beschrieben worden, welcher sie durch Oxydation der Dichlorketoxhydrindensäure, sowie durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorid:



erhielt.

Sie bildet kleine glänzende Blättchen oder dünne farblose Tafeln, welche bei 125° schmelzen.

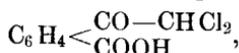
	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	50.23	50.22	—	—	
H	1.86	2.07	—	—	»
Cl	33.02	—	32.99	32.91	»

In verdünnter Natronlauge ist sie leicht und ohne Färbung löslich; die Lösung enthielt Phtalsäure, welche nach dem Ansäuern durch Abdampfen abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus beissem Wasser gereinigt wurde; andere Producte konnten nicht isolirt werden und dürfte die Reaction daher wohl so verlaufen, wie angegeben worden ist.

In verdünntem kohlenurem Natron ist die Verbindung, wie dieses auch Zincke hervorhebt, nicht löslich, bei Anwendung einer concentrirteren Lösung tritt bei gelindem Erwärmen langsam Lösung unter Gelbfärben ein; leichter gelingt die Lösung, wenn das Dichlordiketon in Alkohol gelöst und dann im Ueberschuss kohlenure Natronlösung zugesetzt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 497.

Das Hauptproduct dieser Einwirkung<sup>1)</sup> ist die Säure



welche aber viel leichter und in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Diketon erhalten wird. Bei keiner dieser Umsetzungen macht sich ein Geruch nach Chloroform bemerkbar.

Chlorbrom- $\alpha$ -diketohydrinden,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{CClBr}$ .

Dieses Derivat haben wir schon früher erwähnt<sup>2)</sup>, es entsteht ausser durch Oxydation der Chlorbromoxysäure durch Einwirkung von Brom resp. Chlor auf die beiden Indenderivate:



Aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt gleicht die Verbindung durchaus der Dichlorverbindung, sie bildet wie diese weisse glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 146—147<sup>o</sup> liegt.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41.61	41.36	—	— pCt.
H	1.54	1.60	—	— »
Br	30.82	—	30.88	30.84 »
Cl	13.68	—	13.70	13.69 »

Bei III ist das Chlorbromsilber zur Prüfung in Chlorsilber übergeführt 0.2032 AgBr, AgCl gaben 0.1754 AgCl, berechnet 0.1759 g.

Gegen verdünnte Natronlange verhält sich das Chlorbromdiketon in derselben Weise wie das früher von uns untersuchte Dibromdiketon<sup>3)</sup>; es löst sich mit braunrother Farbe unter Abscheidung kleiner Oeltröpfchen, welche starken Bromoformgeruch besitzen, auf. Dieselben wurden gesammelt, mit Wasserdampf destillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt, wobei sie sich als Dibromchlormethan,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  zu erkennen gaben, wie dieses auch im Hinblick auf die Bromoformabspaltung beim Lösen des Dibromdiketons erwartet wurde.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.02	17.02 pCt.
Br	76.74	76.72 »

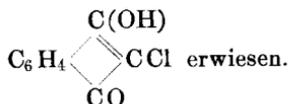
<sup>1)</sup> Die gelbe Farbe der Lösung wird wahrscheinlich durch Chloroxyketon,  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C(OH)} = \text{CCl} - \text{CO}$  hervorgerufen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3227.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3227.

Bei der Prüfung des Halogensilbers lieferten 0.4804 g desselben 0.3980 g Chlorsilber, während sich für  $\text{Ag}_3\text{Br}_2\text{Cl}$  0.3982 g berechnen.

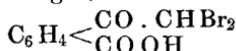
Die braunrothe Lösung gab mit Salzsäure einen grauen krystallinischen Niederschlag, welcher durch Lösen in kohlen-saurem Natron und Wiederausfällen gereinigt, aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Er bildete dann dünne glänzende Blättchen, welche bei  $112-113^\circ$  schmolzen und sich durch ihr Verhalten gegen kohlen-saures Natron, gegen Anilin und gegen Chlor als identisch mit der von Zincke und Frölich beschriebenen Verbindung:



	Berechnet	Gefunden
Cl	19.66	18.86 pCt.

Die von dieser Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Phtalsäure, welche aber nicht mit Aether ausgezogen werden konnte, sondern durch Eindampfen abgeschieden werden musste.

Gegen alkoholisches Kali verhält sich das Chlorbromdiketon in etwas anderer Weise; es lässt sich allerdings auch hier Chlorbromform und das Chloroxyketon erkennen, daneben entstehen aber noch andere Verbindungen, worunter vielleicht die Säure:



Kohlensaures Natron wirkt in alkoholisch-wässriger Lösung ebenfalls leicht ein; es entsteht eine braunrothe Lösung, aus welcher wir aber bestimmt charakterisirte Verbindungen bis jetzt nicht abscheiden konnten.



Diese Verbindung, welche zuerst als Nebenproduct bei der Einwirkung von Brom auf Bromamidonaphtochinonimid und Amidonaphtochinonimid



erhalten wurde, ist bereits ausführlich beschrieben worden.

Sie krystallisirt aus Eisessig in dicken, weissen Blättern, welche sich beim Liegen am Licht etwas gelblich färben; der Schmelzpunkt liegt bei  $176^\circ$

	Berechnet	Gefunden
Br	52.63	52.72 pCt.

Den früher über diese Verbindung gemachten Angaben <sup>1)</sup> ist nur wenig hinzuzufügen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3218.

Was die Einwirkung von Alkali angeht, so ist kein Zweifel, dass dieselbe unter Bildung von Bromoform, Phtalsäure und der Ver-

bindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CBr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  verläuft; wir haben diese letztere jetzt ganz

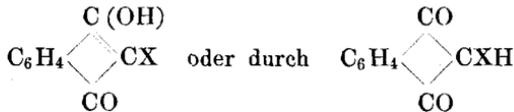
sicher durch die Ueberführung in die Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CBr}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$

und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  nachgewiesen und erklären ihre Bildung, sowie die der entsprechenden Chlorverbindung aus dem Chlorbromdiketon durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Halogenoxyl. Letzteres veranlasst dann weiter die Bildung von Halogen-Acetophenoncarbonsäuren und damit die Bildung von Bromoform und Chlorbromoform (vergleiche die folgende Abhandlung).

Bei Anwendung von alkoholischem Kali oder einer alkoholisch-wässrigen Lösung von Soda als Lösungsmittel treten dieselben Erscheinungen auf wie beim Lösen des Chlorbromdiketons und sind wir auch hier bezüglich der Natur der entstandenen Producte unsicher.

### III. *Derivate des Ketoxyindens.*

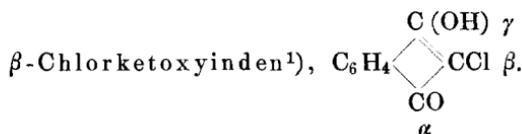
Für die beiden hier zu erwähnenden Verbindungen kann die Frage aufgeworfen werden, ob man die Constitution derselben durch die Formel:



ausdrücken soll. Die Löslichkeit in kohlenurem Natron und in Baryhydrat, die Beständigkeit des Baryumsalzes gegen Kohlensäure sprechen entschieden für die erstere Formel, mit welcher auch alle anderen Beobachtungen in Einklang zu bringen sind und kann es nicht in's Gewicht fallen, dass die Darstellung einer Acetylverbindung noch nicht gelungen ist, da diese Verbindungen sich leicht verändern und in höher schmelzende übergehen, welche zum Theil nicht mehr in Alkali löslich sind.

Für die zweite Formel kann man die Farblosigkeit derselben und vor allem auch den Habitus der Chlorverbindung anführen.

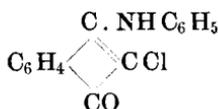
Wahrscheinlich sind beide Formeln gleich berechtigt und wird es von den äusseren Bedingungen abhängen, in welcher Weise sich die Atome gruppieren. Wir benutzen im Folgenden, wie auch vorher, die Oxyformel.



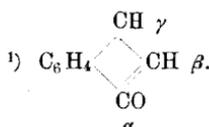
Diese Verbindung ist zuerst von Zincke und Frölich<sup>2)</sup> aus dem Anilid des Dichlorketoindens dargestellt worden; ihre Constitution d. h. die Stellung des Chloratoms hat Zincke<sup>3)</sup> später durch Ueberführung in die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{array}$  nachgewiesen; ihre Bildungsweise aus dem Chlorbromdiketon haben wir oben erwähnt.

Zur Darstellung löst man die beschriebene Chlorbromoxyhydrindensäure in verdünntem Alkali auf, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Salzsäure aus und krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure um. Viel Manipulationen verträgt das Oxyketon nicht; durch häufiges Lösen in Alkali oder Baryt geht es leicht in eine roth gefärbte Verbindung über, beim Umkrystallisiren, namentlich wenn Essigsäure angewendet wird, bilden sich leicht hochschmelzende Verbindungen, welche zum Theil in Alkali unlöslich sind<sup>4)</sup>.

Aus heisser verdünnter Salzsäure durch rasches Abkühlen abgeschieden bildet das Oxyketon leichte, glänzende, weisse Blättchen, im Aeusseren den Dihalogendiketonen nicht unähnlich, der Schmelzpunkt liegt bei  $114^0$ . Charakterisirt ist die Verbindung dadurch, dass sie in essigsaurer Lösung in das Anilid:



übergeführt werden kann<sup>5)</sup> und durch Einwirkung von Chlor oder Brom leicht in Chlorbrom- oder Dichlordiketon übergeht.



<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1265.

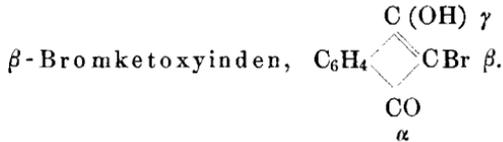
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 500.

<sup>4)</sup> Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass es sich hier um eine Bildung polymerer Producte handelt; auch die Muttersubstanz dieser Verbindung, das Dichlorketoinden,  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CO}$ , geht, wenn es in Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, leicht in hochschmelzende Verbindungen über.

Th. Zincke.

<sup>5)</sup> Zincke und Frölich, diese Berichte XX, 1265.

In Alkalien, sowie in Baryt löst sie sich mit braunrother Farbe; die Lösung in kohlensaurem Natron giebt mit Halogen Trihalogen-derivate der Acetophenoncarbonsäure, die Lösung in Alkali dagegen unter denselben Bedingungen Phtalsäure und Trihalogenmethan.



Diese Verbindung, welche von W. Roser und Haselhoff aus CBr.

dem Dibromketoinden,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CBr} \\ \text{CO} \end{array}$ , dargestellt wurde, bildet

sich beim Lösen des Dibromdiketons,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{CBr}_2$  und der zugehörigen Dibromoxysäure in Alkali. Zur Darstellung benutzt man die letztere Säure und verfährt wie bei der Chlorverbindung, nur kann nicht aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden, man muss durch Umlösen in kohlensaurem Natron reinigen.

Die Verbindung ist wenig charakteristisch und verändert sich leicht; wir erhielten sie beim Umkrystallisiren aus Benzolbenzin in kleinen etwas gefärbten Nadelchen, niemals in Blättern; der Schmelzpunkt derselben lag bei  $118^\circ$ .

Gegen Alkali und Halogen verhält sie sich ebenso wie die Chlorverbindung; in essigsaurer Lösung lässt sie sich leicht in Dihalogen-diketon überführen und können selbst kleine Mengen auf diese Weise mit Sicherheit erkannt werden; ein Anilid konnte nicht erhalten werden.