

Gas im Ueberschuss in den mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnten Ester einleiteten; der Ester reagirt schon in der Kälte rasch und vollständig unter Amidbildung. Durch fractionirtes KrySTALLISIREN aus Wasser (Dijodacetamid ist darin viel schwerer, Dichloracetamid leichter löslich als die Chlorjodverbindung) und Umkrystallisiren aus Ligoïn war das Chlorjodacetamid leicht rein zu erhalten. Es bildet glänzende, weisse Nadelchen vom Schmp. 140—141°.

0.2190 g Sbst.: 0.0907 g CO₂, 0.0303 g H₂O.

C₂H₅ONClJ. Ber. C 10.94, H 1.36.

Gef. » 11.29, » 1.53.

Das Amid ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in warmem sehr leicht löslich, in Alkohol und Aether leicht, in Essigester ziemlich leicht, in kaltem Ligoïn schwer, aber leicht in warmem (beim Kochen tritt leicht theilweise Zersetzung ein) löslich.

Ebenso reagirte Dijodessigester, als wir in seine Lösung in trockenem Benzol bei Zimmertemperatur einen Strom wasserfreien Ammoniaks einleiteten, unter quantitativer Abscheidung von Dijodacetamid, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 201—202° unter Zersetzung schmolz und genau den Angaben von Curtius entsprach.

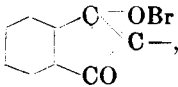
Nachschrift bei der Correctur. Auch bei der Einwirkung von Brom im directen Sonnenlicht auf Lösungen von Nitromalonester in Chloroform oder in Eisessig erhielten wir die oben beschriebenen Bromnitromalonester; es muss noch dahingestellt bleiben, ob sie unter diesen Bedingungen ausschliesslich entstehen.

274. L. Flatow: Ueber Desmotropie halogensubstituierter, saurer Methylengruppen in der Diketohydrindenreihe.

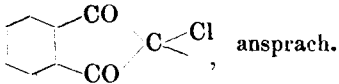
(Eingegangen am 20. April 1904.)

Bereits vor zwei Jahren habe ich ähnliche Reactionen, wie sie der von den HHrn. Rich. Willstätter und Valentin Hottenroth¹⁾ dargestellte Bromnitromalonester zeigt, bei bromirten und jodirten Diketohydrindenderivaten nachgewiesen und in meiner Dissertation (Berlin 1902) ausführlich behandelt. Gleichzeitig machte ich auf das durchaus normale Verhalten der chlorirten Diketohydrindenderivate

¹⁾ s. die voranstehende Abhandlung.

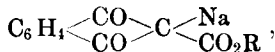
aufmerksam und formulirte daher die Bromsubstituta des Diketohydrindens als α -Bromoxylyndonderivate, , während ich

die Chlorsubstituta als einfache Chlordiketohydrindenverbindungen.



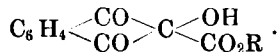
Da ich damals die Veröffentlichung meiner Resultate an leichter zugänglicher Stelle verabsäumt habe, soll im Folgenden der diesbezügliche Inhalt meiner Arbeit, deren experimenteller Theil in diesen »Berichten«¹⁾ bereits veröffentlicht wurde, wiedergegeben werden.

Ich hatte gezeigt¹⁾, dass man durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester



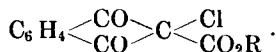
zu zwei Verbindungen gelangt, dem Chlordiketohydrindencarbonsäureester und dem Bromdiketohydrindencarbonsäureester.

Die beiden wohlcharakterisirten, schön krystallisirten Verbindungen zeigen ein vollkommen verschiedenartiges Verhalten. — Die Bromverbindung zersetzt sich durch Feuchtigkeit in complicirter Weise (loc. cit.). Die Chlorverbindung ist sehr haltbar. — Die Bromverbindung spaltet beim Erwärmen mit Alkali spielend leicht Natriumhypobromit ab und liefert fast quantitativ Natriumdiketohydrindencarbonsäureester, sodass hier Brom durch Natrium substituirt wird; bei der entsprechenden Chlorverbindung entsteht keine Spur unterchloriger Säure, sondern es findet regelrecht Ersatz von Chlor durch Hydroxyl statt, und man gelangt zum Oxydiketohydrindencarbonsäureester:



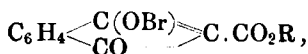
Die Chlor- und Brom-Verbindungen haben übrigens den gleichen Schmelzpunkt (72—74°), was auch schon auf eine Constitutionsverschiedenheit schliessen lässt, da im allgemeinen Bromverbindungen höher schmelzen als die analogen Chlorverbindungen.

Das Verhalten von Alkali gegen diese beiden Verbindungen gestattet nun die Beantwortung der Frage nach ihrer Constitution. Der Chlordiketohydrindencarbonsäureester hat Chlor an Kohlenstoff gebunden, repräsentirt also die Ketoform:



¹⁾ Diese Berichte 34, 2145 [1901].

Der Bromdiketohydrindencarbonsäureester ist dagegen offenbar der Unterbromigsäure-Ester eines β -Carbäthoxyl-indons,

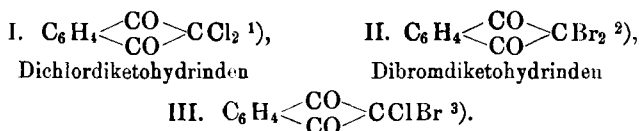


und repräsentirt die Enolform.

So erklärt sich leicht seine Spaltung in unterbromige Säure und Natrium-Diketohydrindencarbonsäureester.

Dieses interessante Resultat veranlasste mich, die Literatur auf analoge Verhältnisse hin zu studiren, und es gelang mir thatsächlich, in der Diketohydrindenreihe einige ähnliche Fälle herauszufinden.

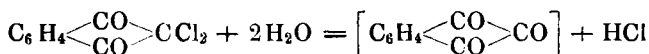
Von Zincke und seinen Schülern wurden folgende drei Halogen-derivate auf analoge Weise erhalten und untersucht:



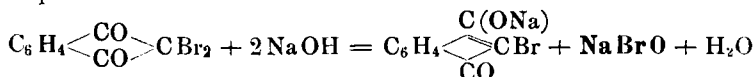
Andere Formeln als die hier angeführten sind niemals in Betracht gezogen worden.

Nun verhält sich aber, wie Zincke gezeigt hat, das in der Formel I bezeichnete Dichlorproduct im allgemeinen und im besonderen gegen Alkali wesentlich verschieden von den in Formel II und III bezeichneten Dibrom- und Chlorbrom-Producten.

Dichlordiketohydrinden giebt nämlich mit Alkali unter quantitativer Zersetzung folgende Aufspaltungsproducte⁴⁾:



d. h. Phtalsäure, Formaldehyd und Salzsäure. Also in durchaus normaler Weise findet zunächst der Ersatz von Chlor durch Hydroxyl statt. Ganz anders reagirt Dibromdiketohydrinden (loc. cit.). Hier führt die primäre Reaction:



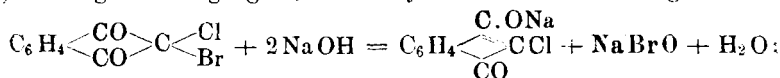
zu Natriumbromoxyindon und Natriumhypobromit. Dann folgen secundäre Reactionen, die hier nicht interessiren.

¹⁾ Diese Berichte 21, 493, 2390 [1888].

²⁾ Diese Berichte 20, 3221 [1887]. ³⁾ Diese Berichte 20, 3227 [1887].

⁴⁾ Diese Berichte 21, 2389 [1888].

Im dritten Falle, beim Chlorbromdiketohydrinden, entsteht unter gleichartigen Bedingungen¹⁾ Chloroxyindon und unterbromige Säure:



auch hier hat Zincke die secundäre Reaction mit grossem Geschick in ihren einzelnen Phasen festgehalten, auf deren Anführung ich hier jedoch verzichte, da sie das Wichtige der hier in Betracht kommenden Verhältnisse nicht berühren.

Die hier vor sich gehende Abspaltung von unterbromiger Säure, welcher niemals die Bildung von unterchloriger Säure gegenübersteht, vor allem aber das lehrreiche Verhalten des Chlorbromdiketohydrindens, aus welchem sich nur Chloroxyindon und nicht zu gleicher Zeit Bromoxyindon bildet, liessen mich auch hier eine ähnliche Beziehung annehmen, wie sie zwischen den von mir dargestellten Chlor- und Brom-Diketohydrindencarbonsäureestern unzweifelhaft vorliegt.

Während im Dichlordiketohydrinden beide Chloratome gleichartig reagiren, nimmt das eine Bromatom im Dibromdiketohydrinden und im Chlorbromdiketohydrinden eine exceptionelle Stellung ein.

Zieht man die Abspaltung von unterbromiger Säure in Betracht, so wird man dem Dibromdiketohydrinden die folgende Formel zuer-

theilen müssen: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C.OBr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CBr}$, dem Chlorbromdiketohydrinden die

Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C.OBr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CCl}$, während der bisher angenommenen Consti-

tution des Dichlordiketohydrindens, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$, durchaus zugestimmt werden muss. — Mithin:

Tritt in der Diketohydrindenreihe an die Stelle eines durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatoms Brom ein, so reagirt die entstehende Verbindung in dem Sinne, als ob die Substitution in der Enolform stattgefunden hätte; tritt Chlor ein, so reagirt die Verbindung derart, als ob die Substitution in der Ketoform erfolgt wäre.

Von jodirten Diketohydrindenderivaten ist ausschliesslich das Dijoddiketohydrinden von C. Liebermann und mir bekannt²⁾. Dieses verhält sich ganz wie die analoge Bromverbindung. Seine Formel

wäre demnach: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(OJ)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C.J.}$

Berlin W.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2393 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2434 [1900].