

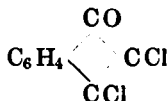
439. Th. Zincke: Untersuchungen über β -Naphtochinon. III.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 1. Juli.)

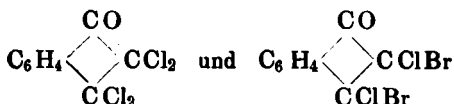
Chlor- und Bromderivate des Phenylendichloracetylenketons von Th. Zincke und C. Frölich.

Das in unserer letzten Mittheilung beschriebene Keton



(Phenylendichloracetylenketon oder Dichlorindonaphtenketon)

nimmt in essigsaurer Lösung sehr leicht 2 Atome Chlor oder 2 Atome Brom auf. Die entstehenden Verbindungen sind Additionsproducte und müssen, wie sich aus ihrem Verhalten erkennen lässt, durch die Formeln:



ausgedrückt werden, sie sind demnach Tetrahalogenderivate eines Hydrindonaphtenketons und werden wohl am besten als Phenylentetrachloräthylenketon und Phenylendibromdichloräthylenketon bezeichnet.

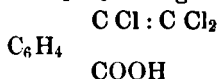
Von dem Ausgangsproduct unterscheiden sie sich dadurch, dass ihnen der Chinoncharakter fehlt; sie sind farblos und geben mit primären Aminen keine charakteristischen Derivate; mit salzsaurem Hydroxylamin liefern sie kein Oxim. Letzteres wirkt allerdings in höherer Temperatur ein, entzieht dann aber zunächst 2 Atome Halogen und lässt das schon früher beschriebene Oxim des Dichlorketons entstehen.

Das Tetrachlorderivat ist ziemlich beständig; es ist unzersetzlich flüchtig und wird durch schweflige Säure nicht verändert, von Zinnchlorür dagegen in das Dichlorketon zurückverwandelt; aus Jodkalium macht es kein Jod frei.

Das Dibromdichlorderivat ist weniger beständig, zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Brom und wird schon durch schweflige Säure in das Dichlorketon zurückgeführt; aus Jodkalium macht es Jod frei.

Von grossem Interesse ist das Verhalten dieser Additionsproducte gegen Alkali, sie werden von mässig verdünnter Natronlauge langsam gelöst, rascher bei Gegenwart von etwas Alkohol, wobei sie die

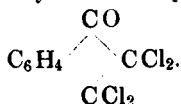
Elemente von Wasser aufnehmen. Diese Aufnahme erfolgt aber nicht, wie wir voraussetzten, unter Bildung einer Oxyssäure und eines viergliedrigen Ringes, entsprechend dem Verhalten des Dichlor- β -naphthochinons, sondern unter vollständiger Spaltung des Ringes und Bildung eines Benzolderivates mit 2 Seitenketten. Die Carboxylgruppe geht unter Aufnahme von Hydroxyl in Carboxyl über, während (bei Anwendung des Tetrachlorids) der Atomcomplex C_2Cl_4 Wasserstoff addirt, dann aber sofort Chlorwasserstoff abspaltet und in C_2Cl_3 übergeht; es entsteht eine Trichlorvinylbenzoëssäure



Das Zwischenproduct, die Tetrachloräthylbenzoëssäure, haben wir nicht erhalten können, doch kann über den Verlauf der Reaction kein Zweifel bestehen, die abgespaltene Salzsäure lässt sich in der alkalischen Flüssigkeit mit Leichtigkeit bestimmen.

Aus dem Dibromdichlorderivat entsteht dementsprechend die Säure $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow CCl:CClBr \\ \searrow COOH \end{array}$; beide Säuren liefern bei der Reduction o-Aethylbenzoëssäure, geben aber mit Chlor und Brom keine Additionsproducte.

Phenylentetrachloräthylenketon,
(Tetrachlorhydrindonaphtenketon)



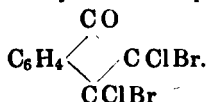
Zur Darstellung löst man das Dichlorketon in warmer Essigsäure auf, leitet Chlor ein und lässt die Lösung, welche nicht mehr die gelbe Farbe des ungesättigten Ketons zeigen darf, verschlossen einige Zeit stehen und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das Tetrachlorketon scheidet sich zuerst in grossen compacten Krystallen ab, während die kleinen Mengen von unverändertem Dichlorketon in Lösung bleiben. Zur Reinigung krystallisirt man aus Essigsäure oder Alkohol um.

Grosse farblose, durchsichtige, monokline Krystalle oder dicke, weisse, gestreifte Nadeln, welche bei $107-108^\circ$ schmelzen, aber schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren; der Dampf riecht eigenthümlich, an Hexachloräthan erinnernd.

In alkoholischer Lösung wird die Verbindung durch schweflige Säure nicht verändert; Zinnchlorür entzieht 2 Atome Chlor und verwandelt wieder in das Dichlorid; eine alkoholische Lösung von Jod-

kalium färbt sich nicht beim Erwärmen mit dem Tetrachlorid. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin bleibt die Verbindung unverändert, beim Erhitzen auf 120° bis 130° nimmt die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Farbe an, welche bei 150 — 160° intensiver wird; sie enthält jetzt neben unverändertem Tetrachlorid das Oxim des Dichlorketons, welches wir in unserer letzten Mittheilung beschrieben haben; das Hydroxylamin hat also chlorentziehend gewirkt.

Phenylendibromdichloräthylenketon,
(Dibromdichlorhydrindonaphtenketon)

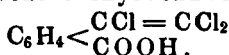


Wird in derselben Weise wie das Chlorderivat oder auch durch Zusammenreiben mit Brom dargestellt, die Aufnahme von Brom erfolgt aber bei weitem weniger leicht und kann die Verbindung nicht gut aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt werden, sie spaltet sich dann zum Theil wieder in Brom und Dichlorketon; man wendet am besten Essigsäure an und vermeidet langes Kochen.

In der Form der Krystalle gleicht die Chlorbromverbindung dem Chlorderivat, nimmt aber leicht einen Stich in's Gelbliche an; sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 125 — 126° zu einer gelben Flüssigkeit, zeigt aber schon vorher ein Gelbwerden; nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 113 — 114° und bei langsamem Erhitzen kann man auch bei dieser Temperatur das Schmelzen der Verbindung erreichen.

Es beruht dieses darauf, dass dieselbe leicht zersetzt und Dichlorketon zurückgebildet wird; sehr deutlich sieht man das Freiwerden von Brom beim Sublimiren zwischen Uhrsälchen. Schweflige Säure und Zinnchlorür nehmen leicht das Brom weg; Jodkalium scheidet Jod ab; salzsaures Hydroxylamin wirkt bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung ein, es entsteht durch Abspaltung von Brom das Oxim des Dichlorketons. Mit Anilin in alkoholischer Lösung erhitzt, tritt bald Rothfärbung, bedingt durch Bildung des Anilids des Dichlorketons, ein.

o-Trichlorvinylbenzoësäure,



Man erwärmt vorsichtig das oben beschriebene Tetrachlorid mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol oder fügt auch die warme alkoholische Lösung des Chlorids zu der kalten Lauge. Die Flüssigkeit bleibt fast farblos und scheidet auf Zusatz von Säure

die substituirte Benzoëssäure ab; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie gereinigt.

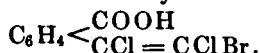
Farblose Nadeln oder gestreckte Blättchen, in Alkohol und Eisessig leicht löslich; bei 163° schmelzend und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend.

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} COOCH_3 \\ C_2Cl_3 \end{smallmatrix}$, durch Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung dargestellt, krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln oder Prismen, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°.

Die Addition von Chlor und Brom an die Trichlorvinylbenzoëssäure ist nicht gelungen, beim Zusammenreiben mit Brom tritt aber insofern eine Einwirkung ein, als in kleiner Quantität ein in kohlensaurem Natron unlösliches Product entsteht; dasselbe ist wahrscheinlich ein Lacton, indessen nicht näher untersucht worden.

Von Natriumamalgam wird der Säure bei Gegenwart von Wasser sehr leicht das Halogen entzogen, die entstehende Säure zeigt alle Eigenschaften der *o*-Aethylbenzoëssäure.

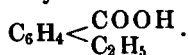
o-Dichlorbromvinylbenzoëssäure;



Die Darstellung und Reinigung dieser Säure geschieht wie bei dem entsprechenden Trichlorderivat. Farblose bei 173—174° schmelzende Krystallnadeln, in Alkohol leicht löslich.

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} COOCH_3 \\ C_2Cl_2Br \end{smallmatrix}$, krystallisirt in denselben Formen, wie die Aether des Chlorsubstitutionsproductes; er schmilzt bei 82°. Chlor- und Bromaddition ist auch bei dieser Säure nicht gelungen; Natriumamalgam reducirt leicht zu *o*-Aethylbenzoëssäure.

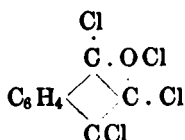
o-Aethylbenzoëssäure,



Diese Säure entsteht durch andauerndes Behandeln der beiden substituirten Vinylbenzoëssäuren mit Natriumamalgam und Wasser; eine Vinylbenzoëssäure haben wir auf diesem Wege nicht erhalten können.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, bildet sie feine, flache, glänzende Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Gabriel, welcher sie durch Reduction der Acetophenoncarbonsäure erhielt, giebt den Schmelzpunkt zu 62° an.

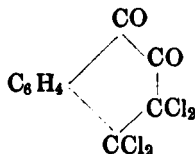
Das Verhalten der beiden Additionsproducte, unter gewissen Bedingungen 2 At. Halogen abzugeben und wieder die ursprüngliche Substanz zu regenerieren, sowie das Fehlen einer Oximverbindung kann die Ansicht aufkommen lassen, dass diesen Derivaten eine andere Constitution zukommt, dass sie vielleicht in die Klasse der Halogenoxylverbindungen zu rechnen sind. Dem Tetrachlorid würde dann die Formel:



zukommen.

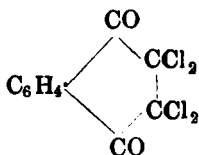
Unserer Meinung nach ist die Frage nach der Constitution durch die Bildung der substituirten Benzoësäure entschieden; eine Trichlorvinylbenzoësäure wird kaum aus einem Körper von obiger Formel entstehen können.

Das Ausbleiben der Hydroxylaminreaction kann nicht in's Gewicht fallen; auch bei einem Tetrachlorid aus *o*-Amidonaphtol, dem wir die Formel:



geben müssen, ist sie nicht eingetreten.

Wir glauben auch nicht, dass das von Claus vor einiger Zeit¹⁾ aus α -Dichlornaphtochinon dargestellte Additionsproduct eine Chloroxylverbindung ist; dieselbe wird der Formel:



entsprechen und ortsisomer mit der eben erwähnten sein.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1142.