

Punkt nicht weiter eingehen, bevor ich aus der demnächst erscheinenden, ausführlichen Publication ersehen habe, wie Hr. Dunstan mit seinen bisher vertretenen Formeln sich die Hydrolyse des Aconitins erklärt.

Was die Ansicht des Hrn. Dunstan betrifft, es sei unhöflich gewesen, ihn nicht von unseren Versuchen in Kenntniss zu setzen, möchte ich bemerken, dass wir uns von jedem Eingriff in sein Arbeitsgebiet vollkommen fern gehalten und nur die Versuche von Ehrenberg und Purfürst wiederholt und ergänzt haben. Wenn wir auch dabei dazu gelangt sind, die Richtigkeit der Wright'schen Formeln anzuzweifeln, so war ich doch nicht im geringsten verpflichtet, dies Hrn. Dunstan mitzuthellen.

Freund.

130. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

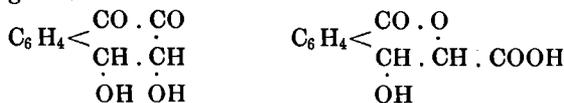
(Eingegangen am 8. März.)

[V. Mittheilung.]

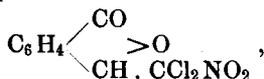
Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Monochlor-, Monobrom- und Dichlor- β -naphtochinon.

Von Th. Zincke und W. Schmidt.

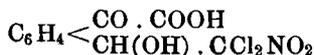
Wie die Versuche über die Einwirkung von Chlorkalk auf Nitro- β -naphtochinon¹⁾ zeigen, beeinflusst der Eintritt negativer Gruppen in das Molekül des β -Naphtochinons den Verlauf dieser Reaction ganz bedeutend. Während aus dem β -Naphtochinon²⁾ die beiden folgenden Verbindungen entstehen:



geht das Nitro- β -naphtochinon über in das Lacton



welches durch Oxydation der zunächst entstehenden Säure:



sich bildet³⁾.

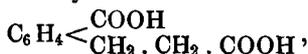
¹⁾ Ann. d. Chem. 268, 304.

²⁾ Diese Berichte 25, 1168.

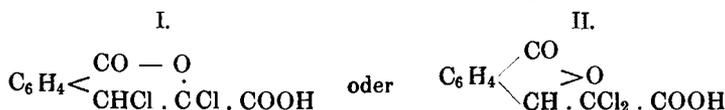
³⁾ Ein Derivat dieser Säure: $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \text{NO}_2 \end{array}$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkalk auf die Methylalkoholverbindung des Nitro- β -naphtochinons (Ann. d. Chem. 278, 190).

Diese Beobachtungen haben uns veranlasst, noch andere Substitutionsproducte des β -Naphthochinons in gleicher Weise mit Chlorkalk zu behandeln; ausnahmslos ist der Verlauf der Reaction ein anderer, als beim β -Naphthochinon selbst, in keinem Falle haben wir beispielsweise Producte beobachten können, bei deren Bildung die Addition von 2 OH eine Rolle gespielt hätte, wohl aber lässt sich die Addition von Cl . OH nachweisen.

Die in Anwendung gezogenen Derivate sind: Monochlor-, Dichlor- und Monobrom- β -naphthochinon. Das Monochlor- β -naphthochinon geht unter dem Einfluss von Chlorkalk der Hauptmenge nach über in eine Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$, welche einbasisch ist, bei der Reduction aber die zweibasische *o*-Hydrozimmtcarbonsäure,



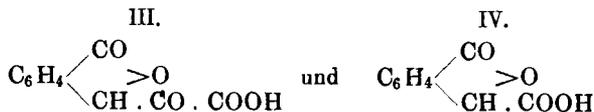
gibt, woraus folgt, dass in ihr das γ - oder δ -Lacton einer gechlorten Oxyhydrozimmtcarbonsäure vorliegt:



Im Hinblick auf das Verhalten des β -Naphthochinons, welches durch Chlorkalk in das δ -Lacton $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{O} \\ \text{<} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ übergeführt wird, erscheint Formel I als die wahrscheinlichere. Das Verhalten der gechlorten Säure spricht aber sehr zu Gunsten der Formel II; wir sind geneigt, diese für die richtige zu halten.

Beim Behandeln mit Baryt tauscht die fragliche Säure beide Chloratome gegen ein Atom Sauerstoff aus; es entsteht die einbasische Ketonsäure $C_{10}H_6O_5$, welche ihrerseits leicht durch Oxydation unter Abspaltung von CO_2 , in die ebenfalls einbasische Säure $C_9H_6O_4$ übergeht, durch weitere Oxydation liefert sie Phtalsäure $C_8H_6O_4$.

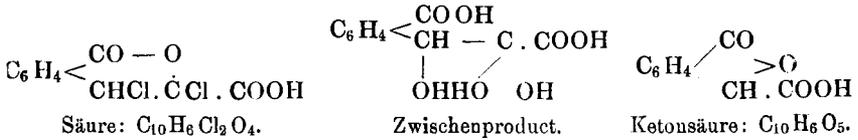
Die Säuren $C_{10}H_6O_5$ und $C_9H_6O_4$ zeigen das Verhalten von Lactonsäuren, sie werden infolgedessen durch die Formeln:



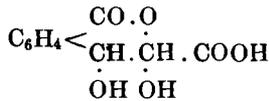
auszudrücken sein, eine andere Constitution erscheint uns nicht denkbar, um so weniger als die Säure IV bei der Reduction Homophthal-säure $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{<} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ giebt.

Die Bildung der Ketonsäure (III) und der Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ ist ohne weiteres verständlich, wenn dieser die Formel II zukommt, weniger, wenn sie nach der Formel I zusammengesetzt ist, möglich

ist aber auch hier die Umwandlung in eine α -Ketonsäure. Die Einwirkung wird dann in der Weise verlaufen, dass unter Lösung des Lactonringes eine Trioxysäure sich bildet, welche durch Austritt von 2 Mol. Wasser die Ketonsäure (III) geben kann:

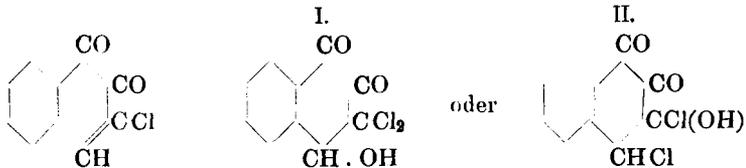


Sehr wahrscheinlich erscheint allerdings ein derartiger Verlauf nicht, man sollte vielmehr die Bildung einer Säure



aus dem Zwischenproduct erwarten, da ja auch das β -Naphtochinon eine δ -Lactonsäure giebt, obwohl auch hier die Möglichkeit einer γ -Lactonbildung gegeben ist. Denkbar wäre freilich, dass die Gruppe $\text{C} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ in dem Zwischenproduct so rasch in CO übergeht, dass sie für die Lactonbildung gar nicht in Betracht kommt. Jedenfalls kann man aus dem Uebergang der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ in eine Ketonsäure von der Formel III keinen sicheren Rückschluss auf ihre Constitution machen.

Zu einer sicheren Entscheidung würde man aber kommen, wenn man sich über das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Chlor- β -Naphtochinon klar werden könnte, wie dieses beim β -Naphtochinon gelungen ist. Die erste Einwirkung wird in einer Addition von Cl.OH bestehen, die aber in zweierlei Art verlaufen kann:

Chlor- β -naphtochinon.

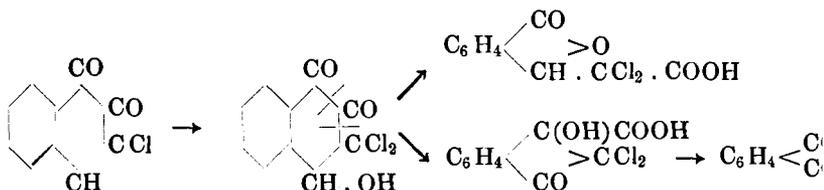
Additionsproduct.

Eine Verbindung, wie sie Formel II. ausdrückt, würde zu der Säure I. führen, die Spaltung würde so verlaufen, wie beim β -Naphtochinon selbst, es ist aber unwahrscheinlich, dass ein solches Zwischenproduct sich bildet, die Gruppe CCl(OH) dürfte wohl sofort in CO übergehen. Nach den bisherigen Erfahrungen muss die Addition von Cl.OH beim Chlor- β -naphtochinon zu Verbindung I. führen und diese sich dann durch weitere Aufnahme von Cl.OH. spalten, wobei eine

Oxysäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH(OH)} \end{matrix} \cdot CCl_2 \cdot COOH$ entsteht, welche sofort in das Lacton übergeht.

Dafür, dass zunächst Bildung der Verbindung I. erfolgt, spricht auch das Auftreten des Diketons $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CCl_2$, welches niemals fehlt und bisweilen in grösserer Menge entsteht, als die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$. Dieses Diketon kann nur aus I., nicht aber aus sich bilden, es findet unter Aufnahme von Wasser Spaltung zwischen CO und CCl_2 statt, dann folgt Ringschliessung und Oxydation.

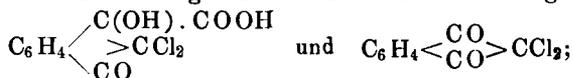
Der Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf Chlor- β -naphthochinon kann sonach in folgender Weise ausgedrückt werden:



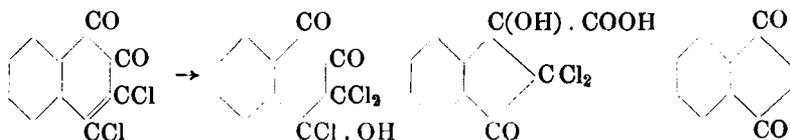
Als weiteres Nebenproduct haben wir noch Chlorphtalsäure angefounden, welche aber wohl durch Chlorirung von entstandener Phtalsäure sich gebildet hat (Vergl. den experimentellen Theil).

Das Monobrom- β -naphthochinon stimmt in seinem Verhalten gegen Chlorkalk durchaus mit dem Chlorderivat überein, es entsteht neben dem Hydrindenderivat $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CClBr$ eine Säure $C_{10}H_6ClBrO_4$, welche mit Barythydrat in die oben erwähnte Ketsäure $C_{10}H_6O_5$ übergeht. Der Verlauf der Reaction muss der gleiche sein, wie bei dem Chlornaphthochinon; es erscheint hier ebenfalls wahrscheinlich, dass die Addition von Cl.OH an den Comp $CH = CBr$ so verlaufen soll, dass $CHCl - CBr.OH$ entsteht.

Anders verhält sich das Dichlor- β -naphthochinon, hier entstehen bei der Einwirkung von Chlorkalk die Verbindungen



eine Spaltung des Chinonmoleküls zwischen den CO-Gruppen findet also nicht statt. Die Reaction beruht auf der Aufnahme von Cl.OH Spaltung zwischen CO und Cl_2 unter Bildung eines Hydrindenderivats und Oxydation. Die folgenden Formeln drücken den Vorgang aus



Das Endproduct ist leicht zu erhalten, auch die Säure kann, wenn ein Ueberschuss von Chlorkalk vermieden wird, ohne Schwierigkeit isolirt werden; das Additionsproduct resp. das aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure entstehende Triketochlorid haben wir dagegen nicht rein erhalten können. Bei energischer Einwirkung des Chlorkalks entsteht durch Spaltung des Diketohydrindens auch Trichloracetophenoncarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CO \cdot CCl_3 \end{matrix}$.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir die Einwirkung von Chlorkalk resp. unterchloriger Säure auf die Isocumarincarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot O \\ CH : \dot{C} \cdot COOH \end{matrix}$ untersucht, um zu sehen, in welcher Weise sich bei dem muthmaasslichen Additionsproduct, der Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CH(OH) \cdot CCl(OH)COOH \end{matrix}$, die Lactonbildung vollzieht, ob hier die schon oben erwähnte Lactonsäure, $C_{10}H_6O_5$ (Formel III) entsteht oder eine chlorhaltige Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \text{ --- } O \\ CO(OH) \cdot CCl \cdot COOH \end{matrix}$.

Jedenfalls verläuft die Reaction im ersteren Sinne, die Lactonsäure, $C_{10}H_6O_5$ haben wir zwar nicht erhalten, wohl aber ihr Oxydationsproduct, die Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ > O \\ CH \cdot COOH \end{matrix}$.

Indirect spricht auch dieser Versuch zu Gunsten der oben vertretenen Anschauungen, er zeigt jedenfalls, dass die Gruppe $-CCl(OH)$, welche doch ohne Frage bei der Addition von $Cl \cdot OH$ an Isocumarincarbonsäure sich bilden muss, sehr wenig beständig ist und rasch in CO unter Abgabe von Salzsäure übergeht.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Monochlor- und Monobrom- β -naphtochinon.

Beide Verbindungen sind bereits in diesen Berichten 19, 2493 beschrieben worden; ihre Darstellung, besonders die des Bromderivats, bietet aber einige Schwierigkeiten.

Um das Chlorderivat zu erhalten, vertheilt man β -Naphtochinon in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet einen raschen Strom Chlor ein, bis Alles mit schwach bernsteingelber Farbe in Lösung gegangen ist. Die klare, eventuell filtrirte Flüssigkeit wird in etwa 3 Thl. heisses Wasser gegossen und dann gekocht, bis sich das Chlornaphtochinon in schönen rothen Nadeln abscheidet; die Ausbeute kommt der des angewandten Chinons gleich.

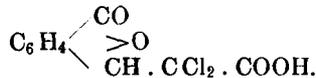
Bei der Einwirkung von Chlor auf das β -Naphtochinon erfolgte zunächst Addition, es entsteht eine Verbindung $C_{10}H_6Cl_2O_2$, welche

durch kaltes Wasser abgeschieden werden kann, beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Monochlor- β -naphthochinon. Sehr glatt erfolgt diese Zersetzung, wenn man das Dichlorid gar nicht zur Abscheidung kommen lässt, sondern es gleich durch Ein-giessen der Eisessiglösung in heisses Wasser zersetzt.

Aehnlich wird zur Darstellung des Brom- β -naphthochinons verfahren, auch hier entsteht ein Additionsproduct, welches aber schwer löslich ist; man muss daher 15 Thl. Eisessig anwenden. Auf 5 Thl. Chinon werden 6 Thl. Brom genommen und, sobald Lösung des β -Naphthochinons erfolgt ist, in die dreifache Menge heisses Wasser gegossen und dann gekocht.

Die Ausbeute beträgt soviel als Chinon angewendet wurde, das Präparat ist rein, es bildet schöne rothe Nadeln.

Lacton der α -Dichlor- β -oxy-*o*-hydrozimtmcarbonsäure



Monochlor- β -naphthochinon wird mit etwas Wasser fein gerieben und dann mit der 30fachen Menge Chlorkalklösung (4—4.5 Cl. OH enthaltend) versetzt. Die Mischung erwärmt sich stark, man kühlt mit Wasser und lässt unter häufigem Umschütteln so lange stehen, bis alles Chlornaphthochinon verschwunden ist. Eine klare Lösung wird nicht erhalten, es scheidet sich immer kohlen-saurer Kalk aus, dem sich in mehr oder minder grosser Menge weissliche oder gelbliche Flocken beimengen, die im Wesentlichen aus dem obenerwähnten Hydrindenderivat bestehen ¹⁾.

Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss conc. Salzsäure, die Säure scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch. Ihre Menge beträgt bei gutem Verlauf der Reaction etwa 60 pCt. des angewandten Chlorchinons, häufig wurde weniger erhalten, namentlich dann, wenn ein frischer Chlorkalk zur Anwendung kam. Augenscheinlich ist es ein grösserer Gehalt an Kalkhydrat, welches wie Alkali wirkend, die Ausbeute an Säure herabdrückt, es entsteht dafür um so mehr das Hydrindenderivat, $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$. Es ist dann zweckmässig, die Chlorkalklösung vor der Anwendung mit etwas Salpetersäure zu versetzen, auf 100 ccn etwa 20—25 Tropfen Säure von 1.2 spec. Gew.

¹⁾ Um dieses Derivat abzuschneiden, behandelt man das Ausgeschiedene mit Salzsäure, filtrirt und krystallisirt aus heissem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle. Man erhält farblose Blättchen von 124° Schmp., welche

alle Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \\ > \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{cases}$ zeigen.

Zur Reinigung verwandelt man die auf angegebene Weise erhaltene Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ in das Natriumsalz, welches in Soda-lösung schwer löslich ist und zersetzt dieses durch Salzsäure. Zur Analyse wurde aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ krystallisirt in kleinen, feinen, prismatischen Nadeln, welche bei 157° schmelzen; sie ist ausser in Benzin in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in heissem Wasser löst sie sich leicht und krystallisirt daraus in länglichen Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten; weniger leicht löst sie sich in verdünnter Salzsäure.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O_4$.

Procente: C 45.99, H 2.32, Cl 27.17.

Gef. » » 45.70, » 2.46, » 27.29.

Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O_4H_2O$.

Procente: H_2O 6.46.

Gef. » » 6.29.

Von kohlenurem Natron wird die Säure nicht verändert, sie löst sich zunächst farblos auf, dann scheidet sich das Natriumsalz ab. Natriumhydrat und Barythydrat wirken im Ueberschuss zersetzend ein, es entsteht die unten besprochene Ketonsäure — CCl_2 geht in CO über.

Mit Natronlauge verläuft die Reaction nicht glatt, die entstandene Ketonsäure zersetzt sich rasch weiter, bei Anwendung von Barytwasser scheidet sich das gelbe Baryumsalz der Ketonsäure ab, welches 2 Aeq. Baryum enthält, dieses zersetzt sich erst beim Erwärmen.

Beim Titriren mit $\frac{1}{10}$ -Barytlösung und Phenolphthaleïn als Indicator wird 1 Aeq. Baryt verbraucht: 0.2671 g verbrauchten 10.27 ccm, während sich 10.26 ccm berechnen, mit überschüssigem Baryt tritt Abscheidung des gelben Baryumsalzes ein, es werden aber mehr als 4 Aeq. Baryt verbraucht, beim Erwärmen trat Lösung ein und schliesslich waren 60.91 ccm verbraucht, während sich für 6 Aeq. berechnen 61.57 ccm. Es hatte sich Baryumcarbonat abgeschieden, so dass wohl eine Spaltung der Gruppe $CO.COOH$ eingetreten ist.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5Cl_2O_4Na$, scheidet sich körnigkrystallinisch aus beim Lösen der Säure in überschüssiger Soda-lösung, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether kann es gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Cl_2O_4Na$.

Procente: Na 8.14.

Gef. » » 7.93.

Der Methylester, $C_{10}H_5Cl_2O_4CH_3$. Mit Hilfe von Salzsäure dargestellt, aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Grosse farblose Krystalle, bei 77° schmelzend.

¹⁾ Den Berechnungen sind die Atomgewichte, $O = 16$ zu Grunde gelegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O_4CH_3$.

Procente: Cl 25.78.

Gef. » » 25.96.

Reduction der Säure, $C_{10}H_6Cl_2O_4$. Die Säure lässt sich in bekannter Weise mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor leicht reduciren; man erhält *o*-Hydrozimmtcarbonsäure, Schmp. 163 bis 164°.

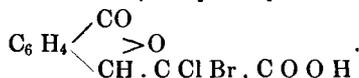
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$.

Procente: C 61.83, H 5.19.

Gef. » » 61.63, » 5.34.

Auch mit Natriumamalgam gelingt die Reduction sehr leicht, sowohl in alkalischer Lösung unter Einleiten von Kohlensäure als auch in saurer bei Gegenwart von Eisessig.

Lacton der α -Chlorbrom- β -oxy-*o*-hydrozimmtcarbonsäure,



Man verfährt im Allgemeinen wie bei der Darstellung der Dichlorverbindung, wendet aber weniger Chlorkalklösung an, es genügen 24 Th.; auch hier ist es gut, der Chlorkalklösung etwas Salpetersäure zuzusetzen. Die Ausbeute ist wenigstens besser wie bei der Chlorverbindung, doch entsteht auch hier neben kohlen-saurem Kalk stets etwas des Hydrinderivates, $C_9H_4ClBrO_2$, welches leicht von kohlen-saurem Kalk befreit und gereinigt werden kann, es stimmt in allen Eigenschaften mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung: $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} > CClBr$, überein, es zeigt namentlich das charakteristische Verhalten gegen Natronlauge: Löslichkeit mit braunrother Farbe unter Abspaltung von CCl_2BrH ¹⁾.

Die Säure $C_{10}H_6ClBrO_4$ wird aus dem Filtrat durch viel Salzsäure abgeschieden und dann mit Hilfe des Natriumsalzes gereinigt. Zur Analyse wurde aus Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) umkrystallisirt.

Die Säure bildet farblose, prismatische Nadeln, welche bei 175° schmelzen; sie ist schwerer löslich als die correspondirende Chlorverbindung, namentlich in Chloroform und Benzin löst sie sich schwer.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6ClBrO_4$.

Procente: C 39.29, H 1.98, Cl 11.60, Br 26.17.

Gef. » » 39.64, » 2.06, » 11.45, » 25.67.

Gegen kohlen-saures Natron, Natronlauge und Barytwasser verhält sie sich wie die Dichlorverbindung und da sie leichter und in ebenso guter Ausbeute als diese dargestellt werden kann, so bedient man sich ihrer zweckmässig zur Darstellung der Ketosäure $C_{10}H_6O_5$.

¹⁾ Zincke u. Gerland, diese Berichte 20, 3227 u. 21, 2391.

Chlorphtalsäure, $C_6 H_3 Cl \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$

Die von der Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält neben kleinen Mengen dieser Säure noch verschiedene andere saure Producte, aus welchen sich eine Säure von der Zusammensetzung und dem Verhalten einer Monochlorphtalsäure abcheiden liess. Man zieht das saure Filtrat wiederholt mit Aether aus, lässt verdunsten und behandelt den öligen Rückstand mit Barytwasser, wodurch Ausscheidung des chlorphtalsäuren Baryts erfolgt. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure wird nochmals in das Baryumsalz übergeführt und die Säure schliesslich aus Aether-Benzol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Säure bildet weisse Krystallnadeln, welche bei 158° unter Abgabe von Wasser schmelzen, das entstandene Anhydrid zeigt nach dem Erstarren den Schmp. 148° , durch Lösen im Wasser kann die ursprüngliche Säure zurückgewonnen werden.

Analyse: Ber. für C_8H_5ClO .

Procente: C 47.87, H 2.51, Cl 17.68.

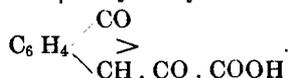
Gef. » » 48.33, » 2.60, » 17.66.

Die Säure ist identisch mit der von Auerbach¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Lösung von Phtalsäure dargestellten Säure; der Schmelzpunkt für Säure und Anhydrid wird zwar niedriger angegeben ($149-150^\circ$; $140-143^\circ$), wir haben uns aber durch eine Wiederholung des Versuchs von Auerbach von der Identität beider Säuren überzeugt.

In welcher Beziehung diese Säure aber zu den aus den Chloro-Toluylsäuren und aus isomerem Dichlornaphtalin dargestellten Chlorphtalsäuren steht, lässt sich zur Zeit nicht angeben. Der Theorie nach können nur zwei Chlorphtalsäuren existiren (1.2.3 und 1.2.4); unsere Säure müsste also identisch sein mit einer der oben erwähnten. Ob das der Fall ist, sollen weitere Versuche entscheiden.

Was die Bildung der gechlorten Phtalsäure angeht, so entsteht sie wahrscheinlich aus Phtalsäure, welche sich leicht durch Oxydation aus dem Chlornaphtochinon oder aus dem Hydrinderivat bilden kann. Der Vorgang der Chlorirung dürfte wohl in einer Anlagerung von Cl.OH und Abspaltung von H_2O bestehen.

Lacton der α -Keto- β -oxy-*o*-hydrozimmtcarbonsäure,



Wird durch Einwirkung von Barythydrat auf die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ oder $C_{10}H_6ClBrO_4$ dargestellt. Man löst die be-

¹⁾ Jahresber. 1880, 862.

treffende Säure in der eben zureichenden Menge von Barytwasser, filtrirt, wenn nöthig, die farblose Lösung und fügt nun überschüssiges Barytwasser zu, wodurch sofort Abscheidung des gelben Baryumsalzes einer zweibasischen Oxyketonsäure erfolgt; beim Zersetzen desselben auf Salzsäure wird das Lacton dieser Säure, die einbasische Säure $C_{10}H_6O_5$ erhalten, durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird sie gereinigt.

Die Säure $C_{10}H_6O_5$ krystallisirt in feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln, welche bei 246° unter Rothfärbung und Zersetzung schmelzen; in Chloroform, Benzol, Benzin ist die Säure schwer löslich, leicht löst sie sich in Alkohol und in heissem Wasser, viel weniger in verdünnter Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_5$.

Procente: C 58.25, H 2.94.
Gef. » » 58.57, » 3.22.

In kohlenurem Natron und in Natronlauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, wohl unter Bildung von Salzen der entsprechenden zweibasischen Oxysäure; beim Titiren mit Barytwasser wird zunächst ein Aeq. Base aufgenommen; der Punkt der Umlagerung in die zweibasische Säure lässt sich nicht scharf wahrnehmen. Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser und Zurücktitiren wurden 4 Aeq. gesättigt; es muss hier wie bei der gechlorten Säure Zersetzung eingetreten sein.

0.1807 g Säure erforderten bis zur Gelbfärbung der Lösung 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Barytlösung, berechnet 8.79 ccm. Beim Erwärmen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Barytlösung wurden verbraucht 34.44 ccm; berechnet für 4 Aeq. 35.16 ccm.

Das Baryumsalz, $C_6H_4 \begin{cases} \text{COO} \text{---} \text{Ba} \\ \text{CH(OH)CO} \cdot \text{COO} \end{cases}$, H_2O , fällt als

gelber krystallinischer Niederschlag aus, wenn das Ammoniumsalz der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird.

Analyse: Ber. Procente: Ba 36.34.
Gef. » » 36.25.

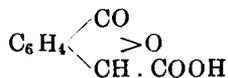
Die zweibasische Oxysäure ist nicht beständig; beim Zersetzen des Baryumsalzes erhält man immer die Lactonsäure.

Die Hydroxylaminverbindung, $C_{10}H_6(N.OH)O_4$, bildet sich, wenn die Säure in wässrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin gekocht wird; man dampft im Wasserbad zur Trockne, zieht mit wenig Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um, wodurch gut ausgebildete kleine, farblose Prismen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei $167\text{--}168^{\circ}$ liegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(N.OH)O_4$.

Ber. Procente: N 6.35.
Gef. » » 6.64.

Lacton der *o*-Oxyhomophthalsäure oder *o*-Mandelcarbon-
säurelacton,



Diese Lactonsäure kann aus der oben beschriebenen Keton-
säure, sowie aus der Isocumarincarbonsäure durch Einwirkung
von unterchloriger Säure dargestellt werden. Das Verfahren ist in
beiden Fällen das gleiche, man muss dafür Sorge tragen, dass die
Einwirkung nicht zu energisch verläuft, da sonst sehr viel Phtalsäure
durch zu weit gehende Oxydation entsteht. Die Anwendung von
Chlorkalk ist zu vermeiden, man verfährt am besten nach der von
Erlenmeyer ¹⁾ angegebene Methode, löst die Säuren in kohlen-
saurem Natron, fügt etwas Eis zu und versetzt nun nach und nach
mit der nöthigen Menge von Unterchlorigsäure — durch Sättigen
von Sodalösung mit Chlor erhalten. — Die Reaction ist beendet,
sobald die Lösung dauernd Lakmus stark bleicht.

Der Verlauf der Reactionen ist in der Einleitung besprochen;
zur Darstellung grösserer Mengen der Säure wird man sich natürlich
der leicht zugänglichen Isocumarinsäure bedienen ²⁾.

Um die Lactonsäure abzuseiden, säuert man die Flüssigkeit
mit Salzsäure stark an, zieht wiederholt mit Aether aus und lässt
verdunsten. Der bald krystallinisch werdende Rückstand wird mit
wasserfreiem Aether ausgezogen, wobei Phtalsäure ungelöst bleibt,
wieder verdunsten gelassen und nun aus Benzol unter Zusatz von etwas
Eisessig umkrystallisirt.

Das *o*-Mandelcarbonensäurelacton krystallisirt in seideglän-
zenden Blättchen, welche bei 151—152° schmelzen; in Wasser, Alko-
hol, Eisessig, Aether ist sie leicht löslich.

Analyse: Ber. für C₉H₈O₄.

Procente: C 60.66, H 3.40,

Gef. » » 60.88, 60.26, » 3.66, 3.52.

In der Kälte sättigt die Säure ein Aeq. Alkali, in der Wärme
zwei Aeq., indem Spaltung der Lactonbindung eintritt.

0.1684 g verbrauchten in der Kälte 9.53 ccm, ¹/₁₀ Normalalkali, beim
Erwärmen mit überschüssigem Alkali auf dem Wasserbade weitere 9.63 ccm.:
berechnet sind 9.46 ccm.

¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 185.

²⁾ Die Isocumarincarbonsäure wird am einfachsten durch Kochen des Lactons
der *o*-Phenylglycerincarbonsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid
dargestellt; auf 1 Theil Säure, ¹/₂ Acetat und 5—6 Theile Anhydrid. Man
muss das Kochen so lange fortsetzen bis Abscheidung von isocumarinsaurem
Salz erfolgt, dann lässt man erkalten, löst in Wasser und zersetzt mit Salz-
säure. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Der Methylester, mit Hilfe von Salzsäure dargestellt und aus Aether-Benzin umkrystallisirt, bildet breite, zu Rosetten angeordnete Nadeln, welche bei 54—55° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_4$.

Procente: O 62.47, H 4.20.

Gef. » » 62.23, » 4.43.

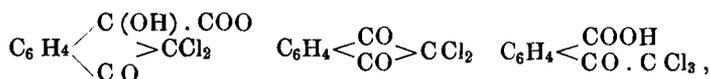
Reduction der Lactonsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor geht die Lactonsäure in Homophtalsäure über; durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, schmolz dieselbe bei 177° unter Abgabe von Wasser.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_4$.

Procente: C 59.98, H 4.48.

Gef. » » 59.55, » 4.64.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf Dichlor- β -naphtochinon führt zu bekannten Verbindungen, man erhält die folgenden darunter:



deren Bildungsweise leicht verständlich ist. Die Menge der einzelnen Producte richtet sich nach dem Verlauf der Einwirkung. Bei Anwendung von überschüssigem Chlorkalk verschwindet die Dichlorketoxylhydrindencarbonsäure fast gänzlich, man erhält mehr des Dichlordiketohydrindens und der Trichloracetophenoncarbonsäure, bei Anwendung von einer unzureichenden Menge von Chlorkalk ist es leicht, auch die Ketoxysäure zu isoliren.

Auf 5 Th. Dichlor- β -naphtochinon genügen 30 Th. der Chlorkalklösung; findet keine Einwirkung mehr statt, so wird filtrirt, der kohlen saure Kalk in Lösung gebracht und das Diketochlorid aus Alkohol umkrystallisirt; es wurde in Form farbloser, bei 124—125° schmelzender Blättchen erhalten; durch Behandeln mit Alkali ging es über in Dichloracetophenoncarbonsäure, $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CH . COCl_2 \end{cases}$ (gef. 30.54 Cl, ber. 30.45 Cl).

Das Filtrat wird mit viel conc. Salzsäure versetzt und längere Zeit stehen gelassen; die Trichloracetophenoncarbonsäure scheidet sich dann aus; durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigt, schmolz sie bei 142° (gef. 39.77 Cl, ber. 39.81 Cl).

Die Ketoxysäure kann mit Aether dem Filtrat entzogen werden; sie wird am besten durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 127—128°, die Chlorbestimmung ergab 25.33 Cl, während sich 25.44 Cl berechnen.