

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. <sup>1)</sup>

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  $\beta$ -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,

<sup>1)</sup> 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.

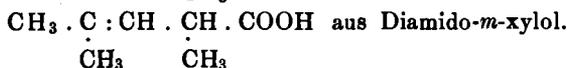
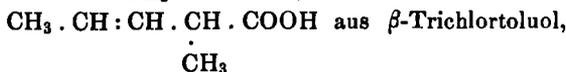
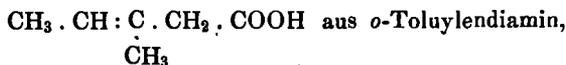
also dem Typus  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}_2\text{C} \quad \text{C} \quad \text{Cl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \end{array}$  angehört, es sind nur Verbin-

dungen der  $\beta:\gamma$ -Reihe vom Typus  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{Cl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{Cl}_2 \end{array}$  dargestellt wor-

den, aus dem Diketochlorid aus Diamido-*m*-Xylol auch dieses nicht.

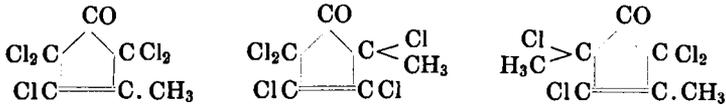
Ich habe nun gefunden, dass jene *o*-Diketochloride schon durch Einwirkung von Chlorkalk in Keto-*R*-pentene übergehen, und zwar entstehen  $\beta:\gamma$ - und  $\gamma:\gamma$ -Verbindungen neben einander; von den jeweiligen Bedingungen hängt es ab, ob das eine oder das andere überwiegt. Die gut krystallisirenden  $\gamma:\gamma$ -Ketone lassen sich leicht vollständig rein erhalten, die  $\beta:\gamma$ -Verbindungen natürlich nicht, aber es ist doch möglich, sie durch Spaltung mit Alkali in gechlorte Säuren mit zwei Doppelbindungen überzuführen und diese dann zu reinigen. Aus diesen Säuren können durch Reduction ungesättigte Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  — Homologe der Aethylidenpropionsäure — dargestellt werden.

Nach den Erfahrungen, welche Küster und ich bei der Untersuchung der Säure aus dem  $\beta:\gamma$ -Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  gemacht haben, dürfen die folgenden Säuren erwartet werden:

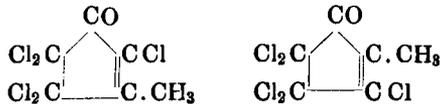


Was die Ausführung angeht, so löst man das Diketochlorid in 5 Thl. Methylalkohol und lässt auf diese Lösung Chlorkalk im Ueberschuss einwirken; man wendet eine wässrige Lösung an, welche etwa 5 pCt.  $\text{ClOH}$  enthält, die Reaction vollzieht sich rasch, das Pentenderivat setzt sich bald ab und kann nach dem Ansäuern leicht durch Aether aufgenommen werden; in der Regel wiegt in dem so gewonnenen Keton das  $\beta:\gamma$ -Keton vor, es kommt aber auch vor, dass unter anscheinend gleichen Bedingungen grössere Mengen des festen Ketons entstehen. Lässt man den Methylalkohol fort und bringt das Diketochlorid in fein gepulvertem Zustand mit der Chlorkalklösung zusammen, so nimmt die Reaction längere Zeit in Anspruch, man erhält hier meistens viel festes Keton. Handelt es sich für Darstellung der oben formulirten Säuren um Gewinnung von möglichst viel flüssigem Keton ( $\beta:\gamma$ ), so setzt man der Methylalkohollösung  $\frac{1}{2}$  Th. Eisessig zu und lässt dann erst den Chlorkalk einwirken.

Die  $\gamma:\gamma$ -Ketone sind leicht zu reinigen, man kühlt das Rohproduct ab, saugt sorgfältig ab, giesst aus und krystallisirt aus heissem Benzin um. Auf diese Weise sind die folgenden drei  $\gamma:\gamma$ -*R*-Pentenderivate in reinem Zustande gewonnen:



während auf gewöhnlichem Wege die beiden  $\beta:\gamma$ -Ketone



dargestellt worden sind.

In ihren äusseren Eigenschaften gleichen die drei  $\gamma:\gamma$ -Ketone durchaus dem  $\gamma:\gamma$ -Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ , sie sind aber viel weniger reaktionsfähig, die interessante Spaltung mit Ammoniak, welche bei dem Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  zu Körpern der isomeren Reihe ( $\beta:\gamma$ ) führte, hat sich bis jetzt nicht durchführen lassen; auch die Einwirkung von Alkali vollzieht sich so wenig glatt, dass wir vorläufig mit der Untersuchung dieser Ketone nicht weit gelangt sind; nur die Addition von Cyankalium scheint, wenigstens bei den Derivaten  $\text{C}_5\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{O}$ , durchführbar.

Was den Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf die Diketochloride angeht, so muss man wohl eine combinirte Wirkung von Kalkhydrat und unterchloriger Säure annehmen, ersterer würde spaltend wirken und die Bildung einer Oxypentencarbonsäure  $\text{C}_5\text{X}_5(\text{CH})\text{COOH}$  veranlassen, welche dann durch  $\text{HClO}$  oxydirt werden würde; eine Oxydation, die, wie Küster und ich gezeigt haben, immer zu  $\gamma:\gamma$ -Derivaten führt, was mit Chromsäure nicht der Fall ist.

Die Ketone  $\text{C}_5\text{X}_6\text{O}$  sind übrigens nicht die einzigen Producte der Chlorkalkeinwirkung, es entstehen gleichzeitig Säuren, welche wahrscheinlich der Fettreihe angehören.