

2. Da die thatsächliche Norm für die Auswerthung der Atomgewichte aller anderen Elemente der Sauerstoff ist, so ist es durch nichts gerechtfertigt, wenn diese Norm nicht als solche behandelt wird. Von den möglichen Werthen, welche man für den Sauerstoff wählen könnte, empfiehlt sich am meisten $O=16.000$.

Leipzig, im April 1889.

Physik.-chem. Laboratorium.

208. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol.

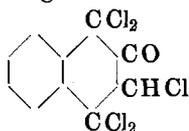
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

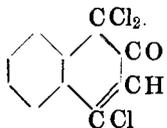
Vierte Mittheilung.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Ueber α -Pentachlor- β -ketohydronaphtalin und über eine Verbindung von Tetrachlor- β -ketonaphtalin mit Hexachlor- β -ketohydronaphtalin von Th. Zincke und O. Kegel.

In unserer ersten Mittheilung ¹⁾ über die Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol haben wir bei der Zusammenstellung der erhaltenen Verbindungen unter No. XII auch ein Pentachlorketohydronaphtalin


 aufgeführt, welches durch Einwirkung von

Chlor auf das α -Trichlorketon
 
 in essigsaurer Lösung

erhalten worden war.

Bei eingehender Untersuchung aber und aufmerksam gemacht durch verschiedene Beobachtungen haben wir dieses Pentachlorketoderivat mit Sicherheit als eine Verbindung von Tetrachlor- β -ketonaphtalin mit Hexachlor- β -ketohydronaphtalin erkannt und deshalb bei der Fortsetzung unserer Mittheilungen ²⁾ das α -Pentachlor- β -ketohydronaphtalin vorläufig aus der Reihe der be-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3378.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3552.

kannten Ketchloride des β -Naphthols gestrichen, wenn auch die Hoffnung, dasselbe noch darstellen zu können, keineswegs aufgegeben wurde.

In der That ist es uns jetzt gelungen des α -Pentachlor- β -keto-hydronaphthalins habhaft zu werden; wir haben es ohne Schwierigkeit aus dem oben erwähnten α -Trichlorketon darstellen können, aber nicht in essigsaurer Lösung, sondern in Schwefelkohlenstofflösung; die allgemeinen Beziehungen sind also genau so, wie wir sie früher ¹⁾ entwickelt haben; eine Spaltung des Pentachlorids mit wässrigem Alkali in der angegebenen Richtung ²⁾ hat sich aber nicht erreichen lassen.

Bei Gegenwart von Essigsäure ist das α -Pentachlorketon nicht beständig, es verliert Salzsäure und geht in das Tetrachlorketon C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup CCl_2-CO \\ \diagdown CCl=CCl \end{matrix}$ über; seine Darstellung in essigsaurer Lösung ist daher nicht möglich.

Diese leichte Zersetzlichkeit konnten wir nicht wohl voraussetzen, wir mussten vielmehr annehmen, dass mit derselben Leichtigkeit, mit

welcher aus dem β -Trichlorketon C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup CCl_2-CO \\ \diagdown CH=CCl \end{matrix}$ das

β -Pentachlorid C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup CCl_2-CO \\ \diagdown CHCl-CCl_2 \end{matrix}$ erhalten wird, sich aus der

isomeren α -Verbindung das zugehörige Pentachlorid werde darstellen lassen. Und da wir in Eisessiglösung einheitliche, gut charakterisirte Krystalle erhielten, in welchen auf 10 Atome Kohlenstoff 5 Atome Chlor enthalten waren, so kam uns kein Gedanke, dass wir eine Verbindung von zwei verschiedenen Ketonen — einem Tetrachlor- und einem Hexachlorketon — und nicht ein einheitliches Pentachlorketon unter Händen hatten.

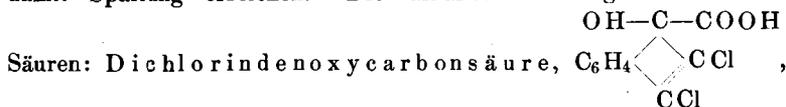
Auch die Reactionen liessen dieses nicht gleich erkennen; mit Zinnchlorür und mit Anilin erhielten wir Umsetzungen, wie wir sie bei einem derartigen Pentachlorketon erwarten durften und erst das genaue Studium der Einwirkung von Alkali zeigte uns unseren Irrthum. Würde diese Reaction versagt haben, so hätten wir noch lange jenes Gemisch für ein α -Pentachlorketon halten können und wäre dann zufällig auch die Einwirkung von Chlor auf das α -Trichlorketon in Schwefelkohlenstofflösung versucht worden, so würde man zu einem zweiten α -Pentachlorketon gekommen sein, ohne eine Erklärung für die Isomerie geben zu können.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3380.

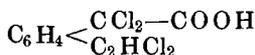
²⁾ Diese Berichte XVI, 3383.

Einiges Interesse verdienen die hier beobachteten Verhältnisse jedenfalls und lassen wir deshalb den Gang der Untersuchung des vermeintlichen Pentachlorids etwas ausführlicher folgen.

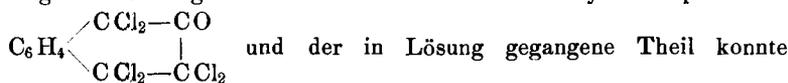
Beim Behandeln mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung entstand in richtiger Ausbeute Trichlor- β -naphthol; mit Anilin unter Abspaltung von Salzsäure Anilidochloroxynaphthochinon (Schmelzpunkt 253°), ein uns so gut bekannter Körper, dass wir uns mit einem Reagenzrohrversuch begnügten und die Quantität des entstandenen Productes nicht weiter bestimmten. Beim Behandeln mit verdünntem Alkali trat anscheinend keine andere Wirkung ein, als dass die gelbe Farbe unseres Pentachlorids in eine weisse überging; mit concentrirtem Alkali, unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Alkohol, liess sich jedoch, wenn auch nicht ganz leicht, Lösung und damit Spaltung erreichen. Die alkalische Lösung enthielt zwei



deren Bildung leicht verständlich war und eine Säure mit 5 Atomen Chlor, für welche wir die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3 \end{array}$ adoptiren mussten, so wenig wahrscheinlich dieselbe, früheren Erfahrungen zufolge auch erschien; wir erwarteten vielmehr die Säure:



Bei der Oxydation gab jene Säure die oft von uns erhaltene Trichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_2\text{Cl}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$, deren Bildung vollends unerklärlich war und die nur aus der Säure $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{Cl}_3 \end{array}$ entstehen konnte. Letztere hatten wir aus dem Hexachlorketohydronaphthalin erhalten und bei einem Vergleich derselben mit der Säure aus dem scheinbaren Pentachlorketon ergab sich, dass keine Verschiedenheiten beobachtet werden konnten. In dem Pentachlorketon musste demnach Hexachlorhydroketon enthalten sein; es gelang aber nicht, dasselbe durch fractionirte Krystallisation abzuscheiden, welches Lösungsmittel und welche Bedingungen wir auch wählten, wir erhielten immer wieder unser ursprüngliches Pentachlorketon. Leicht gelingt dagegen die Abscheidung mit verdünntem Alkali; die oben erwähnte Farbenänderung ist bereits eine Zersetzung der Verbindung, der eine Component löst sich, während der andere zurückbleibt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte er alle Eigenschaften des Hexachlorketohydronaphthalins



natürlich nur das Tetrachlorketonaphtalin $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CCl=CCl \end{cases}$ sein. —

In der That konnten wir unser Pentachlorid mit grösster Leichtigkeit erhalten als wir jene beiden Verbindungen im richtigen Verhältniss in Aether-Benzin lösten und auskrystallisiren liessen, es schied sich einzig und allein die Combination ab, Tetra- oder Hexachlorketon war nicht aufzufinden.

Die chemische Natur der Verbindung war durch diese Versuche aufgeklärt, nicht aber die Entstehung derselben aus α -Trichlor-

β -keton, $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CCl=CH \end{cases}$; das Studium des α -Pentachlorids,

$C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CCl_2-CHCl \end{cases}$, hat hier die wünschenswerthe Klarheit gebracht.

Dasselbe ist wenig beständig, es verliert, wenn es aus dem Trichlorketon bei Gegenwart von Essigsäure dargestellt wird, sofort

Salzsäure und geht in Tetrachlorketon, $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CCl=CCl \end{cases}$, über,

welches nun seinerseits mit überschüssigem Chlor längere Zeit in Berührung zwei Atome Chlor addirt und langsam in das Hexachlorketon übergeht, welches in dem Maasse, wie es entsteht, mit dem Tetrachlorketon die moleculare Verbindung eingeht.

Das Vereinigungsstreben der beiden Ketoderivate ist ein recht energisches, die Molecularverbindung entsteht auch unter ganz ungunstigen Verhältnissen, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

Da das als Ausgangsmaterial dienende $\alpha\alpha$ -Dichlor- β -naphtol¹⁾ nur in geringer Menge bei der Reduction des Tetrachlorketohydro-naphtalins entsteht und sich überdies von der in grosser Menge entstehenden isomeren $\alpha\beta$ -Verbindung schwierig trennen lässt, so suchten wir alle Krystallisationen, aus welchen durch weiteres Umkrystallisiren keine $\alpha\alpha$ -Verbindung mehr zu erhalten war, dadurch nutzbar zu machen, dass wir sie in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Chlor behandelten.

Beide Dichlor- β -naphtole mussten so in die Pentachlorketone übergehen, deren Trennung, da das β -Pentachlor- β -keton farblos, das isomere Derivat unseren damaligen Beobachtungen zufolge gelb gefärbt war, leicht gelingen musste. In der That konnten wir auf diese Weise alle Nebenproducte aufarbeiten. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes schied sich zunächst reines β -Derivat aus,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3387.

dann ein Gemenge, welches durch Auslesen getrennt wurde; wir haben so die Hauptmenge des zu unseren ersten Versuchen dienenden vermeintlichen α -Pentachlorids dargestellt; das Vorhandensein grosser Mengen der isomeren β -Verbindung verhindert also in keiner Weise das Zusammentreten der beiden Verbindungen.

Worin der Grund für diese Anziehung liegt, vermögen wir nicht anzugeben; man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man an physikalische, besonders an gleiche krystallographische Verhältnisse denkt. Leider hat sich das Tetrachlor- β -ketonaphtalin einer krystallographischen Untersuchung nicht unterziehen lassen; es war nicht möglich, auch nur einigermaassen ausgebildete Krystalle zu erhalten.

Da es sich hier um zwei ganz verschiedene chemische Verbindungen — das Tetrachlorketon eines Dihydronaphtalins und das Hexachlorketon eines Tetrahydronaphtalins — handelt, so kann kein Vergleich mit dem Verhalten der Rechts- und Linksweinsäure oder der α - und β -Thiophencarbonsäure gemacht werden.

Vergleichbar scheinen uns aber die hier geschilderten Beobachtungen mit denen von Blank ¹⁾ im Wislicenus'schen Laboratorium bei den Chloriden des Tolans gemachten. Blank beschreibt ein Ditolanhexachlorid, welches sich durch Zusammenbringen von Di- und Tetrachlorid bildet: bei einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab dasselbe indessen Werthe, welche für das halbe Moleculargewicht stimmen, also gegen das Vorliegen eines Ditolanhexachlorids sprechen. Blank legt aber Angesichts der Bildungsweisen diesen Bestimmungen keinen entscheidenden Werth bei.

Diese Bildungsweisen stimmen aber merkwürdig überein mit denen unseres Dekachlordiketons: $C_{10}H_4Cl_4O + C_{10}H_4Cl_6O$; durch Einwirkung von Chlor auf die Dichloride, sowie durch Zusammenkrystallisirenlassen von α -Dichlorid (plansymmetrisch) mit Tetrachlorid hat Blank das Ditolanderivat dargestellt. Auffallend erscheint nur, dass unter den letzteren Bedingungen das β -Dichlorid (centrischsymmetrisch) kein Hexachlorid liefert. Das kann aber in krystallographischen Verhältnissen begründet sein; das α -Dichlorid sowie das Tetrachlorid krystallisiren rhombisch und das Hexachlorid scheint nach Blank ebenfalls rhombisch zu sein; das β -Dichlorid müsste demnach eine andere Krystallform zeigen; zur Bildung von Hexachlorid wird es wahrscheinlich erst dann beitragen, wenn es in die α -Modification übergegangen ist.

Nach unseren Erfahrungen mit den Ketonen halten wir es für möglich, dass auf chemischem Wege das Ditolanhexachlorid als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 29.

eine Molekülverbindung von Di- und Tetrachlorid wird erkannt werden können; die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult macht dieses mehr wie wahrscheinlich.



Die Darstellung dieser Verbindung aus dem α -Trichlor- β -ketonaphtalin, $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CCl=CH \end{cases}$, gelingt in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff leicht und sicher; man löst das Keton in der 15—20fachen Menge Schwefelkohlenstoff und leitet unter Abschluss von feuchter Luft einen langsamen Strom von gut getrocknetem Chlor ein, die Addition erfolgt nur langsam, man muss daher längere Zeit einleiten und die Flüssigkeit muss stark nach Chlor riechen. Nach 12stündigem Stehen lässt man rasch verdunsten, wäscht den Rückstand mit etwas Benzin ab und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um.

Das α -Pentachlor- β -keton krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen, prächtigen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen; bei längerem Aufbewahren werden dieselben leicht trübe; am Licht nehmen sie eine gelbliche Farbe an; der Schmelzpunkt liegt bei 123°. In Benzin ist das Pentachlorketon nur wenig, in Benzol leichter löslich; von Aether wird es leicht gelöst, doch findet in der ätherischen Lösung schon Abspaltung von Salzsäure statt. Alkohol und Essigsäure führen dieselbe sehr rasch herbei; bei der Abspaltung von Salzsäure entsteht das früher von uns beschriebene Tetrachlor- β -ketonaphtalin.

Die Analyse ergab:

- I. 0.2133 g lieferten 0.2952 g Kohlensäure und 0.0372 g Wasser.
 II. 0.1100 g lieferten 0.2499 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_{10}H_5Cl_5O$	I.	II.	
C	37.67	37.74	—	
H	1.57	1.94	—	»
Cl	55.73	—	55.77	»

Eine krystallographische Untersuchung, welche, ebenso wie die folgenden, Hr. E. Jenssen im mineralogischen Institut zu Breslau unter Leitung von Prof. Hintze ausgeführt hat, ergab:

Krystallsystem: Monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.87672 : 1 : 0.41387$$

$$\beta = 60^\circ 57'$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \infty P; \quad q = (011) P \infty; \quad b = (010) \infty P \infty;$$

$$n = (210) \infty P 2.$$

$$m : b = (110) : (010) = 52^\circ 32'$$

$$q : m = (011) : (110) = 53^\circ 56'$$

$$q : b = (011) : (010) = 67^\circ 31'$$

Die Krystalle spalten deutlich nach b (010). Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der Verticalen im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von:

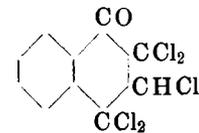
Li	Na	Tl
16° 22'	17° 57'	12° 27'

Die Symmetrieaxe, Axe der grössten Elasticität, ist die erste Mittellinie.

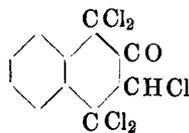
In der Constitution entspricht dieses Derivat dem in unserer ersten Abhandlung¹⁾ beschriebenen Pentachlorketon des α -Naphthols, welches sich sehr leicht erhalten lässt, während das isomere β -Derivat der α -Reihe noch nicht dargestellt worden ist.

In seinem allgemeinen Verhalten gleicht denn auch das α -Pentachlor- β -keton dem isomeren α -Ketoderivat; es verliert wie dieses leicht Salzsäure und geht in ein Tetrachlorketonaphthalin über, doch erfolgt diese Abspaltung von Salzsäure mit ausnehmender Leichtigkeit; wir haben sie schon beim Umkrystallisiren aus Aetherbenzin in der Kälte eintreten sehen. Darauf beruht es wohl auch, dass beim Reduciren stets Trichlor- β -naphthol erhalten wird, während aus dem α -Naphtholderivat bei der Reduction mit Zinnchlorür, welches zunächst 2 Atome Chlor entzieht, Dichlor- α -naphthol entsteht.

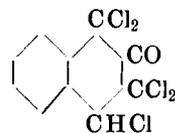
Die Neigung, Salzsäure abzugeben, findet sich nicht bei dem isomeren β -Pentachlor- β -keto-hydronaphthalin²⁾, welches im Gegentheil durch Alkali direct Spaltung erleidet. Dieser ganz wesentliche Unterschied in dem Verhalten beider Verbindungen der β -Naphtholreihe muss natürlich durch die verschiedene Stellung des Wasserstoffatoms bedingt werden, welches in den betreffenden Derivaten in verschiedener Weise von den übrigen Atomen beeinflusst wird; auch die graduelle Verschiedenheit des α -Pentachlor- α - und β -Ketons lässt sich ganz gut verstehen:



α -Pentachlor- α -keton



α -Pentachlor- β -keton

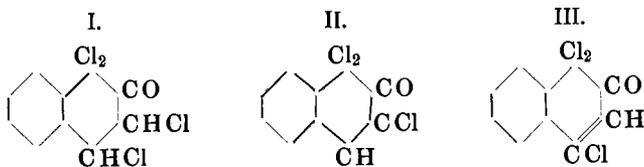


β -Pentachlor- β -keton.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1044.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3554.

Auch das Tetrachlorhydroketon der β -Reihe (I) verliert, wie wir schon berichtet haben, leicht Salzsäure, wobei nur β -Trichlorketon (II) und kein α -Trichlorketon (III) entsteht:



Diese Beobachtung erschien uns anfangs auffällig, sie wird jetzt verständlich; der Austritt der Salzsäure kann eben nur in einer Richtung leicht erfolgen und die Bildung des α -Trichlorketons ist damit ausgeschlossen. Wenn jenes Tetrachlorhydroketon aber bei der Reduktion kleine Mengen von $\alpha\alpha$ -Dichlor- β -naphthol liefert, so wird wohl zunächst Reduktion und dann erst Abspaltung von Salzsäure stattfinden, welche nun in anderer Weise verlaufen kann. Aehnlich wie bei dem Pentachlorketon der α -Reihe muss Zinnchlorür aber auch hier Chlor entziehend wirken, da neben den beiden Dichlor- β -naphtholen stets kleine Mengen von Monochlor- β -naphthol entstehen, worauf wir noch nicht aufmerksam gemacht haben.

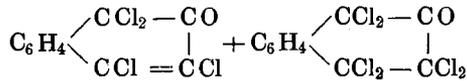
Was im Uebrigen das Verhalten des α -Pentachlor- β -keto-hydronaphthalins angeht, so ergibt sich dasselbe aus dem leichten Uebergang in Tetrachlor- β -ketonaphthalin; man erhält dieselben Umsetzungen wie mit diesem Derivat. Zinnchlorür reducirt zu Trichlor- β -naphthol, Anilin führt Bildung des Anilidochloroxy-naphthochinons (253° Schmp.) herbei, in alkoholischer Lösung entsteht durch Aetzkali das mehrfach erwähnte Aethoxyderivat¹⁾; wässriges Alkali löst leicht unter Bildung der Dichloroxyindencarbonsäure, doch scheint die Menge der letzteren kleiner zu sein, als wenn man von einer entsprechenden Menge des Tetrachlorketons ausgeht; es ist daher nicht ganz unmöglich, dass noch eine andere Reaction, nämlich eine Spaltung des Ringes zwischen der CCl_2 - und der CO -

Gruppe eintritt, welche zu der Säure C_6H_4

$$\begin{array}{l} \text{C Cl}_2\text{H} \\ \text{C Cl} - \text{CHCl} - \text{COOH} \end{array}$$
führen könnte. Die kleine Menge von Pentachlorid, welche wir zu diesen Versuchen verwenden konnten, erlaubt aber hierüber keine sichere Entscheidung. Eine Spaltung des Ringes zwischen den Gruppen CHCl und CO scheint ausgeschlossen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1042 und 355.

Verbindung von Tetrachlor- β -ketonaphtalin
mit Hexachlor- β -ketohydronaphtalin,



Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden; aus α - α -Dichlor- β -naphtol oder aus α -Trichlor- β -ketonaphtalin erhält man sie, wenn dieselben in essigsaurer Lösung so lange mit Chlor behandelt werden bis dasselbe vorwaltet; man lässt etwa 24 Stunden stehen und verdunstet dann den Eisessig. Bequemer ist es, von den Componenten auszugehen, diese im Verhältniss der Moleculargewichte in Aether zu lösen und die Lösung nach Zusatz von Benzin langsam verdunsten zu lassen.

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in kleinen gut ausgebildeten rhombischen Doppelpyramiden, welche in Farbe und Gestalt ganz und gar den bekannten Schwefelkrystallen gleichen. Aus Aetherbenzin werden grosse, stark glänzende Krystalle erhalten, welche einen anderen Habitus zeigen, aber doch noch an Schwefelkrystalle erinnern, der Schmelzpunkt ist kein ganz scharfer, die Krystalle schmelzen allerdings zwischen 86° und 87° , die geschmolzene Masse ist aber trübe und wird erst bei etwa 96° klar. Die Analyse ergab:

- I. 0.2653 g lieferten 0.3684 g Kohlensäure und 0.034 g Wasser.
II. 0.1481 g lieferten 0.3332 g Chlorsilber.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_{10}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	37.79	37.81	—	»
H	1.26	1.42	—	»
Cl	55.90	—	55.66	»

Die krystallographische Untersuchung durch Hrn. E. Jensen ergab:

Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0.58904 : 1 : 0.68121.$$

Beobachtete Formen:

1. Aus Dichlor- β -naphtol in essigsaurer Lösung dargestellt:
 $0 = (111)P$; $c = (001)oP$; $b = (010) \infty \bar{P}\infty$; $d = (106) \frac{1}{6}\bar{P}\infty$.

2. Aus den Componenten in Aether-Benzinlösung:

$$\begin{aligned} 0 &= (111)P; b = (010) \infty \bar{P}\infty; a = (100) \infty \bar{P}\infty; \\ m &= (430) \infty \bar{P} \frac{4}{3}; s = (433) \frac{4}{3} \bar{P} \frac{4}{3} \\ 0 : 0 &= (111) : (11\bar{1}) = 73^\circ 23' \\ 0 : 0 &= (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 48^\circ 2' \end{aligned}$$

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (100); die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität ist die Makrodiagonale.

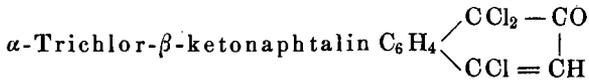
In Lösung tritt Spaltung der Verbindung in die beiden Componenten ein, wie sich dieses aus der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode ergibt.

Die Bestimmung wurde in dem von Beckmann empfohlenen Apparat ausgeführt, es ergab sich bei 0.342 g Substanz in 28.914 g Eisessig eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes um 0.147°; auf weiteren Zusatz von 0.201 g Substanz zu dieser Lösung eine Erniedrigung von 0.09°; hieraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 314 resp. 315, während die Formel $\frac{C_{20}H_8Cl_{10}O_2}{2}$ 317.5 verlangt.

Das chemische Verhalten ergibt sich aus dem eingangs Gesagten und bedarf keiner nochmaligen Auseinandersetzung.

Ob auch andere Ketochloride des Naphtalins Neigung zum Zusammenkrystallisiren zeigen, vermögen wir noch nicht zu sagen, es verlohnt sich aber wohl der Mühe, einige dahin gehende Versuche anzustellen, namentlich wollen wir eine Vergleichung der beiden tautomeren Tetrachlorketone der α -Reihe, welche beide gut krystallisiren, in dieser Beziehung vornehmen.

Die krystallographischen Verhältnisse sollen ebenfalls, soweit es angeht, berücksichtigt werden; Hr. Prof. Hintze wird die verschiedenen Ketochloride in seinem Institute untersuchen lassen und sind die Verbindungen der β -Reihe bereits durch Hrn. Jenssen gemessen. Wir führen die Ergebnisse dieser Untersuchung hier kurz an¹⁾ und lassen das bezügliche über die α -Reihe später folgen. Wie schon erwähnt, hat sich das Tetrachlor- β -Ketonaphtalin nicht messen lassen.



Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0.49026 : 1 : 3.0047.$$

$$\text{Beobachtete Formen: } m = (110) \infty P; b = (010) \infty \overset{\vee}{P} \infty,$$

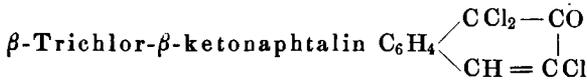
$$c = (001) \circ P, q = (011) \overset{\vee}{P} \infty$$

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 52^\circ 14'$$

$$g : c = (011) : (001) = 71^\circ 37'$$

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (100). Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist die Vertikale.

¹⁾ Ausführlich wird Hr. Jenssen dieselben in der Zeitschrift für Krystallographie mittheilen.



Krystallsystem: Monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.90166 : 1 : 0.55983 \quad \beta = 59^\circ 57'.$$

Beob. Formen: $m = (110) \infty P$, $c = (001) o P$, $b = (010) \infty P \infty$,
 $o = (\bar{1}11) P$, $s = (\bar{1}21) 2 P 2$, $x = (20\bar{1}) 2 P \infty$

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 75^\circ 45'$$

$$m : c = (110) : (001) = 66^\circ 28'$$

$$c : o = (001) : (\bar{1}11) = 46^\circ 26'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Auf der Basis tritt eine optische Axe aus.



Krystallsystem: Monosymmetrisch¹⁾

$$a : b : c = 1.0121 : 1 : 1.3603 \quad \beta = 73^\circ 8'.$$

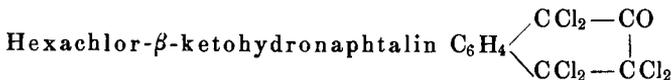
Beobachtete Formen: $m = (110) \infty P$, $a = (100) \infty P \infty$,
 $c = (001) o P$, $o = (\bar{1}11) P$, $c = (\bar{2}21) 2 P$

$$m : m (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 88^\circ 10'$$

$$c : m (001) : (110) = 77^\circ 58'$$

$$c : o (001) : (\bar{1}11) = 71^\circ 74'$$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, bildet mit der Basis im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von $51^\circ 50'$ (für Natriumlicht).



Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0.49270 : 1 : 0.68275.$$

Beobachtete Formen: $m = (110) \infty P$, $c = (001) o P$, $o = (111) P$,
 $s = (122) \checkmark P 2$; $d = (104) \frac{1}{4} \bar{P} \infty$

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 52^\circ 27\frac{1}{2}'$$

$$m : o = (110) : (111) = 32^\circ 55'$$

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3554 steht irrthümlicherweise: »Triklin«.

Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (110). Die Axe der grössten Elasticität ist für alle Farben die Vertikale, dagegen ist dieselbe nur für die rothen Strahlen die erste Mittellinie, während die Makrodiagonale die erste Mittellinie für die gelben und grünen Strahlen ist.

209. E. Fromm und E. Baumann: Ueber Thioderivate der Ketone.

(Eingegangen am 13. April.)

1. Trithioacetone, $C_9H_{18}S_3$.

Während man eine grössere Zahl von Verbindungen kennt, welche durch Substitution des Sauerstoffatoms im Aldehyd durch Schwefel zu Stande kommen, sind bis jetzt nur einige wenige Körper bekannt, welche in ähnlicher Weise von den Ketonen sich ableiten.

Der einfach geschwefelte Aldehyd C_2H_4S ist als eine bei 40^0 siedende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht polymerisirt, erst in neuester Zeit von Marckwald¹⁾ bei der Spaltung von Rhodanthialdin durch Wasser gewonnen worden.

Seit längerer Zeit kennt man dagegen den Trithioaldehyd (C_2H_4S)₃, welcher in nicht weniger als 3 isomeren Formen auftritt, welche dasselbe Moleculargewicht besitzen und als α -, β - γ -Trithioaldehyde unterschieden werden. Diese Körper zeigen unter einander einige Beziehungen, welche man neuerdings bei den geometrisch Isomeren öfters beobachtet hat. Klinger²⁾, welcher den α - und den β -Trithioaldehyd entdeckt hat, fand dass die bei 101^0 schmelzende α -Verbindung bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und von Acetylchlorid in den β -Trithioaldehyd, welcher bei 125^0 schmilzt, übergeht. α - und β -Trithioaldehyd sieden beide bei 245 — 246^0 .

Der γ -Trithioaldehyd ist von Marckwald²⁾ bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins durch siedendes Wasser erhalten worden; er schmilzt bei 76^0 , siedet ohne Zersetzung bei 242^0 , und wird durch Säuren nicht in die β -Verbindung umgewandelt.

Ein Dithioaldehyd (C_2H_4S)₂ ist bis jetzt, wenigstens im freien Zustande, nicht bekannt. Als ein Derivat dieses Körpers ist aber die sauerstoffhaltige Verbindung anzusehen, $C_2H_4O + C_2H_4S$ ³⁾, welche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1830.

²⁾ Diese Berichte XI, 1023.

³⁾ Klinger, diese Berichte IX, 1893.