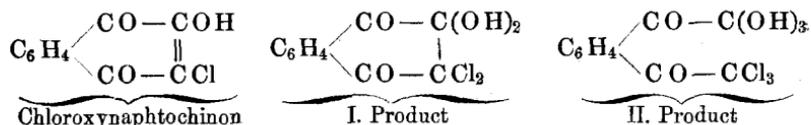


442. Th. Zincke und C. Gerland: Ueberführung von Hydrinden- und Indenderivaten in substituirte Acetophenon-carbonsäuren.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

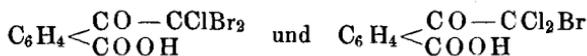
Als wir zuerst auf die Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf die Halogenoxynaphtochinone hinwiesen¹⁾, wurde hervorgehoben, dass die Bildung der Diketone $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CX_2$ vielleicht unter Bildung von Zwischenproducten $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO-CX_3 \\ CO-COOH \end{array} \right\rangle$ vor sich gehe. Wir hatten nämlich bei mehreren Versuchen das Auftreten kleiner Mengen einer Säure bemerkt, welche sich in Natronlauge unter Abspaltung von Bromoform resp. Chloroform auflöste und vermutheten, dass durch zweimalige Addition von Halogenoxyl und Austritt von Wasser eine derartige Säure sich bilden könne:



Durch Abspaltung von HClO hätte dann aus der Säure das Diketon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CCl_2$ entstehen können.

Bei der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes stellte es sich bald heraus, dass die Säuren, welche CHX_3 lieferten, aus den Diketonen $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CX_2$ entstanden waren; dieselben konnten demnach nur Acetophenoncarbonsäuren sein und stimmten die von uns bei dem Chlor und dem Bromderivat beobachteten Eigenschaften in der That mit den Angaben von Gabriel und Michael über die Trichlor- und die Tribromacetophenon-*o*-carbonsäure überein.

Ausser diesen beiden Verbindungen haben wir dann noch die gemischten Säuren



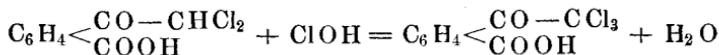
sowie die Dichlorverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO-CHCl_2 \\ COOH \end{array} \right\rangle$ dargestellt. Die letztere ist am leichtesten zu erhalten, sie bildet sich in glatter

¹⁾ Diese Berichte XX, 3227.

Reaction beim Lösen des Dichlordiketons $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CCl_2$ in alkoholischem Kali, wobei in der oft besprochenen Weise Spaltung der Kette stattfindet.

Zur Darstellung der Säuren: $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO-CX_3 \\ COOH \end{smallmatrix}\rangle$ löst man die Dihalogendiketone $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CX_2$ in heissem Alkohol, setzt etwa das doppelte Volum einer 10procentigen Sodalösung zu und lässt die braunrothe trübe Flüssigkeit bis zum Klarwerden stehen; dieselbe darf auf Zusatz von Wasser sich nicht trüben, widrigenfalls eine neue Menge von Sodalösung zugesetzt werden muss; es ist überhaupt gut, einen Ueberschuss von Natriumcarbonat in der Lösung zu haben und kann man deshalb unter allen Umständen noch etwas concentrirte Sodalösung hinzufügen. In die klare Lösung wird Chlor eingeleitet oder tropfenweise unter gutem Umschütteln Brom hinzugefügt, bis Entwicklung von Kohlensäure stattfindet, hierbei tritt Trübung ein und scheidet sich etwas regenerirtes Diketon ab, zuweilen mit anderen Verbindungen gemischt; man filtrirt ab und säuert mit Salzsäure stark an. Die beim Stehen abgeschiedene Säure wird aus verdünnter Essigsäure oder aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt.

Die Trichlor- und die Dichlorbromacetophenoncarbonsäure kann man auch sehr leicht aus dem Dichlorderivat $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO-CHCl_2 \\ COOH \end{smallmatrix}\rangle$ darstellen, man löst dasselbe in überschüssigem kohlensaurem Natron und fügt in ausreichender Menge das betreffende Halogen hinzu, beim Ansäuern scheidet sich dann das Trihalogenderivat ab; diese Bildungsweise ist keine einfache Substitution, sondern muss wohl durch die Gleichung

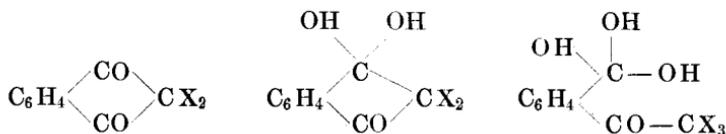


ausgedrückt werden.

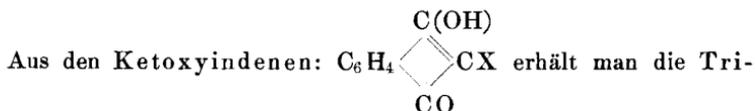
Für die Erklärung des Vorganges bei der Bildung der Trihalogenacetophenonsäuren aus den Diketonen erscheint sie uns wichtig, wahrscheinlich gehen dieselben durch kohlensaures Natron theilweise in Dihalogenacetophenonsäuren $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO-CHX_2 \\ COOH \end{smallmatrix}\rangle$ über — bei dem Dichlordiketon konnten wir die Bildung der betreffenden Säure nachweisen — und letztere geben dann in obiger Weise die Trihalogenderivate.

Die Sodalösung enthält aber noch andere Producte, so wahrscheinlich Halogenoxyketon, doch kann auch dieses in die Trihalogenacetophenonsäuren übergehen; möglich ist es aber auch, dass ein Theil der Diketonderivate sich in Form von Hydraten

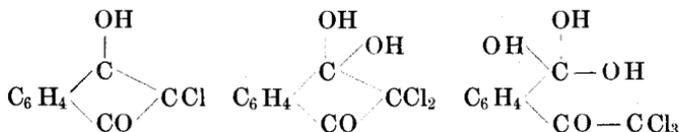
löst und dass diese direct durch Aufnahme von Halogenoxyl in die Acetophenoncarbonsäuren übergehen:



die Trihydroxydgruppe spaltet sich dann sofort in COOH und H_2O .

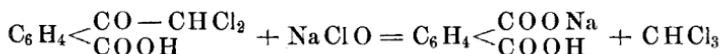


halogenacetophenoncarbonsäuren, wenn dieselbe in kohlen-saurem Natron gelöst, mit Halogen behandelt werden, hierbei scheidet sich stets Dihalogendiketon aus und kann die ganze Reaction auf der vorherigen Bildung dieser Verbindungen beruhen, welche wie schon auseinandergesetzt wurde, durch das kohlensaure Natron in Dihalogenacetophenoncarbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CHX}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ und weiter durch das Halogenoxyl in die Trihalogenderivate übergehen können. Vielleicht findet aber auch hier die Bildung dieser letzteren Derivate durch 2malige Addition von Halogenoxyl und schliessliche Abspaltung von Wasser statt, z. B.:



Lässt man aber die Einwirkung der Halogenoxyle in einer Lösung von Aetznatron vor sich gehen, so findet weiter gehende Zersetzung statt; es bildet sich jetzt Phtalsäure und Trihalogenmethan, CHX_3 , eine Reaction, welche jedenfalls durch die Einwirkung von Alkali auf die zuerst entstehenden Säuren $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CX}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ hervor-gebracht wird.

Dieselbe Umsetzung tritt ein, wenn die Dichloracetophenon-carbonsäure anstatt mit freier unterchloriger oder unter-bromiger Säure mit einem Alkalisalz derselben behandelt wird.

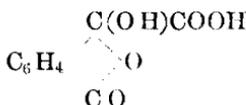


Dichloracetophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}-CHCl_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Man übergiesst Dichlorketon: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CCl_2$ mit Aethylalkohol oder noch besser mit Methylalkohol und setzt in kleinen Mengen ganz concentrirte, vorher mit etwas Alkohol verdünnte Kalilauge zu, bis alles gelöst ist und auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Dann säuert man mit Salzsäure an und verdünnt mit Wasser. Die Säure scheidet sich meistens ölig aus, erstarrt aber bald zu dicken harten Krystallen, durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird sie gereinigt.

Farblose, glänzende, monokline Prismen, welche bei 124^0 schmelzen, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, weniger leicht in Benzol, schwerlöslich in Benzin.

In kohlenurem Natron löst sich die Säure ohne Zersetzung, von Aetznatron wird sie zersetzt, doch können wir über die Natur der entstehenden Producte nichts angeben. Die Lactonsäure:



deren Bildung wir erwarteten, scheint nicht zu entstehen.

Die Analyse der Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	46.35	46.05 pCt.
H	2.57	2.58 »
Cl	30.47	30.48 »

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}-CHCl_2 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, krystallisirt in gut ausgebildeten farblosen, monoklinen Krystallen; er ist in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, in Aether weniger löslich.

	Berechnet	Gefunden
Cl	28.74	28.46 pCt.

Trichloracetophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}-CCl_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

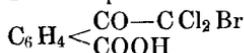
Wir haben diese Säure zuerst beim Chloriren von Chloroxy-naphtochinon in Sodalösung erhalten; sie bildet sich hier aber nur in geringer Menge und auch nur dann, wenn ein grosser Ueberschuss von Soda angewendet wurde. Ihre Bildung erfolgt natürlich aus vorher entstandenem Dichlorketon; aus diesem oder auch aus der Dichloracetophenoncarbonsäure wird sie in der oben angegebenen Weise hergestellt.

Die Säure bildet aus verdünntem Eisessig oder verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt dicke, glänzende Nadeln, welche bei 142° schmelzen, während Gabriel und Michael 144° angeben.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.81	39.54 pCt.

In kohlenurem Natron löst sie sich ohne Veränderung, von Natronlauge wird sie in Phtalsäure und Chloroform zersetzt; sie löst sich unter Bildung milchiger Streifen auf.

Dichlorbromacetophenon-*o*-carbonsäure,

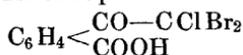


Aus dem Dichlorsubstitutionsproduct durch Einwirkung von unterbromiger Säure dargestellt. Gleich im Habitus durchaus dem Trichlorderivat, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, schmilzt bei 150° und wird von kohlenurem Natron nicht zersetzt, während sie von Natronlauge sofort gespalten wird, beim Lösen entstehen ölige Streifen von CHCl_2Br .

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.75	22.58 pCt.
Br	25.64	25.45 »

0.1967 g Halogensilber lieferten 0.1783 g Chlorsilber, während sich für Ag_3BrCl_2 0.1778 g berechnen.

Chlordibromacetophenon-*o*-carbonsäure,



Wurde sowohl aus dem Chlorbromdiketon durch Einwirkung von unterbromiger Säure als auch aus dem Dibromdiketon durch Einwirkung von unterchloriger Säure dargestellt. Abgesehen vom Schmelzpunkt, welcher bei 153° liegt, zeigt dieses Derivat keine Verschiedenheit von den übrigen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.96	10.13 pCt.
Br	44.88	45.68 »

Tribromacetophenon-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO}-\text{CBr}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$

Für diese Säure geben Gabriel und Michael den Schmelzpunkt $159.5-160^{\circ}$ an und erwähnen, dass vorheriges Erweichen stattfände. Es beruht dieses letztere wahrscheinlich auf einem Wassergehalt; eine aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirte Säure, welche dicke, stark

glänzende Nadeln bildete und bei 159 — 160° schmolz, gab bei der Analyse Zahlen, welche für 1 Molekül Wasser sprechen.

Ber. für C ₉ H ₅ Cl ₂ O ₃ , H ₂ O	Gefunden
Br 57.28	57.54 pCt.

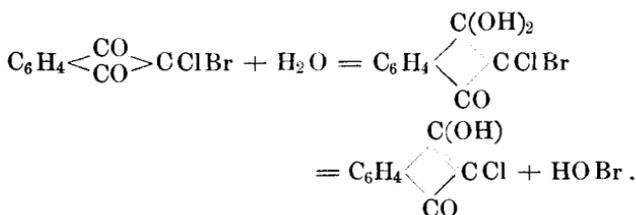
Beim Erhitzen auf 120° wurden die Krystalle trübe, verloren an Gewicht und gaben jetzt 59.87 pCt. Brom, während sich 59.85 pCt. berechnen.

In dem Verhalten schliesst sich die Tribromsäure an die übrigen Säuren an.

Die oben geschilderten Beobachtungen — Bildung von Trihalogenderivaten der Acetophenoncarbonsäure aus den Dihalogendiketonen und Ketoxyindenen, sowie das Verhalten dieser Derivate gegen Alkali — gestatten nun auch eine ausreichende Erklärung für das eigenthümliche Verhalten des Dibrom- und des Chlorbromdiketons gegen Alkali zu geben. Diese lösen sich, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, unter Bildung von Methanderivaten CHX₃ — CHBr₃ resp. CHClBr₂ — in Al-

kali auf, wobei neben Phtalsäure noch C₆H₄ $\begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ CX entsteht, während bei dem Dichlordiketon keine dieser Verbindungen sich bildet.

Das Auftreten von Oxyketon darf daher wohl in Zusammenhang mit dem des Halogenmethans gebracht werden und ist es sehr wahrscheinlich, dass die Bildung des Oxyketons unter Zuhilfenahme von Wasser durch Abspaltung von unterbromiger Säure erfolgt, z. B.:



Dass unter gleichen Verhältnissen aus dem Dichlordiketon kein Halogenoxyl sich abspaltet, wird dann darauf beruhen, dass aus derartigen Ketohydraten die Abspaltung von ClOH ungleich schwieriger erfolgt als die Abspaltung von BrOH¹⁾, wie dieses auch unsere Versuche mit den Dihalogentriketohydraten zeigen.

¹⁾ Die Abspaltung von Halogenoxyl aus den beiden Diketonen unter dem Einfluss von Wasser kann bei Gegenwart von Alkali nicht nachgewiesen werden, wohl aber bei Abwesenheit desselben; beim Erwärmen der Diketone

Die unterbromige Säure kann dann in der oben beschriebenen

Weise auf unverändertes Hydrat: $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C Cl Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ reagiren, damit

eine Trihalogenacetophenoncarbonsäure bildend, welche aber sofort unter dem Einfluss von Alkali in $CHClBr_2$ und Phtalsäure sich spaltet; vielleicht findet auch gleichzeitig Bildung der Säure $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO—CH Cl Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$ statt, welche dann durch das unterbromigsaure Natron in Phtalsäure und $CHClBr$ zersetzt wird.

Mag der Mechanismus dieser Reaction nun auch sein wie er will, daran wird wohl festgehalten werden dürfen, dass die Bildung von Bromoform resp. Chlorbromoform $CHClBr_2$ beim Lösen von Chlorbrom und Dibromdiketon in Alkali auf der vorherigen Bildung von Trihalogenacetophenoncarbonsäure beruht.

443. Zyg. Bankiewicz: Ueber die Reductionsproducte des *o-s*-Dinitroparacettoluids und ihre Umwandlung.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Indem ich auf Vorschlag des Hrn. Dr. St. Niementowski die Versuche, Orsellinsäure synthetisch darzustellen, aufgenommen habe, bin ich zu folgenden Resultaten gekommen, welche ich der Gesellschaft mitzutheilen mir erlaube.

Reduction des *m*-Dinitro-*p*-acettoluids mit alkoholischem Schwefelammonium.

Das Paraacettoluid, erhalten durch Kochen (12 Stunden lang) des Paratoluidins (200 Theile) mit Eisessig (180 Theile), wurde nach dem von Beilstein und Kuhlberg ¹⁾ angegebenen Verfahren nitriert.

Nitroäthylenyldiamidotoluol. Zu dem geringen Ueberschusse von alkoholischem Schwefelammonium setzt man portionsweise das

mit Jodkaliumlösung wird in geringer Menge Jod frei gemacht. Erheblich ist die Abscheidung von Jod, sobald etwas Salzsäure zugesetzt wird, was vielleicht auf einer Addition von Salzsäure und Abspaltung von Chlor beruht, da von einer oxydirenden Wirkung der Diketone nicht die Rede sein kann.

Th. Zincke.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 341.