

101. Th. Zincke und O. Fuchs: Umwandlung der Ketochloride des Resorcins und Orcins in *R*-Pentenderivate.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die Ketochloride des Resorcins und Orcins lassen sich mit Hülfe der aus ihnen darstellbaren gechlorten  $\delta$ -Ketonsäuren in Chlorderivate des *m*-Diketo-*R*-pentens,  $C_5H_4O_2$ , überführen. Bekannt sind bis jetzt sieben derartige Säuren:

Aus Pentachlorresorcinn	}	$CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ I.
		$CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ II.
aus Hexachlorresorcinn	}	$CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ III.
		$CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ IV.
aus Pentachlororcinn	}	$CHCl_2.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ V.
		$CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ VI.
aus Heptachlorresorcinn <sup>1)</sup>		$CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$ VII.

Dass die Säure aus Heptachlorresorcinn leicht in Tetrachlor-diketo-*R*-penten,  $C_5Cl_4O_2$ , übergeht, haben schon Zincke und Rabinowitsch<sup>2)</sup> bei ihren ersten Untersuchungen über Resorcinn beobachtet, es genügt hier ein einfaches Kochen mit Wasser.

Die übrigen Säuren lassen sich auf diese Weise nicht in *R*-Pentenderivate umwandeln, wohl aber durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, etwas umständlicher auch durch Behandeln mit kohlen-saurem Natron und Erhitzen der so entstehenden Säuren für sich.

Die durch Sodalösung eintretende Reaction ist schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden, wir haben sie bis jetzt nicht im Einzelnen verfolgen können, auch die entstehenden Säuren noch nicht in reinem Zustand in Händen gehabt, aber das Verhalten dieser Verbindungen gestattet doch schon einen Schluss auf ihre Constitution.

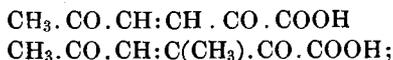
Wir glauben, dass mit Ausnahme der Säure III aus Hexachlorresorcinn, bei welcher die Reaction ganz anders verläuft, die in Rede stehenden Verbindungen im Wesentlichen in  $\delta\alpha$ -Diketosauren übergehen. Nebenreactionen bleiben allerdings nicht aus, so zeigen die Säuren, welche  $CCl_3.CO$  enthalten, Neigung, Chloroform abzuspalten, namentlich ist dieses bei der Säure IV der Fall. Auch die Säure V aus Orcinn unterliegt einer Nebenreaction, aber die Bildung

<sup>1)</sup> Eine Säure  $CCl_2H.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$  hat bis jetzt aus dem Heptachlorresorcinn nicht dargestellt werden können. Mit essigsauerm Natron kann man allerdings Spaltung erreichen, gegen alles Erwarten wird aber gleichzeitig Chlor eliminirt, man erhielt die Säure:  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.COO$  (I). Ber.: Cl 59.03; gef. Cl 58.73, 58.95.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 919.

einer  $\delta\alpha$ -Diketonsäure lässt sich bei ihr doch constatiren. Die aus Heptachlorresorcin entstehende Säure, welche im Gegensatz zu den übrigen Säuren der Grenzreihe angehört, hat sich bis jetzt nicht in eine Diketonsäure umwandeln lassen, sie wird durch Soda sofort in Chloroform und Pentachlorglutarsäure gespalten<sup>1)</sup>.

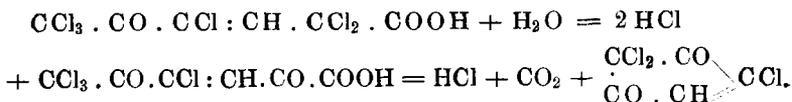
Die von den sechs ungesättigten Ketonsäuren ableitbaren Verbindungen können auf die folgenden beiden Säuren zurückgeführt werden:



es sind Halogenderivate derselben.

Die Gründe, welche uns zur Annahme solcher Diketonsäuren führen, sind folgende: Treten Nebenreactionen in den Hintergrund, so werden für 1 Aeq. Säure, um Neutralisation zu erreichen, mehr als 3 Aeq. Soda verbraucht, d. h. es spalten sich 3 Mol. Salzsäure ab, deren Chlor aus den Gruppen  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{H}$ ,  $\text{CCl}_2$  stammen kann. Dass  $\text{CCl}_3$  zwei Atome Chlor gegen Sauerstoff austauschen sollte, ist wenig wahrscheinlich, es würde ein Säurechlorid entstehen, welches sich weiter zersetzen müsste. Ist es die Gruppe  $\text{CCl}_2\text{H}$ , welche in Mitwirkung gezogen wird, so muss sich eine Aldehydsäure,  $\text{HOC} \cdot \text{CO}$  enthaltend, bilden; behandelt man aber die fraglichen Säuren mit Chlorkalk, so bilden sich unter Abtrennung von 1 Atom Kohlenstoff als Kohlensäure stets Säuren, welche  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  enthalten<sup>2)</sup>. Dass diese Gruppe aus  $\text{HOC} \cdot \text{CO}$  durch Einwirkung von Chlorkalk hervorgehen soll, ist nicht denkbar und so bleibt nur  $\text{CCl}_2$  über, welches unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure in  $\text{CO}$  übergeht. Einen weiteren Beweis sehen wir in dem Verhalten der Säuren selbst, beim Erhitzen treten Kohlensäure und Salzsäure aus, es entstehen Diketone, aber keine  $o$ -Derivate, was der Fall hätte sein müssen, wenn die Säuren  $\text{HOC} \cdot \text{CO}$  enthielten.

Die folgenden Formeln drücken den Verlauf der Reaction aus (Säure II als Beispiel):



In ganz ähnlicher Weise wird man die Bildung der Diketone aus den  $\delta$ -Ketonsäuren unter dem Einfluss von Schwefelsäure interpretiren müssen; auch hier werden sich zuerst  $\delta\alpha$ -Diketonsäuren bilden und diese sich dann condensiren. Dass die  $\delta$ -Ketonsäuren zunächst Kohlensäure abgeben und die entstehenden Ketone mit offener

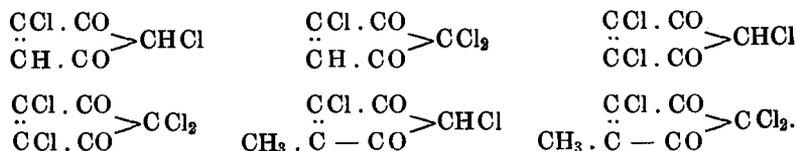
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2226.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber die vorstehende Mittheilung.

Kette unter Austritt von 3 Mol. Salzsäure in die ringförmigen Diketone übergehen, erscheint ganz unwahrscheinlich. Die mit Hilfe von Wasser dargestellten Ketone haben sich durch Schwefelsäure nicht in Diketone überführen lassen. Wohl aber spalten die mit Soda dargestellten Säuren mit Schwefelsäure in Berührung Kohlensäure und Salzsäure ab und gehen, wenn auch nicht glatt, in die Diketone über; es macht sich hier stets ein starker Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar, der übrigens auch bei der directen Ueberführung der  $\delta$ -Ketonensäuren in Diketone auftritt.

Beim Uebergang der Säure aus Heptachlorresorcin in das Diketon  $C_5Cl_4O_2$ , welcher bis jetzt nur durch Kochen mit Wasser erreicht worden ist, wird man ebenfalls als Zwischenproduct eine Diketosäure annehmen müssen.

Auf die angegebene Weise sind die folgenden sechs Verbindungen des *R*-Pentens dargestellt worden:



In den äusseren Eigenschaften zeigen dieselben grosse Aehnlichkeit; sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, unzersetzt destillirbar, von charakteristischem Geruch, der namentlich beim Erwärmen hervortritt und bei den Perchlorverbindungen am stärksten ist.

Genauer untersucht ist nur die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$ <sup>1)</sup>. Bei den übrigen steht die eingehende Untersuchung noch aus; es hat dazu an Material gefehlt, wir haben nur einige Versuche mit *o*-Phenylen-diamin anstellen können. Wie es scheint, reagiren von den obigen Verbindungen die, welche  $\text{CO} \cdot \text{CHCl}$  enthalten, glatt mit *o*-Phenylen-diamin, während die mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CCl}_2$  schwer in Reaction treten oder harzige Producte liefern.

Wie schon eingangs hervorgehoben worden ist, weicht die Säure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  in ihrem Verhalten gegen Soda von den übrigen Säuren durchaus ab; sie geht nicht in nachweisbarer Menge in eine  $\delta\alpha$ -Diketonsäure über. Neben sauren harzigen Substanzen erhält man einen indifferenten Körper, welcher sich als Perchlorketoiden,  $C_9Cl_6O$ , herausgestellt hat, identisch mit dem von Zincke und Günther<sup>2)</sup> vor Kurzem untersuchten Zersetzungsproduct der beiden *R*-Pentencarbonensäuren,  $C_5Cl_6(OH)COOH$ .

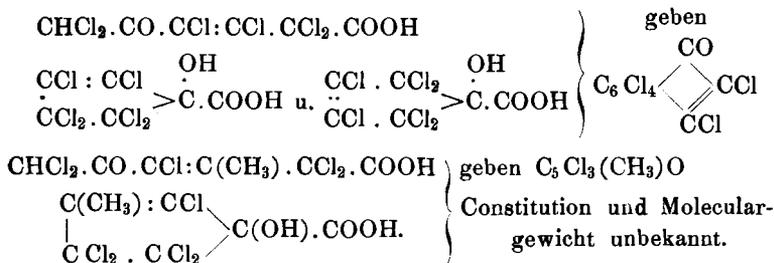
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 916, 25, 2227 u. folg.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 243.

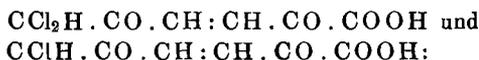
Die Bildung des Perchlorketoindens,  $C_6Cl_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CCl \end{matrix} CCl$ , aus der obigen Säure (Formel III) ist noch weniger zu verstehen, wie die aus den letztgenannten Verbindungen. Allerdings kann man hier wie dort die Bildung eines Zwischenproductes  $\begin{matrix} CCl:CCl \\ CCl:CCl \end{matrix} > CO$  annehmen, von dem sich 2 Mol. unter Austritt von  $COCl_2$  zu dem Indenderivat condensiren könnten; es ist aber wenig wahrscheinlich, dass ein derartiges Keton so reaktionsfähig ist.

Auch die Säure V aus Orcin zeigt ein interessantes Verhalten, neben der  $\delta\alpha$ -Ketonsäure giebt sie einen indifferenten Körper  $C_5Cl_3(CH_3)O$ , der ebenfalls aus einer der *B*-Pentenreihe angehörenden Säure, aus  $C_5Cl_5(CH_3)OH.COOH$ , erhalten worden ist. Die in Betracht kommenden Verhältnisse sind bereits von Zincke und v. d. Linde<sup>1)</sup> besprochen worden und brauchen hier nicht wiederholt zu werden.

Aus je zwei resp. drei Säuren von ganz verschiedener Structur sind also dieselben Derivate erhalten worden, aber merkwürdiger Weise sind die aus den analogen Säuren entstehenden Producte durchaus verschieden:



Wie sich aus den obigen Darlegungen ergibt, fassen wir die aus den eingangs erwähnten Ketonsäuren durch kohlensaures Natron entstehenden Säuren als  $\delta\alpha$ -Diketonsäuren auf. Derselben Reihe angehörende Säuren glaubt Hantzsch<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Trichlorphenol in alkalischer Lösung erhalten zu haben, nämlich:



es sind dies die niederen Chlorsubstitutionsproducte der oben erwähnten Säure; sie zersetzen sich ebenfalls beim Erhitzen und geben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 311.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1238.

Diketone, aber nicht unter Austritt von Salzsäure, es entstehen Pentamethylenderivate.

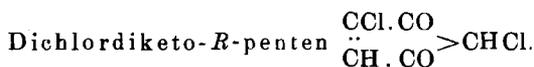
In der Hoffnung, diese Säuren mit den von uns dargestellten verknüpfen zu können, haben wir die erste derselben dargestellt und mit Chlorkalk behandelt, um sie in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  (Trichloracetylacrylsäure) überzuführen, was nach den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen möglich sein sollte. Oxydation tritt auch ein, aber der Nachweis jener Säure ist nicht gelungen. Einen Schluss können wir hieraus nicht ziehen, es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, über die Beziehungen der genannten Säuren zu entscheiden.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung der Pentenderivate gelingt am besten mit Hülfe von Schwefelsäure; auf 1 Theil Säure wendet man 10—15 Theile concentrirte Schwefelsäure an. Wichtig ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur, welche aber bei den verschiedenen Säuren nicht gleich ist. Man erhitzt vorsichtig, bis Gasentwicklung eintritt, und hält nun unter häufigem Schütteln die Temperatur ziemlich constant, bis die Säure in Lösung gegangen ist und die Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, mit Wasserdämpfen überdestillirt und dann umkrystallisirt.

Die Ausbeute ist bei den verschiedenen Säuren verschieden; sie bleibt immer in Folge von Nebenreactionen — Auftreten eines Bittermandelölgeruchs — hinter der theoretischen zurück.

Die Methode mit kohlensaurem Natron liefert weniger gute Resultate; wichtig ist bei diesem Verfahren, dass die zur Zersetzung nöthige Menge von Soda (3 Aequivalente) nur langsam zugesetzt wird, namentlich bei den Säuren, welche  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  enthalten; in der Regel ist die Flüssigkeit noch sauer, man macht dann schwach alkalisch, lässt kurze Zeit stehen, versetzt mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und zieht wiederholt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein dickes saures Oel von mehr oder weniger gelblicher Farbe, durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird es zersetzt und das entstehende Diketon mit Wasserdämpfen überdestillirt.



Aus der Säure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  nach beiden Methoden dargestellt. Die Einwirkung der Schwefelsäure beginnt schon in gelinder Wärme, sie wird bei 90—95° zu Ende geführt. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. der theoretischen.

Das Diketon krystallisirt aus heissem Benzin in ein- bis zweicentimeterlangen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 89°

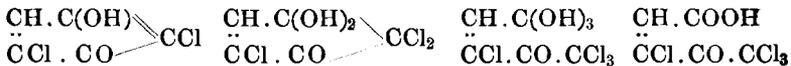
schmelzen. Es sublimirt leicht in feinen Nadeln, kocht ohne Zersetzung. In der Kälte riecht es wenig, beim Erwärmen tritt der charakteristische Geruch der flüchtigen Ketochloride hervor. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Von kohlensaurem Natron wird es nicht angegriffen, Natronlauge löst mit bräunlicher Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_2H_2O_2$  Proc.: C 36.38, H 1.21, Cl 43.00; gef. Proc.: C 36.25, H 1.37, Cl 42.74.

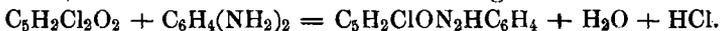
*Einwirkung von Chlorkalk.* Gegen unterchlorige Säure verhält sich die obige Verbindung, als sei sie nach der Formel:  $\begin{array}{l} \text{CH.C(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl.CO} \end{array} \text{CCl}$  zusammengesetzt; bringt man sie in Essigsäure gelöst mit Chlorkalk zusammen, so scheiden sich bald schön perlmutterglänzende Blättchen der Säure:  $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$  ab, der Rest derselben wird nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin erhält man weisse, sich fettig anfühlende Blättchen deren Schmelzpunkt bei  $126^\circ$  liegt; sie stimmen in Allem mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Säure obiger Constitution überein.

Analyse. Ber. Proc.: Cl 56.32; gef. Proc.: Cl 56.37.

Die stattfindende Reaction ergibt sich aus den folgenden Formeln:



*Einwirkung von o-Phenylendiamin.* Diese Reaction ist schon in der Einleitung berührt worden, nach einer Chlorbestimmung zu urtheilen, vollzieht sie sich nach der Gleichung:



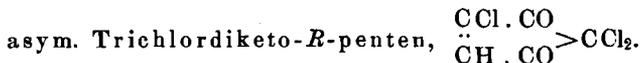
Man löst das Diketon in Alkohol und erwärmt kurze Zeit mit o-Phenylendiamin, es tritt Rothfärbung ein und auf Zusatz von Wasser fällt ein dicker gelber, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Beim Trocknen ändert er die Farbe nicht, liefert aber durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol schöne rothe Nadeln, welche bei  $160^\circ$  anfangen zu schmelzen, aber erst bei  $170^\circ$  unter starkem Aufschäumen und gänzlicher Zersetzung zu völligem Schmelzen kommen.

Analyse. Ber. für  $C_{11}H_7ClN_2O$  Proc.: Cl 16.18; gef. Proc.: Cl 15.89.

Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure geht die rothe Modification wieder in die gelbe Modification über, man erhält feine gelbe Nadelchen, welche, vorher roth werdend, bei  $160-165^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Beide Modificationen geben mit Natronlauge ein gelbes, schwerlösliches Natronsalz, die wässrige Lösung desselben giebt mit Salzsäure einen dicken gelben Niederschlag, welcher durch viel Säure gelöst werden kann; ist der Niederschlag krystallinisch geworden, so

löst er sich langsamer. Eine Veränderung scheint weder durch Alkali noch durch Säure herbeigeführt zu werden.



Lässt sich aus der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  sowohl mit Schwefelsäure als auch durch kohlensaures Natron darstellen. Die Einwirkung der Schwefelsäure tritt erst bei  $140\text{--}145^\circ$  ein, die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der berechneten<sup>1)</sup>.

Das Diketon,  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  krystallisirt aus heissem Benzin in wasserhellen derben Nadeln, welche bei  $69^\circ$  schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Im Geruch gleicht es dem vorhergehenden. Kohlensaures Natron greift es nicht an, Natronlauge wirkt zersetzend. In alkoholischer Lösung mit *o*-Phenylendiamin zusammengebracht, tritt Bräunung ein, ein Azin liess sich nicht abscheiden, es hatten sich nur harzige Producte gebildet.

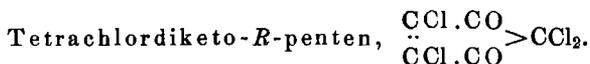
Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  Proc.: C 30.09, H 0.51, Cl 53.35; gef. Proc.: C 29.76, H 0.63, Cl 53.16.



Isomer mit der vorhergehenden Verbindung, aus der Säure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  nur mit Schwefelsäure darstellbar, welche bei  $130\text{--}135^\circ$  einwirkt. Die Ausbeute ist schlecht, 10—15 pCt., der theoretischen, es entstehen ölige Nebenproducte, die nach der Destillation mit Wasserdämpfen durch starkes Abkühlen und Auspressen entfernt werden müssen.

Krystallisirt aus Benzin in farblosen bei  $49\text{--}50^\circ$  schmelzenden Nadeln, in Bezug auf Löslichkeit und Geruch gleicht es dem vorhergehenden, unterscheidet sich aber dadurch, dass es mit *o*-Phenylendiamin eine in hübschen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung liefert; der Schmelzpunkt derselben liegt bei  $190\text{--}195^\circ$ , bei  $185^\circ$  tritt aber schon Schwärzung ein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  Proc.: C 30.09, H 0.51; gef. Proc: C 30.30, H 0.67.



Zuerst aus der Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_8\text{H}_2\text{O}_3$  (VII) durch Erhitzen mit Wasser dargestellt und bereits eingehend untersucht<sup>2)</sup>. Aus der Säure

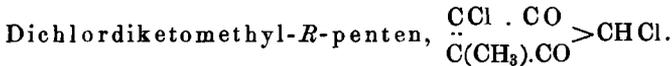
<sup>1)</sup> Bei dem ersten Versuch erhielten wir eine kleine Menge einer gut krystallisirenden Säure als Nebenproduct, später ist dieselbe nicht wieder beobachtet worden.

<sup>2)</sup> Zinke und Rabinowitsch, diese Berichte 24, 916; Zinke und v. Lohr, ebend. 25, 2227.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  kann es mit Schwefelsäure in leidlicher Ausbeute gewonnen werden, man erhält 50—60 pCt. der theoretischen; die Einwirkung findet bei 140—150° statt. Die Methode mit kohlensaurem Natron lieferte weniger gute Resultate, da sehr leicht Abspaltung von Chloroform erfolgt.

Das erhaltene Diketoderivat schmolz bei 76° und stimmte in allen Eigenschaften mit dem früher dargestellten überein; *o*-Phenylendiamin wirkt ein, es entstehen aber nur harzige Producte.

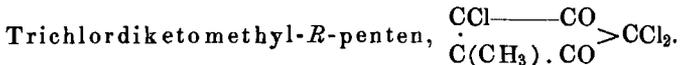
Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  Proc.: Cl 60.65; gef. Proc.: Cl 60.36.



Vor Kurzem von Zincke und v. d. Linde<sup>1)</sup> beschrieben, welche es aus der Säure  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Hilfe von kohlensaurem Natron erhielten, wobei als Nebenproduct eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{CH}_3)\text{O}$  entsteht. Bei Anwendung von Schwefelsäure, welche bei 90—95° einwirkt, entsteht dieses Product nicht, die Ausbeute ist aber trotzdem eine schlechte.

Die Verbindung stellt dünne farblose bei 81° schmelzende Tafeln vor, deren Geruch erst beim Erwärmen deutlich hervortritt. Mit *o*-Phenylendiamin bildet sich in alkoholischer Lösung eine in feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche ohne aufzuschäumen bei 186° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{H}_4$  Proc.: Cl 39.63; gef. Proc.: 39.90.

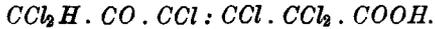


Aus der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Schwefelsäure bei 100° dargestellt; als Nebenproduct wurde ein Mal eine kleine Menge einer gut krystallisirenden Säure erhalten, die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. der berechneten. Auch mit Hilfe von kohlensaurem Natron darstellbar, da obige Säure nur wenig Chloroform abspaltet.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen derben Nadeln oder Säulen, welche bei 64—65° schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, mit Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig als die übrigen. Der Geruch ist schwach. Mit *o*-Phenylendiamin bilden sich harzige Producte.

Analyse: Berechnet für  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}_2$  Proc.: C 33.74, H 1.41; gef. Proc.: C 33.37, H 1.74.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26.

*Einwirkung von kohlenurem Natron auf die Säure*

Dass die Einwirkung von Sodalösung auf obige Säure zu keinem Pentenderivat führt, wurde bereits erwähnt, das einzig fassbare Product war Perchlorketoinden. Löst man die Säure in kohlenurem Natron auf, so färbt sich die Lösung sehr bald dunkel, während ein schmutzig brauner Niederschlag sich abscheidet, man hält die Lösung alkalisch und filtrirt nach einigen Stunden den Niederschlag ab. Aus der Lösung fällt Salzsäure schmutzig braune Flocken, aus denen nichts Krystallisirendes abgeschieden werden konnte, der Niederschlag kann, nachdem er durch Digestion mit wenig Alkohol vom Harz befreit ist, aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden, man erhält schöne, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt  $148^\circ$ , welche sich als identisch erwiesen haben mit dem Perchlorketoinden von Zincke und Günther<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  Proc.: Cl 63.18; gef. Proc.: Cl 62.94.

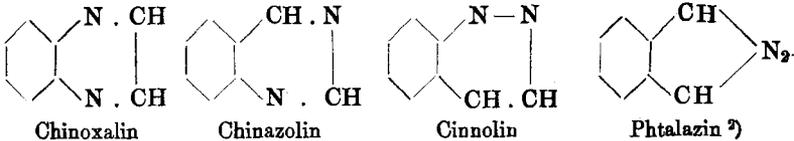
Wir haben den Vergleich sehr sorgfältig durchgeführt, namentlich auch das bei  $237^\circ$  schmelzende Anilid dargestellt, und dieses durch Schwefelsäure in die Oxyverbindung  $\text{C}_9\text{Cl}_5(\text{OH})\text{O}$  übergeführt.

102. S. Gabriel und Albert Neumann: Ueber Derivate des Phtalazins und Isoindols. (I)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Wenn in einen Benzolring des Naphtalins für 2 Methingruppen 2 Stickstoffatome eintreten, so wird je nach der Stellung der letzteren eine der folgenden Verbindungen entstehen:



Während die beiden erstgenannten Körper in zahlreichen Repräsentanten existiren, kennt man in der Cinnolinreihe nur die Oxy-

<sup>1)</sup> Am. Chem. 272, 243.

<sup>2)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 19, 766.