

druck, nicht bestimmt. Sie scheint mir nur den Ueberdruck zu ergeben, der an Wasserdampf vorhanden sein muss, damit dasselbe von dem Salze gebunden wird. Die dazu nöthige geringe Menge an Wasser rührt wahrscheinlich von einem stets vorhandenen mechanisch eingeschlossenen Ueberschuss desselben her, welcher in der Barometer-röhre allmählich frei wird. Die von mir beobachteten Spannungswerthe werden durch das Verhalten des Alauns innerhalb der von der Schwefelsäure bestimmten Atmosphäre bestätigt.

Meine im Vergleiche zur statischen sehr viel leichter ausführbare Methode ergibt je nach der Natur der Salze, wie ich demnächst an anderer Stelle näher ausführen werde, mehr oder weniger constante Spannungen, für einzelne so constant wie für verdunstende Flüssigkeiten. Man findet die Werthe um so genauer, je höher der Dampfdruck ist und als Beispiel für die Gleichmässigkeit der Diffusion sei nur erwähnt, dass zwei Kugelhöhen mit Wasser im Laufe von 7 Tagen bei gewöhnlicher Luftwärme folgende Verhältnisse der Gewichtsverluste zeigten 1:3.20 — 3.21 — 3.20 — 3.19, ebenso zwei Röhren mit dem leichter flüchtigen Schwefelkohlenstoff in 11 Tagen 1:1.0223 — 1.0211 — 1.0218 — 1.0222 und 1.0217. Das Verhältniss der Verdunstungsmengen ist aber bei meinen Messungen allein maassgebend und die Constitution des gebundenen Wassers kann deshalb durch dieselben mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden.

#### 654. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

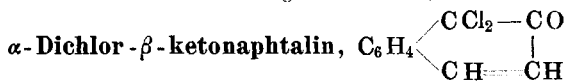
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Einwirkung von Chlor auf  $\beta$ -Naphthol von Th. Zincke und O. Kegel.

(Fortsetzung von S. 3390.)



( $\beta$ -Naphtochinonchlorid.)

Diese Verbindung bildet sich, wenn man auf Monochlor- $\beta$ -naphthol<sup>1)</sup> in Eisessig- oder Chloroformlösung die berechnete Menge von Chlor einwirken lässt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt sie in Form eines dicken gelben Syrups zurück und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3384.

kann durch Lösen in Aether, Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers im Vacuum weiter gereinigt werden. Zum Erstarren haben wir das Chlorid nicht bringen können, es ist jetzt nach fast halbjährigem Aufbewahren noch flüssig und war eine vollständige Reinigung, da beim Destilliren im luftleeren Raum rasch Zersetzung eintritt, nicht möglich. Die Analysen haben stets ein Plus an Chlor ergeben (2—2.5 pCt.), doch dürfte über die Natur der entstandenen Verbindung kein Zweifel aufkommen können.

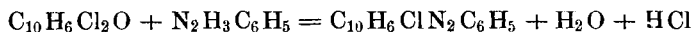
Auch aus  $\beta$ -Naphthol kann man dieses Chlorid erhalten, man verfährt in derselben Weise und lässt nur eine entsprechend grössere Quantität von Chlor einwirken.

Als Chlorid des  $\beta$ -Naphtochinons charakterisirt sich das flüssige Product hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Anilin; in alkoholischer Lösung giebt es Oxynaphtochinonanilid (Anilido- $\beta$ -naphtochinon),  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CO—C.OH} \\ | \\ \text{C} \cdots \text{CH} \\ \vdots \\ \text{N} C_6H_5 \end{matrix}$ , in essigsaurer Lösung da-

gegen das Anilidonaphtochinonanilid,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CO—C.NHC}_6H_5 \\ | \\ \text{C} \cdots \text{CH} \\ \vdots \\ \text{N} C_6H_5 \end{matrix}$ ;

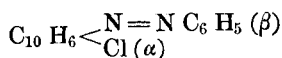
beide Verbindungen sind so charakteristisch, dass sie mit grösster Leichtigkeit erkannt werden können.

In eigenartiger Weise wirkt Phenylhydrazin auf das Chlorid ein; es entsteht nicht, wie man wohl erwarten könnte, das sogenannte Benzolazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_6$   $\left\{ \begin{matrix} \text{N}=\text{NHC}_6H_5 & \alpha \\ \text{O} & \beta \end{matrix} \right.$ , sondern eine nur wenig gefärbte chlorhaltige Verbindung, welche der Formel:  $C_{10}H_6ClN_2C_6H_5$  entspricht, also nach der Gleichung:



entstanden sein muss.

Die Constitution derselben kann durch die Formel



ausgedrückt werden und würde die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Ketochlorid zunächst ebenso verlaufen wie die auf  $\beta$ -Naphtochinon, also unter Bildung der Verbindung  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{N} \end{matrix} \right. \text{—NHC}_6H_5$ , welche dann ihrerseits ein Molekül Salzsäure verliert und dadurch in eine gechlorte Azoverbindung übergeht. Dass dieselbe verhältnissmässig wenig gefärbt ist, erscheint allerdings auffällig.

Beim Behandeln dieser Verbindung mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung tritt keine Spaltung und Bildung von Chloramidonaphtalin ein, es bildet sich vielmehr eine chlorfreie, basische Verbindung, so dass hier wohl eine Reaction verläuft ähnlich derjenigen, welche vom Azobenzol zum Benzidin führt.

Das  $\beta$ -Benzolazo- $\alpha$ -chlornaphtalin,  $C_{10}H_6 < \overset{Cl}{N} = N C_6H_5$ , wie wir diese Verbindung nennen wollen, wird am besten in folgender Weise dargestellt. Man löst  $\beta$ -Naphtol in der zehnfachen Menge Eisessig, leitet die zur Umwandlung in Ketochlorid nöthige Menge Chlor ein und setzt dann unter sorgfältiger Kühlung eine Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure in genügender Menge hinzu. Auf Zusatz von Wasser fällt die Azoverbindung aus, durch Umkrystallisiren, anfangs aus Alkohol, später aus Benzin wird sie gereinigt.

Feine röthliche oder schwach orangefarbene Nadeln, in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $115^\circ$ .

- I. 0.2168 g gaben 0.5745 g Kohlensäure und 0.0827 g Wasser.
- II. 0.1985 g gaben 0.5257 g Kohlensäure und 0.0761 g Wasser.
- III. 0.2603 g gaben 22.8 ccm Stickstoff bei  $11^\circ$  und 753 mm Druck.
- IV. 0.3258 g gaben 29.1 ccm Stickstoff bei  $11.5^\circ$  und 748.5 mm Druck.
- V. 0.1358 g gaben 0.0717 g Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden					
für $C_{10}H_6ClN_2C_6H_5$	I.	II.	III.	IV.	V.	
C 72.05	72.27	72.23	—	—	—	pCt.
H 4.12	4.24	4.26	—	—	—	»
N 10.50	—	—	10.34	10.46	—	»
Cl 13.32	—	—	—	—	13.01	»

Mit Hydroxylamin reagirt das Dichlor- $\beta$ -ketonaphtalin ebenfalls; die entstehenden Producte sind braune Körper.

#### Trichlor- $\beta$ -ketonaphtaline.

Wie in den einleitenden Bemerkungen bereits ausgeführt worden ist, haben wir die beiden theoretisch möglichen Trichlor- $\beta$ -ketonaphtaline darstellen können.

Beide sind aus dem Tetrachlorketohydronaphtalin erhalten worden; die  $\beta$ -Verbindung  $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CH-CCl \end{cases}$  durch Abspaltung von Salzsäure, die  $\alpha$ -Verbindung  $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CCl=CH \end{cases}$  durch Reduction desselben zu  $\alpha\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -naphtol und nachheriges Chloriren.



( $\beta$ -Chlor- $\beta$ -naphthochinonchlorid).

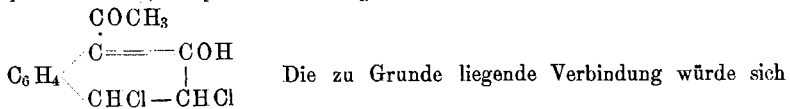
Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nöthig, das Tetrachlorketohydronaphtalin, aus welchem sie durch Abspaltung von Salzsäure entsteht, in reinem Zustand darzustellen. Man verfährt am besten in folgender Weise: In eine 10—12procentige Lösung von  $\beta$ -Naphtol wird so lange unter guter Kühlung Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, dann giesst man in etwa das gleiche Volum Alkohol und lässt stehen. Die Abspaltung von Salzsäure tritt rasch ein, der grösste Theil des Trichlorketons scheidet sich beim Stehen ab, den Rest gewinnt man durch Verdunstenlassen der Lösung. Zur Reinigung krystallisirt man am besten aus heissem Alkohol um.

In den Mutterlaugen könnte man die isomere  $\alpha$ -Verbindung vermuthen, doch ist es uns bei keiner Darstellung gelungen, auch nur Spuren derselben nachzuweisen <sup>1)</sup>.

Das Trichlor- $\beta$ -ketonaphtalin krystallisirt aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure in dicken, gelblichen Nadeln, welche bei 95—96° schmelzen; am Licht nehmen dieselben bald eine etwas dunklere Farbe an; sehr leicht entstehen übersättigte Lösungen.

Aus der ätherischen Lösung erhält man die Verbindung in grossen säulenförmigen Krystallen, welche dem monoklinen System angehören,

<sup>1)</sup> Bei einem Versuche liess sich eine kleine Menge einer bei 97—98° schmelzenden Substanz isoliren, welche aus Benzin in Blättchen, aus Aether in Tafeln krystallisirte. Dieselbe ist aber kein Trichlorketon, sondern scheint der Analyse und dem Verhalten nach ein gechlortes Condensationsproduct aus  $\beta$ -Naphtol und Essigsäure zu sein, entsprechend der Formel



demnach an das von Witt aus  $\alpha$ -Naphtol, von Erdmann aus Benzal-

lävulinsäure dargestellten Derivat  $C_6H_4 \begin{cases} CH = C \cdot COCH_3 \\ | \\ C \cdot OH = CH \end{cases}$  anschliessen;

die Bedingungen unter denen sie sich bildet, haben wir nicht ermitteln können, sie muss aber wohl aus unverändertem  $\beta$ -Naphtol und Eisessig unter dem Einfluss von Salzsäure entstanden sein; dass dann weiter ein Chloradditionsproduct entsteht und die Hydroxylgruppe intact bleibt, ist im Hinblick auf das Verhalten des  $\beta$ -Naphtols nicht schwer zu verstehen. Die Analyse ergab: 56.13 pCt. C, 3.94 pCt. H, 27.47 pCt. Cl, während sich für obige Formel: 56.03 pCt. C, 3.89 pCt. H und 27.63 pCt. Cl berechnen.

aber sehr häufig, namentlich wenn sie aus unreinen Lösungen anschliessen, einen ganz ausgeprägt rhombischen Habitus zeigen; bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether verschwindet derselbe ganz.

I. 0.2694 g gaben 0.4809 g Kohlensäure und 0.0473 g Wasser.

II. 0.1096 g gaben 0.1898 g Chlorsilber.

III. 0.1379 g der rhombischen Krystalle gaben 0.2388 g Chlorsilber.

Bcr. für $C_{10}H_5OCl_3$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 48.48	48.68	—	— pCt.
H 2.02	1.95	—	»
Cl 43.03	—	42.84	42.84 »

Im feingeriebenen Zustande geht das  $\beta$ -Trichlor- $\beta$ -ketonaphtalin beim Uebergiessen mit verdünntem Alkali langsam in Lösung; neben braunen harzigen Verbindungen entsteht hierbei das

gewöhnliche Chloroxynaphtochinon,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ & CO-COH & \\ & || & \\ & CO-CCl & \end{matrix}$ , dessen

Bildung leicht verständlich ist; es walten hier dieselben Verhältnisse ob, welche bei der Umsetzung der isomeren Verbindung aus  $\alpha$ -Naphtol in Betracht kommen; zunächst muss ein  $\beta$ -Derivat,

$C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ & CO-CO & \\ & | & \\ & C(OH)-CCl & \end{matrix}$ , entstehen, welches sich aber sofort in die

$\alpha$ -Verbindung umlagert. Das entstandene Chloroxynaphtochinon wurde durch seine Eigenschaften, dem bei  $215^\circ$  liegenden Schmelzpunkt, sowie durch das charakteristische Anilinsalz<sup>1)</sup>, welches bei  $179-180^\circ$  schmolz, identificirt.

Aehnlich, aber bedeutend langsamer wirkt eine Lösung von kohlensaurem Natron auf das Trichlorketon ein, ein grosser Theil desselben bleibt unverändert, nimmt aber eine schmutzige Farbe an.

Beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure tritt keine glatte Umsetzung ein, wie bei dem  $\alpha$ -Naphtolderivat; es bilden sich harzige Körper, etwas Chloroxynaphtochinon und eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche ein Dichlor- $\beta$ -naphtol zu sein scheint.

Zinnchlorür und schwefligsaures Salz reduciren sehr glatt, es entsteht das schon von uns beschriebene  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlor- $\beta$ -naphtol<sup>2)</sup> auch Phenylhydrazin wirkt in alkoholischer Lösung reducirend ein, die Reaction ist aber keine glatte.

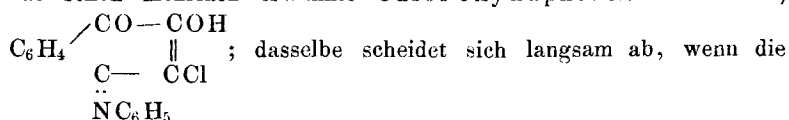
Mit Hydroxylamin haben wir bis jetzt nur harzige oder schmierige Producte erhalten können; mit *o*-Toluyldiamin entstehen krystallisirbare Verbindungen, welche aber nicht weiter untersucht worden sind.

<sup>1)</sup> Zincke und Gerland, diese Berichte XX, 3223.

<sup>2)</sup> Ebend. XXI, 3385.

## Verhalten gegen Anilin.

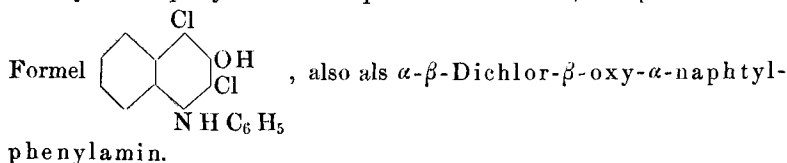
Mit Anilin liefert das  $\beta$ -Trichlorketon, wie bereits bei der Zusammenstellung der wichtigeren Beziehungen hervorgehoben wurde, das schon mehrfach erwähnte Chloroxynaphtochinonanilid,



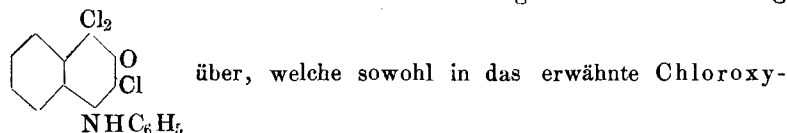
heisse essigsäure oder alkoholische Lösung des Ketoderivats mit Anilin versetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure gereinigt, schmilzt es bei 253 °; eine Chlorbestimmung ergab 12.88 pCt., während sich 13.27 pCt. berechnen.

Bei dieser Reaction verhält sich das Trichlorketon wie das Chlorid des  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -naphtochinons, doch ist jenes Anilid nicht das einzige Product derselben, es entsteht unter Umständen nur in verhältnissmässig geringer Menge, namentlich dann, wenn man das Anilin auf eine kalte alkoholische Lösung des Trichlorketons einwirken lässt.

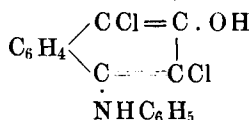
Das Hauptproduct der Einwirkung ist jetzt ein farbloser Körper, welcher der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NOCl}_2$  entspricht, derselbe löst sich in Alkali und giebt eine Acetylverbindung, enthält also augenscheinlich eine Hydroxylgruppe. Wir glauben ihn als ein Chloroxyderivat des Phenyl- $\alpha$ -naphtylamins ansprechen zu dürfen, entsprechend der



Die Bildung einer derartigen Verbindung ist nicht schwer zu erklären; ähnlich wie beim  $\beta$ -Naphtochinon wirkt das Anilin auf den in der  $\alpha$ -Stellung befindlichen Wasserstoff ein, es werden 2 Atome Wasserstoff frei und das Trichlorketon geht in die Verbindung



anilid als auch in das Phenylaminderivat übergehen kann; im ersteren Fall werden die beiden Chloratome durch Sauerstoff ersetzt, und dann tritt Umlagerung des nicht beständigen Anilidochlor- $\beta$ -naphtochinons in das Chloroxynaphtochinonanilid ein; im zweiten Fall wirkt der frei werdende Wasserstoff reducirend ein und die Gruppe  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO}$  geht in  $\text{CCl} : \text{C} \cdot \text{OH}$  über.

$\alpha$ - $\beta$ -Dichlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -naphtylphenylamin,

Zur Darstellung desselben löst man das  $\beta$ -Trichlorketon in warmem Alkohol und fügt etwa das Doppelte an Anilin zu, wobei zweckmässig abgekühlt wird. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkelviolett und scheidet beim Stehen Chloroxynaphtochinonanilid ab; nach 1—2 Tagen filtrirt man und fällt die noch immer intensiv gefärbte Flüssigkeit mit Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge von Salzsäure, der flockige Niederschlag wird getrocknet und wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt, welches die farbigen Beimengungen in Lösung erhält.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Chloroform in farblosen, durchsichtigen, harten, dicken Krystallen, aus Eisessig, in welchem sie in der Hitze leicht löslich ist, in feinen glänzenden Nadeln, aus Aetherbenzin in grossen Prismen; der Schmelzpunkt liegt bei 162°. In Alkali löst sie sich ohne Veränderung auf; mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht eine Acetylverbindung.

- I. 0.2442 g gaben 0.5651 g Kohlensäure und 0.0821 g Wasser.  
 II. 0.1869 g gaben 0.1754 g Chlorsilber,  
 III. 0.3782 g gaben 14 ccm Stickstoff bei 110 und 756 mm Druck.

Berechnet		Gefunden		
für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{OHNHC}_6\text{H}_5$		I.	II.	III.
C	63.16	63.11	—	— pCt.
H	3.62	3.74	—	— »
Cl	23.35	—	23.21	— »
N	4.60	—	—	4.39 »

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in kleinen farblosen Prismen, welche bei 164° schmelzen.

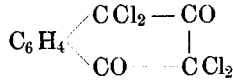
- I. 0.2419 g gaben 0.5569 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.  
 II. 0.1492 g gaben 0.1200 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NCl}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$		I.	II.
C	62.42	62.78	— pCt.
H	3.76	4.09	— »
Cl	20.52	—	19.90 »

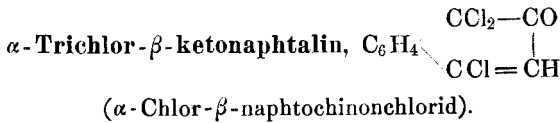
Das beschriebene Naphtylphenylaminderivat<sup>1)</sup> verdient in-

<sup>1)</sup> Bei einer Darstellung wurde neben dieser Verbindung noch eine zweite erhalten, welche aus Benzol in kleinen weissen Blättchen krystallisirte und bei 223° schmolz; sie ist ziemlich schwer löslich und lässt sich von der oben beschriebenen mit Hilfe von Aether trennen. Der Analyse zufolge ist

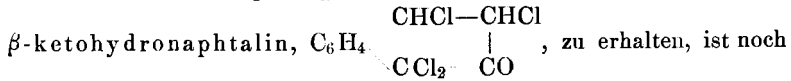
sofern ein grösseres Interesse, als man von demselben durch Einwirkung von Chlor wahrscheinlich zu der Verbindung:



gelangen wird.



Diese Verbindung hat bis jetzt nur aus dem  $\alpha\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -naphtol durch Einwirkung von Chlor dargestellt werden können, sie direct durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Tetrachlor-



nicht gelungen, was im Hinblick darauf, dass jenes Tetrachlorid bei der Reduction in der Kälte stets neben dem  $\alpha\beta$ -Dichlornaphtol die isomere  $\alpha\alpha$ -Verbindung liefert, einigermaassen auffällig erscheint. Bei wiederholten Darstellungen des  $\beta$ -Trichlor- $\beta$ -ketonaphtalins aus dem Tetrachlorhydroketon haben wir die Mutterlauge ganz aufgearbeitet, ohne das zweite Trichlorketon auffinden zu können; in grösseren Mengen bildet es sich also auf keinen Fall (vergl. die Anmerkung bei  $\beta$ -Trichlorketon).

Um es darzustellen, vertheilt man das erwähnte  $\alpha\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -naphtol in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet die berechnete Menge von Chlor ein.

Beim Verdunsten der Lösung bleibt das  $\alpha$ -Trichlorketon in harten fast farblosen Krystallen zurück und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin, woraus es in dicken weissen Nadeln anschiesst, gereinigt.

In heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei  $86-87^\circ$ . Aus einer Mischung von Aether und Benzin krystallisirt es in sehr gut ausgebildeten, klaren, rhombischen Krystallen; im Gegensatz zu der isomeren Verbindung, welche sich durch die fast schwefelgelbe Farbe auszeichnet, ist dieses Keton kaum gefärbt und verändert sich auch beim Aufbewahren nicht.

sie durch Ersatz des einen Chloratoms durch  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  entstanden und könnte als Chloroxydiphenylnaphtylendiamin bezeichnet werden. (Gefunden: 73.84 C, 5.02 H, 7.81 N, 9.47 Cl; Berechnet: 73.23 C, 4.71 H, 7.76 N, 9.85 Cl.)

Vom Dichlor- oder Trichlor- $\beta$ -naphtol ausgehend, hat keine dieser Verbindungen erhalten werden können.

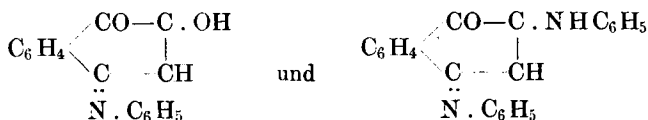


- I. 0.2751 g lieferten 0.4905 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.  
 II. 0.1304 g lieferten 0.2256 g Chlorsilber.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O		Gefunden	
		I.	II.
C	48.48	48.63	— pCt.
H	2.02	2.30	— »
Cl	43.03	—	42.80 »

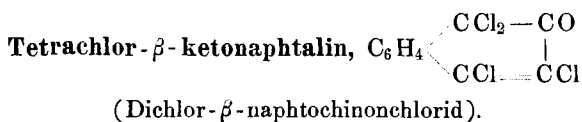
Beim Behandeln mit Alkali tritt sämtliches Chlor aus und man erhält das gewöhnliche Oxynaphtochinon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \diagup \text{CO} - \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{CO} - \text{CH} \end{matrix}$ , welches durch Schmelzpunkt und durch Ueberführen in Anilidonaphtochinon leicht als solches erkannt werden konnte.

Mit Anilin liefert das  $\alpha$ -Trichlorketon in alkoholischer Lösung Oxynaphtochinonanilid ( $\beta$ -Naphtochinonanilid) in essigsaurer Lösung dagegen Anilidonaphtochinonanilid:



Diese Umsetzungen verlaufen glatt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung; mit der gegebenen Formel stehen sie durchaus im Einklang.

Beim Behandeln des Trichlorketons mit Zinnchlorür bildet sich das  $\alpha\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -naphtol zurück; mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim; von Chlor wird es in essigsaurer Lösung nicht in das  $\alpha$ -Pentachlorderivat übergeführt, es entsteht eine anscheinend einheitliche Verbindung, welche aus gleichen Molekülen des Tetrachlor- und des Hexachlorketons zusammengesetzt sein dürfte. (Vergl. bei Pentachlorketohydronaphtalin.)



Zur Darstellung dieses Ketons, welches im Gegensatz zu den in der  $\alpha$ -Reihe gemachten Beobachtungen nur in einer Form erhalten wurde, vertheilt man Trichlor- $\beta$ -naphtol<sup>1)</sup> in etwa der zehnfachen Menge Eisessig und leitet Chlor ein, bis alles in Lösung gegangen und die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht; ein kleiner Ueberschuss dieses letzteren schadet nicht. Beim Stehen der chlorhaltigen Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3390.

scheidet sich ein Theil des Tetrachlorketons in farblosen durchsichtigen Tafeln oder weissen Blättchen aus, den Rest gewinnt man durch Verdunstenlassen.

Von der Flüssigkeit befreit, nehmen die Krystalle rasch eine gelbliche Farbe an und behalten dieselbe auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei; man erhält die Verbindung auf diese Weise in Form gelblicher Krystallblättchen, welche bei 96—97° schmelzen; gut ausgebildete Krystalle sind bis jetzt nicht beobachtet worden.

- I. 0.2163 g gaben 0.3396 g Kohlensäure und 0.0287 g Wasser.  
 II. 0.2619 g gaben 0.4097 g Kohlensäure und 0.0373 g Wasser.  
 III. 0.1535 g gaben 0.3118 g Chlorsilber.  
 IV. 0.1459 g gaben 0.2957 g Chlorsilber.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	42.55	42.82	42.66	—	—	pCt.
H	1.42	1.47	1.58	—	—	»
Cl	50.34	—	—	49.79	50.14	»

II. und IV. sind mit nochmals umkrystallisirter Substanz ausgeführt worden.

In seinem Verhalten gleicht das beschriebene  $\beta$ -Ketonchlorid der isomeren  $\alpha$ -Verbindung: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl} = \text{C} \end{matrix}$ , nur dass diese letz-

tere auch wie ein  $\alpha$ -Naphtochinonchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{CCl} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2 - \text{C} \end{matrix}$  reagiren kann; ein derartiges Verhalten fehlt hier durchaus.

Concentrirtes Alkali löst das Tetrachlor- $\beta$ -ketonaphtalin farblos auf, die Lösung enthält Dichloroxyindencarbonsäure, welche in reinem Zustande dargestellt und durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Wasser, sowie durch die Ueberführung in Dichlor-

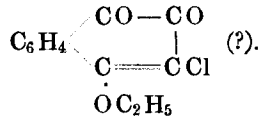
ketoinden, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CCl} \end{matrix}$  CCl, identificirt wurde. Die Reindarstellung erschien nöthig, weil die Einwirkung von Alkali auch zu einer Tri-

chlorindencarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{CCl} - \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CCl} \end{matrix}$ , führen konnte,

welche bei der Oxydation ebenfalls jenes Keton liefern musste; die Reaction erfolgt demnach wohl so, dass als Zwischenproduct die nicht

beständige Säure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{OH} & \text{OH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C} - \text{COOH} \\ & \diagup \\ & \text{CCl} = \text{CClH} \end{matrix}$  auftritt.

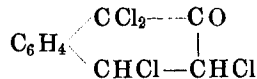
Bei Anwendung von alkoholischem Kali entsteht dagegen die in unserer ersten Abhandlung <sup>1)</sup> erwähnte Aethoxyverbindung:



Kohlensaures Natron wirkt auf das  $\beta$ -Tetrachlorketon nur langsam ein, dasselbe färbt sich roth und enthält dann Dichlor- $\beta$ -naphtochinon beigemengt.

Mit Anilin reagirt das Tetrachlorketon, wie vorauszusehen war, sehr leicht; es entsteht das bei 253° schmelzende Chloroxynaphtochinonanilid; beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure tritt keine Bildung von Dichlor- $\beta$ -naphtochinon ein. Mit Hydroxylamin konnte kein Oxim erhalten werden.

#### Tetrachlor- $\beta$ -ketohydronaphtalin,



Von sämmtlichen hier beschriebenen Ketoderivaten des  $\beta$ -Naphthols ist diese Verbindung am leichtesten zu erhalten; sie bildet sich stets, wenn  $\beta$ -Naphthol in eisessigsaurer Lösung mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Trägt man für gute Kühlung Sorge, so kann man mit einer concentrirten Lösung (1:5) arbeiten; es scheidet sich dann ein Theil des entstandenen Tetrahydrochlorids beim Stehen der chlorhaltigen Flüssigkeit ab, der Rest wird durch Wasser gefällt. Bei Anwendung verdünnterer Lösung (1:8 oder 1:10) findet keine Abscheidung statt, man fällt dann direct nach dem Einleiten mit Wasser aus. Längeres Stehen der Essigsäurelösung ist zu vermeiden, da unter Umständen Abspaltung von Salzsäure eintreten kann, welche die Bildung von Trichlorketon oder, falls noch freies Chlor vorhanden ist, die von Pentachlorketohydronaphtalin veranlassen kann. Zu beachten ist ferner, dass die Chlorirung in einer Operation zu Ende geführt wird <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1042. Bei der Bildung dieser Verbindung scheint als Zwischenproduct Dichlor- $\beta$ -naphtochinon aufzutreten, wenigstens lässt sich dieses in die sogenannte Aethoxyverbindung überführen.

<sup>2)</sup> Als zufällig eine nicht ausreichend chlorirte Lösung über Nacht stehen blieb, schieden sich, als von neuem Chlor eingeleitet wurde, feine schwach gelblich gefärbte Nadeln ab, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, aus viel Essigsäure sich umkrystallisiren liessen. Die Verbindung bildete dicke gelbliche Nadeln von 193° Schmelzpunkt, sie zeichnet sich durch

Auf die angegebene Weise erhält man das Tetrachlorhydroketon in Form eines Hydrates mit einem Molekül Wasser; dasselbe bildet weisse glänzende Blättchen, welche bei 90—91° schmelzen.

- I. 0.1701 g lieferten 0.2437 g Kohlensäure und 0.0416 g Wasser.
- II. 0.2262 g lieferten 0.3228 g Kohlensäure und 0.559 g Wasser.
- III. 0.2263 g lieferten 0.4383 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_6Cl_4O, H_2O$	I.	II.	III.
C	39.73	39.07	38.92	— pCt.
H	2.65	2.72	2.74	— »
Cl	47.02	—	—	47.47 »

Die Analysen, welche mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden sind, zeigen auf das Bestimmteste, dass Wasser vorhanden ist; eine directe Wasserbestimmung ergab aber keine ausreichenden Resultate, da etwas Zersetzung eintrat.

In wasserfreiem Zustand, entsprechend der Formel  $C_{10}H_6Cl_4O$  erhält man das Tetrahydrochlorid leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzin. Es scheidet sich dann in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 102—103° oder auch in starken weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102° aus. Mitunter krystallisirt es aus heissem Benzin in wasserhellen, monoklinen, prismatischen Krystallen, während aus einer Lösung in Aetherbenzin dicke farblose, durchsichtige Tafeln erhalten werden, welche ebenfalls dem monoklinen System angehören.

- I. 0.1779 g der bei 102—103° schmelzenden Blättchen gaben 0.2748 g Kohlensäure und 0.0328 g Wasser.
- II. 0.1382 g derselben Substanz gaben 0.2779 g Chlorsilber.
- III. 0.1668 g prismatische Krystalle gaben 0.3358 g Chlorsilber.
- IV. 0.1524 g der Tafeln gaben 0.3074 g Chlorsilber.

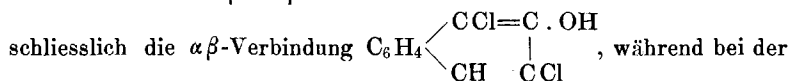
	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_6Cl_4O$	I.	II.	III.
C	42.25	42.13	—	— pCt.
H	2.11	2.05	—	— »
Cl	50.00	—	49.74	49.80 49.89 »

In Alkohol löst sich das Tetrachlorketohydronaphtalin in der Kälte zunächst ohne Veränderung, beim Stehen der Lösung, viel rascher beim Erwärmen findet Abspaltung von Salzsäure und Bildung von  $\beta$ -Trichlor- $\beta$ -ketonaphtalin statt; ganz ähnlich verhält es sich Essigsäure gegenüber. Auch beim Umkrystallisiren aus Benzin kann Abspaltung von Salzsäure eintreten, namentlich dann, wenn das

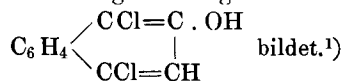
grosse Beständigkeit aus; die Analyse führte zu der einfachen Formel:  $C_{10}H_6Cl_2O$  (gefunden: 56.38 C, 2.71 H, 33.42 Cl; berechnet: 56.34 C, 2.82 H, 33.33 Cl). Wahrscheinlich handelt es sich um eine Verbindung:  $(C_{10}H_5Cl_2O)_n$ .

Rohproduct vor dem Lösen nicht sorgfältig getrocknet wurde. Bei diesen Zersetzungen sollte man eigentlich, da sich auch zwei isomere Dichlor- $\beta$ -naphthole erhalten lassen, die Bildung der beiden Trichlor- $\beta$ -ketonaphthaline erwarten, doch ist uns der Nachweis der  $\alpha$ -Verbindung, wie schon erwähnt wurde, nicht gelungen.

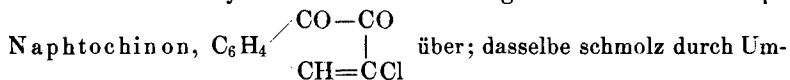
Zinnchlorür und schwefligsaures Salz wirken reducierend ein; es entsteht Dichlor- $\beta$ -naphthol und zwar in der Wärme fast ausschliesslich die  $\alpha\beta$ -Verbindung



Reduction in der Kälte sich gleichzeitig das  $\alpha\alpha$ -Derivat



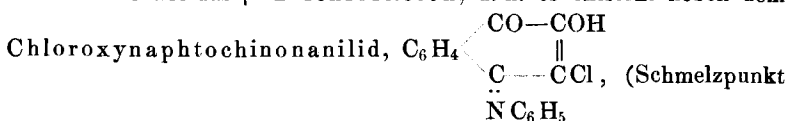
Mit einer Lösung von Natriumcarbonat zusammengerieben geht das Tetrachlorhydroderivat ziemlich glatt in Monochlor- $\beta$ -Naphthochinon,  $C_6H_4$



krystallisiren aus Chloroform gereinigt bei  $172^\circ$  und ergab bei der Analyse 18.71 pCt. Chlor, während sich 18.44 pCt. berechnen.

Die hier eintretenden beiden Reactionen — Abspaltung von Salzsäure und Austausch von 2 Atome Chlor gegen Sauerstoff — müssen gleichzeitig verlaufen; wenigstens kann nicht zunächst Austritt von Salzsäure erfolgen, da sonst Trichlorketonaphthalin hätte gebildet werden müssen, welches mit Sodalösung kein Chlor- $\beta$ -Naphthochinon giebt. Mässig concentrirte Natronlauge löst das Tetrachlorhydroketon auf, als Hauptproduct entsteht das bei  $215^\circ$  schmelzende Chloroxynaphthochinon.

Gegen Anilin verhält sich das Tetrahydrochlorid in ganz ähnlicher Weise wie das  $\beta$ -Trichlorketon, d. h. es entsteht neben dem



$253^\circ$ ), die farblose, oben bei dem Trichlorketon beschriebene Anilinverbindung. Natürlich findet hier Abspaltung von Salzsäure statt und das entstandene Trichlorketon reagirt dann mit dem Anilin.

#### *Pentachlor- $\beta$ -ketohydronaphthaline.*

In der Einleitung zu dieser Arbeit, in welcher die wesentlichsten Ergebnisse derselben kurz zusammengefasst wurden, haben wir mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3385.

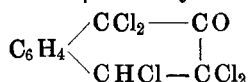
getheilt, dass das  $\alpha\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -naphthol zunächst in das oben beschriebene  $\alpha$ -Trichlor- $\beta$ -ketonaphthalin,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CCl_2-CO \\ \diagdown CCl-CH \end{matrix}$  und dieses dann durch Aufnahme von 2 Atome Chlor in das  $\alpha$ -Pentachlor- $\beta$ -ketohydronaphthalin,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CCl_2-CO \\ \diagdown CCl_2-CHCl \end{matrix}$  übergeführt werden könne <sup>1)</sup>.

Dieses  $\alpha$ -Pentachlorketon, welches stets in denselben Formen, nämlich in kleinen den bekannten Schwefelkrystallen in Farbe und Gestalt durchaus ähnlichen Doppelpyramiden mit Endfläche und steilen Domenflächen erhalten wurde, und welches immer den gleichen Schmelzpunkt zeigte, ist uns jetzt als chemisches Individuum mehr als zweifelhaft geworden; verschiedene neuere Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, dass in demselben ein nicht trennbares, anscheinend einheitliches Gemisch von 1 Molekül Tetrachlor- $\beta$ -ketonaphthalin mit 1 Molekül Hexachlor- $\beta$ -ketohydronaphthalin vorliegt, dessen Genesis allerdings noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wie wir angegeben haben, spaltet sich das vermeintliche Pentachlorid in eine Säure,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CCl_2 \cdot COOH \\ \diagdown C_2H_2Cl_3 \end{matrix}$ ; es erschien uns dieses schon auffällig, da wir bei allen derartigen Derivaten stets in der einen Seitenkette Austritt von Salzsäure und Bildung einer Vinylgruppe beobachtet haben. Ferner zeigte die Säure auffallende Aehnlichkeit mit der unten beschriebenen Säure aus dem Hexachlorketon. Bei diesen Spaltungen, die leider stets mit kleinen Mengen von Material ausgeführt werden mussten, zeigte sich dann ferner, dass ein Theil der feingeriebenen Substanz sich rasch in Alkali löste, während der ungelöste Theil eine völlig weisse Farbe annahm und nur sehr langsam in Lösung ging. Die zuerst erhaltene Lösung liess das Vorhandensein von Dichloroxyindencarbonsäure erkennen, während der Rückstand die Eigenschaften des Hexachlorketo hydronaphthalins zeigte.

Mangel an Material hat die Weiterführung dieser Beobachtungen verhindert, doch müssen wir bis auf Weiteres das  $\alpha$ -Pentachlorid aus der Reihe der Ketchloride des  $\beta$ -Naphthols streichen und uns auf die Beschreibung des sehr leicht zugänglichen  $\beta$ -Pentachlorketons beschränken. Wir hoffen aber, dass sich die Darstellung desselben aus dem  $\alpha$ -Trichlorketon noch ermöglichen lassen wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3385.

$\beta$ -Pentachlor- $\beta$ -keto-hydronaphtalin,

Man löst das oben beschriebene  $\beta$ -Trichlor- $\beta$ -ketonaphtalin in der zehnfachen Menge Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlor, lässt einige Zeit stehen und verdunstet alsdann die Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, Aether, Benzin oder Benzol wird das Chlorid gereinigt.

Die Verbindung krystallisirt in gut ausgebildeten, wasserhellen, triklinen Prismen, welche sich beim Liegen am Licht nicht färben; sie schmilzt bei 116—117°. Am schönsten krystallisirt sie aus Aether und aus Essigsäure; aus dem ersten Lösungsmittel oft in sehr grossen, scheinbar rhomboëdrischen Krystallen; beim Umkrystallisiren aus Benzol schieden sich neben wasserhellen Krystallen auch solche aus, welche an der Luft verwitterten, und glaubten wir anfangs, hier eine andere Modification unter Händen zu haben. Beim Umkrystallisiren der sorgfältig ausgesuchten und für sich gelösten beiden Formen wiederholten sich aber in jeder Lösung diese Erscheinungen, so dass es sich hier nur um Aufnahme von Benzol handeln kann, welche durch äussere Verhältnisse bedingt ist.

I. 0.2752 g lieferten 0.3789 g Kohlensäure und 0.0368 g Wasser.

II. 0.1151 g lieferten 0.2569 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OCl}_5$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 37.67	37.55	—	»
H 1.57	1.48	—	»
Cl 55.73	—	55.22	»

Von Reductionsmitteln wie Zinnchlorür und schwefligsaures Natron wird das Pentachlorhydroketon zu Trichlor- $\beta$ -naphtol reducirt, ähnlich, aber weniger leicht und glatt, wirkt Phenylhydrazin. Mit Anilin entsteht in der Kälte keine Reaction, beim Kochen bildet sich neben harzigen Producten das bei 253° schmelzende Chloroxy-naphtochinonanilid, welches, wie schon angegeben, auch aus dem Tetrachlorketon entsteht, das Anilin hat also zunächst Salzsäure entzogen. Im Uebrigen verliert dieses Pentachlorid viel weniger leicht Salzsäure, wie das isomere Derivat aus  $\alpha$ -Naphtol.

*Verhalten gegen Alkali.*

Unter dem Einfluss von Alkali erleidet das  $\beta$ -Pentachlor- $\beta$ -keto-hydronaphtalin sofort Spaltung; es entsteht unter Aufnahme der Elemente des Wassers ein Derivat des Benzols mit zwei

zweigliederigen Seitenketten, doch giebt die eine Seitenkette:  $\text{CClH} - \text{CCl}_2\text{H}$ , sofort 1 Molekül Salzsäure ab und geht in  $\text{CCl} = \text{CClH}$  resp.  $\text{CH} = \text{CCl}_2$  über. Bei Anwendung von wässrigem Alkali wird gleichzeitig die Gruppe  $\text{CCl}_2$  in  $\text{CO}$  übergeführt, bei Anwendung von alkoholischem Kali bleibt dieselbe dagegen unverändert.

Man kann darnach das  $\beta$ -Pentachlorderivat in die beiden folgenden Säuren überführen:



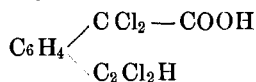
Dass die Abspaltung von Salzsäure bei dem zuerst entstehenden Product,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CCl}_2 - \text{COOH} \\ \text{CHCl} - \text{CCl}_2\text{H} \end{cases}$ , in der angegebenen Weise und nicht

unter Bildung des Hydrindenderivats,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CCl} - \text{COOH} \\ \text{CCl}_2\text{H} \\ \text{CClH} \end{cases}$ ,

erfolgt, steht ausser allem Zweifel; bei der Oxydation liefern beide die von Zincke und Frölich<sup>1)</sup> aus dem Hydrindderivat,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CHCl} \\ \text{CO} \end{cases} - \text{CCl}_2$ , erhaltene Dichlorvinylbenzoesäure.

*o*-Dichlorvinyl-dichlorbenzylcarbonsäure,



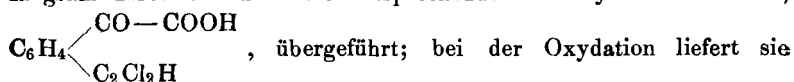
Man löst das Pentachlorketon in etwa der 20fachen Menge absoluten Alkohol in der Wärme, lässt erkalten und setzt nun concentrirte Kalilauge (25 pCt.) zu, bis die Anfangs gelbliche Farbe der Flüssigkeit bräunlich oder schmutzig-grün wird, worauf, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, das Ganze in verdünnte Salzsäure eingegossen wird. Zweckmässig arbeitet man mit nicht mehr als 2 g Substanz auf einmal, wofür 5—6 ccm Kalilauge ausreichen.

Die Säure scheidet sich Anfangs ölig aus, wird aber bei gut gelungener Operation nach einiger Zeit fest; am besten schüttelt man sofort mit Aether aus, entzieht dem Aether die Säure durch Schütteln mit Sodalösung, säuert diese an und schüttelt nochmals aus. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als bald erstarrendes Oel; sie ist stets mit Chloroxynaphtochinon verunreinigt und kann nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Aetherbenzin oder auch aus heissem Benzin rein erhalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2890.



In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, krystallisiert die Säure aus Chloroform oder Aetherbenzin in schönen, wasserhellen, glänzenden Krystallen, aus heissem Benzin in dicken, weissen Nadeln; sie schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°. In kohlensaurem Natron löst sie sich ohne Veränderung, von Aetzkalken wird sie langsam zersetzt und in die entsprechende Benzoylcarbonsäure,



Dichlorvinylbenzoësäure.

I. 0.2344 g lieferten 0.3464 g Kohlensäure und 0.0480 g Wasser.

II. 0.1236 g lieferten 0.2339 g Chlorsilber.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$	Gefunden <sup>1)</sup>		
		I.	II.	
C	40.00	40.30	—	pCt.
H	2.00	2.27	—	»
Cl	47.33	—	46.82	»

Der Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CCl}_2-\text{COOCH}_3 \\ \text{C}_2\text{HCl}_2 \end{cases}$ , kann leicht in

reinem Zustande erhalten werden; er bildet feine, weisse Nadelchen, welche bei 99—100° schmelzen; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

0.1125 g lieferten 0.2051 g Chlorsilber.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_4$	Gefunden
Cl	45.22	45.11 pCt.

Eine genauere Untersuchung verdient die beim Schmelzen der Säure eintretende Zersetzung; nach unseren bisherigen Beobachtungen verläuft dieselbe unter Abspaltung von Salzsäure und nicht von Kohlensäure, letztere tritt nur in sehr geringer Menge auf. Das Hauptproduct der Zersetzung ist ein indifferenten Körper, welcher beim Erwärmen mit Alkali langsam in Lösung geht; die Lösung enthält Dichlorvinylbenzoësäure, welche durch Schmelzpunkt (121°), Analyse (Gef. 32.57 pCt. Chlor, Ber. 32.72 pCt. Chlor) und den Methyläther (Schmp. 47°) sicher gestellt wurde.

Die Vinylseitenkette ist also intact geblieben und die Zersetzung einzig und allein innerhalb des  $\text{CCl}_2-\text{COOH}$  vor sich gegangen, doch ist dieselbe noch nicht aufgeklärt worden, da die Analyse des indifferenten Productes, welches aus heissem Benzin in weissen, wolligen Nadeln krystallisiert, keine übereinstimmenden Zahlen ergeben hat.

<sup>1)</sup> Die analysirte Säure hat wahrscheinlich noch Spuren von Chloroxy-naphtochinon enthalten.

*o*-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} - \text{COOH} \\ \text{C}_2\text{HCl}_2 \end{matrix}$

Zur Darstellung dieses Spaltungsproductes wird das Pentachlorketon im feingepulverten Zustande mit überschüssiger 25procentiger Kalilauge übergossen und dann etwas Alkohol zugefügt, es löst sich rasch und fast farblos auf und beim Ansäuern scheidet sich die Ketonsäure im flüssigen Zustand aus. Durch Auflösen in verdünnter Sodalösung und Wiederausfällen gereinigt, erstarrt sie nach kurzer Zeit.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Aether-Benzin, beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Säure in dicken, langen, deutlich gelb gefärbten Nadeln ab; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich und krystallisirt auf Zusatz von Wasser in langen feinen gelblichen Nadeln aus; in Benzin ist sie schwer löslich; sie schmilzt ohne Zersetzung bei 106—107°.

I. 0.2373 g lieferten 0.4233 g Kohlensäure und 0.0548 g Wasser.

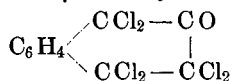
II. 0.1602 g lieferten 0,1872 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_6O_3Cl_2$	I.	II.	
C	48.98	48.65	—	pCt.
H	2.45	2.56	—	»
Cl	28.98	—	28.9	»

Der Methyläther dieser Ketonsäure ist bis jetzt flüssig geblieben und hat auch durch Einwirkung von Hydroxylamin kein festes Product daraus gewonnen werden können.

Bei der Oxydation liefert die *o*-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure in glatter Reaction die *o*-Dichlorvinylbenzoësäure, welche durch Schmelzpunkt (120—121°) eine Chlorbestimmung (gef. 32.78 ber. 32.72) sowie durch Ueberführung in den Methyläther (Schmelzpunkt 47°) identificirt wurde.

#### Hexachlor- $\beta$ -ketohydronaphtalin,



Wird aus dem Tetrachlorketon durch 6—8 stündiges Erhitzen mit 1 Theil Braunstein und 5 Theile Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht auf 140—150° dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Lange farblose, aus prismatischen Krystallen zusammengesetzte Nadeln oder compactere, anscheinend monokline, bisweilen tafelförmige Krystalle, diese letzteren Formen bilden sich beim Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol.

In heissem Alkohol oder heisser Essigsäure ziemlich löslich, ebenso in Aether und Benzol; der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

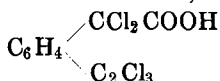
- I. 0.3010 g lieferten 0.3672 g Kohlensäure und 0.0352 g Wasser.  
 II. 0.2465 g lieferten 0.3079 g Kohlensäure und 0.0284 g Wasser.  
 III. 0.1360 g lieferten 0.3297 g Chlorsilber.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> OCl <sub>6</sub>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33.99	33.27	34.06	— pCt.
H	1.13	1.29	1.28	— »
Cl	60.34	—	—	59.97 »

Beim Behandeln mit Reductionsmitteln geht es in Trichlor- $\beta$ -naphthol über; Anilin ist ohne Einwirkung.

#### Verhalten gegen Alkali.

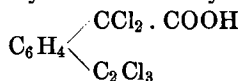
Das Hexachlorid der  $\beta$ -Reihe wird ähnlich wie die isomere Verbindung der  $\alpha$ -Reihe von Alkali erst in alkoholischer Lösung angegriffen, dann aber tritt leicht Spaltung ein und erfolgt dieselbe wie bei dem Pentachlor- $\beta$ -keton zwischen den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen; es entsteht, da gleichzeitig Salzsäure austritt, die Säure



Gegen wässriges Alkali ist diese Säure aber nicht beständig, sie geht durch dasselbe in eine Ketonsäure über, welche wohl identisch sein dürfte mit derjenigen Säure, welche Zincke durch Spaltung des Tetrachlor- $\beta$ -diketohydronaphtalins erhalten hat<sup>1)</sup>. Beide Säuren sind leider flüssig geblieben und hat aus ihnen kein krystallisirendes Derivat erhalten werden können, so dass eine Vergleichung bis jetzt nicht möglich war.

Bei der Oxydation liefern die in Rede stehenden Säuren *o*-Trichlorvinylbenzoësäure.

#### *o*-Trichlorvinyl-dichlorbenzylcarbonsäure,



Man löst das Hexachlorketoderivat in heissem Alkohol, lässt etwas erkalten und fügt concentrirte Kalilauge zu, übersättigt, sobald eine Probe der alkalischen Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird, mit Salzsäure und lässt bis zum Krystallinschwerden der Säure stehen. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wird sie gereinigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 489.

Farblose Nadeln oder dicke, längliche Tafeln, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei 150° unter Zersetzung schmelzend; die Säure bietet also ähnliche Erscheinungen dar, wie die oben beschriebene

Säure:  $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2 - COOH \\ C_2Cl_2H \end{cases}$  Bei der Oxydation liefert sie *o*-Trichlorvinylbenzoësäure, welche durch Schmelzpunkt (163°) und den Methyläther identificirt wurde.

I. 0.2358 g lieferten 0.3090 g Kohlensäure und 0.0373 g Wasser.

II. 0.1537 g gaben 0.3271 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_5Cl_3O_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	35.87	35.82	—	pCt.
H	1.49	1.75	—	»
Cl	53.06	—	52.65	»

Der Methyläther krystallisirt in feinen farblosen, leicht löslichen Nadeln, welche bei 83—84° schmelzen.

0.1344 g lieferten 0.2744 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{12}H_7Cl_3O_2$	Gefunden
Cl	50.93	50.51 pCt.

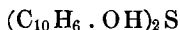
Beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron oder beim Lösen in Aetznatron verändert sich die Säure, beim Ansäuern fällt eine ölige Säure aus, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; wie schon erwähnt wurde, halten wir dieselbe für die entsprechende Ketonsäure.

### 655. Stanislas Onufrowicz: Ueber ein $\beta$ -Naphtolmonosulfid.

(Eingegangen am 29. December.)

Nach Angaben von Dahl & Co.<sup>1)</sup> entsteht beim Erhitzen des  $\beta$ -Naphtols mit Schwefel, am besten unter Zugabe von Bleioxyd, ein schwefelhaltiger krystallinischer Körper, welcher bei 214° schmelzen soll. Eine Analyse ist nicht vorgenommen worden, aber es wird vorausgesetzt, dass dieser Körper ein Naphtolmonosulfid sein möchte.

Tassinari<sup>2)</sup> erhielt später aus dem  $\beta$ -Naphtol mit zweifach Chlorschwefel in der That eine einfach geschwefelte Verbindung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, Ref. 639, aus dem D. P. 35788.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, Ref. 324.