

98. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf *o*- und *p*-Diamine. Ueberführung derselben in Diketone und Chinone.

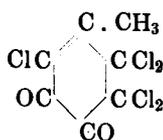
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

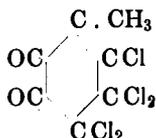
Für die Darstellung gechlorter *o*-Diketone und *o*-Chinone stehen zur Zeit zwei Methoden zur Verfügung; man kann sie aus den *o*-Amidophenolen durch Chloriren der salzsauren Salze erhalten oder auch direct von *o*-Chinonen resp. deren Hydroverbindungen ausgehend. Die erstere Methode hat augenscheinlich eine grössere praktische Bedeutung, da *o*-Amidophenole im Grossen und Ganzen leicht zugänglich sind; in der Naphtalin- und namentlich auch in der Benzolreihe hat sie sich trefflich bewährt. F. Küster und ich konnten ohne besondere Schwierigkeiten grössere Quantitäten des Hexachlordiketons der *R*-Hexenreihe, $\begin{matrix} \text{C Cl} : \text{C Cl} \cdot \text{CO} \\ \text{C Cl}_2 \cdot \text{C Cl}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$, auf diese Weise darstellen.

Weniger glatt verläuft die Reaction bei den Homologen des Benzols; schon das *o*-Amidokresol (1.2.4-OH an 1) giebt sehr schlechte Ausbeuten an Diketon: $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C Cl} \cdot \text{CO} \\ \text{C Cl}_2 - \text{C Cl}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$, es entstehen hier in grosser Menge harzige Nebenproducte, ganz ähnlich ist es mit dem *o*-Amidoxylanol aus *m*-Xylol (1.2.4.6-OH an 1).

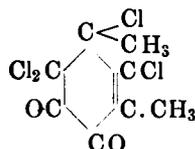
Recht günstige Resultate erhält man aber, wenn an Stelle der *o*-Amidophenole die ebenso leicht zugänglichen *o*-Diamine in Form der salzsauren Salze angewendet werden. Aus dem *o*-Diamidotoluol (1.2.4) und dem *o*-Diamido-*m*-xylol (1.2.4.6) entstehen, wie Versuche der HHrn. Bergmann und Franke lehren, die zugehörigen Diketochloride in sehr guter Ausbeute und grosser Reinheit. Auch das schwer zugängliche β -Trichlortoluol von Seelig (1.2.3.4.CH₃ an 1) hat Hr. Prenntzell mit Hülfe der Diamidoverbindung in ein Diketon überführen und so ein zweites Diketochlorid der Toluolreihe darstellen können.



aus Diamidotoluol



aus β -Trichlortoluol

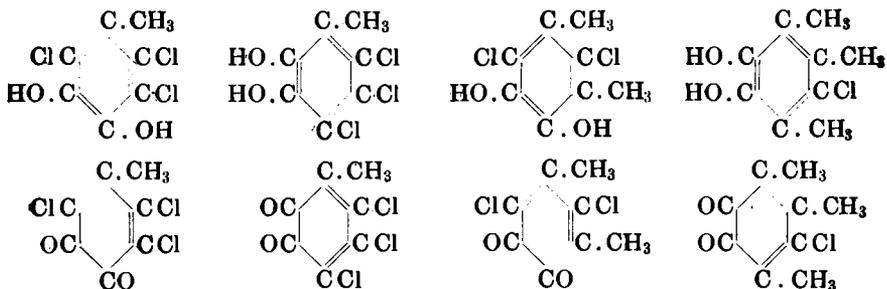


aus *o*-Diamido-*m*-xylol

Nicht so gut sind die Resultate bei dem *o*-Diamido-Pseudo-cumol ausgefallen; das Diketochlorid entsteht zwar auch hier, hat sich aber bis jetzt nicht reinigen lassen.

Nach den bei den Hexachlor-*o*-diketo-*R*-hexen gemachten Erfahrungen müssen diese Diketochloride bei der Reduction Homologe

des Brenzcatechins geben, welche ihrerseits durch Oxydation die zugehörigen *o*-Chinone liefern. Das ist denn auch der Fall, sämtliche oben erwähnten Diketochloride lassen sich leicht reduciren und die Reductionsproducte können wieder oxydirt werden. Wir haben auf diese Weise die folgenden Derivate von Homologen des Brenzcatechins und *o*-Benzochinons kennen gelernt.



Die Derivate des Pseudocumols und des β -Trichlortoluols sind bis jetzt nur mit Hülfe der Diamine zu erhalten, die entsprechenden Amidophenole, von denen anfangs ausgegangen werden sollte, liessen sich nicht darstellen.

Aehnlich wie die *o*-Diamine verhalten sich die *p*-Diamine und auch hier ist ein *p*-Diketochlorid zugänglich geworden, das auf anderer Weise nicht zu erhalten war, nämlich die Verbindung: $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. Hr. Minssen hat sie aus dem α -Trichlortoluol (1.2.4.5. CH_3 an 1) durch das *p*-Diamin leicht darstellen können; durch Addition von Chlor an Trichlortoluchinon liess sie sich nicht darstellen, es trat gleichzeitig Substitution in der Seitenkette ein.

Was die Ausführung der Methode angeht, so werden die salzsauren Salze der *o*-Diamine mit 7—8 Th. Eisessig übergossen, 1 Th. concentrirte Salzsäure zugesetzt und nun unter Abkühlen Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit ganz gesättigt ist. Anfangs tritt Dunkel-färbung ein, später wird, indem das Salz nach und nach in Lösung geht, die Flüssigkeit heller und setzt schliesslich Salmiak ab. Man lässt 24 Stunden stehen, giesst die noch chlorhaltige, schwach weingelbe Flüssigkeit vom Salmiak ab, destillirt im Wasserbade bei vermindertem Druck die Hälfte des Eisessigs ab und lässt verdunsten.

Die letzte Reinigung kann durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin geschehen.

Besondere Vorsicht ist bei der Verarbeitung des Trichlor-*o*-diamidotoluols nöthig; dasselbe bildet kein salzsaures Salz, man sättigt hier zweckmässig die mit concentrirter Salzsäure versetzte Eis-

essiglösung mit Salzsäuregas und leitet dann erst Chlor ein. Zu grosse Mengen dürfen bei dieser Verbindung nicht in Arbeit genommen werden.

Der Zusatz von wässriger Salzsäure ist unerlässlich, ohne Salzsäure bilden sich ölige Producte, welche noch Stickstoff enthalten. ¹⁾

Im Aeusseren gleichen die oben formulirten Diketochloride dem Hexachlordiketon $C_6Cl_6O_2$; sie krystallisiren ebenfalls mit Wasser, verlieren dasselbe beim Liegen über Schwefelsäure und werden flüssig.

In ihrem Verhalten gegen Alkali zeigt sich viel Eigenthümliches; keine der obigen Verbindungen gleicht vollständig dem von Küster und mir untersuchten Hexachlordiketon $C_6Cl_6O_2$.

Es ist z. B. nicht möglich, das Diketon aus *m*-Xylol durch Alkali in eine Oxy-*R*-pentencarbonsäure überzuführen, es entsteht hier sofort eine indifferente Verbindung: $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$. Die aus *o*-Toluyldiamin bereitete Verbindung giebt zwar eine Oxy-*R*-pentencarbonsäure, $C_5Cl_5(CH_3)OHCOOH$, aber diese ist sehr unbeständig und geht rasch in einen Körper $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ über. Nur das Diketochlorid aus β -Trichlortoluol geht glatt in eine Säure $C_5Cl_5(CH_3)OHCOOH$ über, aber auch diese Säure giebt wieder eine Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$, kein Indenderivat, wie die Säure $C_5Cl_6(OH)COOH$.

Umlagerungen sind auch nicht gelungen und so sind Repräsentanten der $\gamma:\gamma$ Pentenreihe (Zincke und Küster, diese Ber. 28, 812 und 2200) auf gewöhnlichem Wege nicht darstellbar; sie können indessen nach einer besonderen Methode erhalten werden (vergl. die folgende Mittheilung).

99. Th. Zincke: Ueberführung von *o*-Diketochloriden in gechlorte Keto-*R*-pentene durch Chlorkalk.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 19. Februar.)

Wie aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich ist, hat keines der dort erwähnten *o*-Diketochloride auf dem von Küster und mir ermittelten Wege — Spaltung durch Alkali, Umlagerung der erhaltenen Säure durch Erhitzen und Oxydation — in ein gechlortes Keto-*R*-penten übergeführt werden können, welches der $\gamma:\gamma$ -Reihe,

¹⁾ Sättigt man, ohne Wasser zuzusetzen, die Lösung der *o*-Diamine in Eisessig vor der Einwirkung des Chlors mit Salzsäure, so erhält man beständige, gut krystallisirende, sehr chlorreiche Verbindungen, welche stickstoffhaltig sind.