

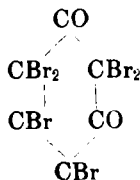
440. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole. Bildung gechlorter Ketone resp. Chlone.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

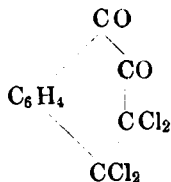
Bei der Untersuchung des Tetrachlor- und Tetrabrom-*o*-benzochinons, sowie beim Studium der Einwirkung von Chlor auf *o*-Amidonaphtol habe ich verschiedene Beobachtungen gemacht, welche mich veranlasst haben, die Einwirkung von Chlor auf einige Phenole bei Gegenwart von Essigsäure näher zu untersuchen.

Ich hoffte auf diese Weise unter gleichzeitiger Addition von Chlor das C.OH der Phenole in CO überzuführen und so gechlorte Ketone ringförmiger Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Gleichzeitig konnten sich aber auch neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der eigenthümlichen, neuerdings von Benedikt als Halogenoxyl-derivate bezeichneten Phenolderivate ergeben. Es darf bezüglich dieser letzteren gewiss die Frage aufgeworfen werden, ob nicht einige thatsächlich gechlorte Ketone sind; das sogenannte Hexabromresorcin könnte z. B.



sein.

Nahe gelegt wird eine derartige Vermuthung unter Anderem durch das Verhalten der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Additionsproducte des Ketons: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \text{CCl}$, welches in mehrfacher Hinsicht an das einiger Bromoxyl-derivate erinnert, obgleich mit Hydroxylamin keine Verbindung erhalten wurde, kann doch kein Zweifel darüber sein, dass hier Carboxy-derivate vorliegen. Aehnlich ist es mit einem Tetrachlorid:



welches aus *o*-Amidonaphtol erhalten wurde und demnächst beschrieben werden soll.

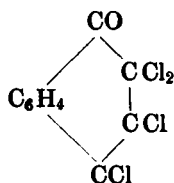
In der That gelingt es aus einigen Phenolen durch Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung Derivate darzustellen, welche sicher

gechlorte Ketone sind, doch möchte ich daraus noch keinen weiteren Schluss auf die Constitution der von Liebermann und Dittler und von Benedikt untersuchten Verbindungen ziehen; die Untersuchung derselben in dieser Richtung soll jedoch in Angriff genommen werden.

Angestellt sind bis jetzt Versuche mit den beiden Naphtolen, mit Oxychinolin, Thymochinon, Brenzcatechin und Resorcin, doch haben bis jetzt nur die beiden ersteren bestimmte Resultate ergeben, wie denn überhaupt die Entscheidung der angeregten Frage bei den Benzolderivaten grössere experimentelle Schwierigkeiten haben wird, als bei den Naphtalinderivaten. Bei etwaigen Spaltungen entstehen im ersteren Falle wahrscheinlich Derivate der Fettreihe, im letzteren dagegen Benzolderivate, welche leichter zu fassen sind.

Aus dem α -Naphtol erhält man durch Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung einen farblosen, aus heisser Essigsäure in grossen rechtwinkligen Tafeln krystallisirenden Körper, welcher bei $156-157^{\circ}$ schmilzt und sich beim Erhitzen nicht zersetzt; in Aether und Benzol ist er schwer löslich, in heissem Alkohol und in Benzol leichter löslich.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_4Cl_4O$ und wird die Constitution durch



ausgedrückt werden müssen, wonach die Verbindung als ein Chlorid des Dichlor- β -naphtochinons erscheint.

Das Verhalten derselben steht mit dieser Auffassung durchaus im Einklang; sie kann in Verbindungen übergeführt werden, welche bislang nur aus dem Dichlor- β -naphtochinon dargestellt worden sind; andererseits lassen sich aber auch daraus Derivate des α -Naphtochinons z. B. Chloroxy- α -naphtochinon erhalten, was bei den nahen Beziehungen beider Chinone nicht wunderbar ist.

Die Darstellung von β -Naphtochinonabkömmlingen aus dem Tetrachlorid angehend, hebe ich nur hervor, dass die in verdünntem Alkali unlösliche Verbindung sich in concentrirtem Alkali, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, langsam auflöst; die Lösung enthält die von Frölich und mir dargestellte Phenylendichloracetylen-glycolsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CCl} = \text{CCl}$.

COOH

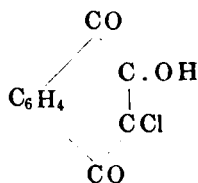
Durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether wurde die Säure isolirt, und sowohl durch Darstellung ihres Methyl-

äthers und dessen Acetylverbindung, als auch durch Ueberführung in das charakteristische Phenylendichloracetylenketon $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{Cl}$ als solche mit Sicherheit identificirt.

Bei der Einwirkung von concentrirtem Alkali fungiren also die beiden in der β -Stellung befindlichen Chloratome wie ein Sauerstoffatom oder mit andern Worten, das Ketonchlorid verhält sich genau so wie das entsprechende Chinon, von dem es abgeleitet werden kann.

Zur Ueberführung in Chloroxy- α -naphtochinon wird das Ketonchlorid in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und dann so lange verdünnte Natronlauge zugefügt, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet; die Flüssigkeit ist gelbroth geworden, bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und scheidet auf Zusatz von Säure reichlich feine orangefarbene Nadeln ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 146° schmelzen.

Ueber die Natur dieser Verbindung bin ich nicht im Klaren, wahrscheinlich ist sie ein Oxyderivat des Ketonchlorids durch Ersatz von Chlor durch Hydroxyl entstanden; in der Kälte löst sie sich ohne Veränderung in verdünntem Alkali mit gelbrother Farbe, in der Wärme tritt dunkelrothe Färbung ein und Säuren fällen aus der Lösung Chloroxy- α -naphtochinon



welches leicht an seinem Schmelzpunkt (215°) und dem Verhalten gegen Anilin erkannt werden konnte.

Auch diese Reaction stellt das Ketonchlorid: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{Cl}$ in Parallele mit dem Dichlor- β -naphtochinon $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{Cl}$; letzteres kann ebenfalls direkt in Chloroxy- α -naphtochinon übergeführt werden z. B. durch langes Behandeln mit kohlen-saurem Natron, sowie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Weniger gut charakterisirt ist das durch Einwirkung von Chlor auf β -Naphthol erhaltene Ketonchlorid; es scheidet sich beim Verdünnen der mit Chlor gesättigten essigsäuren Lösung in breiten glänzenden Blättern aus, welche bei 85° schmelzen; in Alkohol und in Eisessig ist es leicht löslich, verändert sich aber rasch in diesen Lösungen und verharzt. Aus Benzol und Benzin krystallisirt es in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 100° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die erst gegen 140° klar wird. Wahrscheinlich ist hier ein Hydrat des Ketonchlorids entstanden, welches nur langsam Wasser verliert, und

ist es noch nicht sicher, ob ein mit dem α -Naphtholderivat isomeres Product entstanden ist.

Die Einwirkung von Alkali, auch von verdünntem, führt zu schwarzen, harzigen Producten und nur in wässrig alkoholischer Lösung lässt sich mit kohlensaurem Natron ein gut charakterisierter Körper erhalten. Derselbe scheidet sich in voluminösen Nadeln aus und kann aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden. Er bildet dicke, glänzende rothe Nadeln, welche bei 174° schmelzen und gleicht in vielen Beziehungen, so namentlich im Verhalten gegen Anilin dem Monochlor- β -naphtochinon, zeigt aber gegen Alkali nicht das Verhalten des letzteren; es entsteht zwar Chloroxy- α -naphtochinon, aber nur in geringer Menge.

Weitere Untersuchungen über diese Verbindungen behalte ich mir vor, auch soll das Verhalten von Phenolen gegen unterchlorige Säure untersucht werden.

441. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Vereinigung von Lactonen mit Estern.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem es gelungen war, Oxalester durch Natrium mit anderen Estern zu vereinigen¹⁾, erschien es von Interesse, das Verhalten der Lactone zu den Estern bei Gegenwart von Natrium zu studiren. Ich wählte zunächst eine ätherische Lösung gleicher Moleküle von Oxalester und Phtalid. Das metallische Natrium wirkt aber nicht darauf ein, wenn alle Materialien ganz alkoholfrei sind. Bei Gegenwart oder vorsichtigem Zusatz von Alkohol jedoch entsteht schon in der Kälte ein intensiv eigelb gefärbter Niederschlag. Diese Erscheinung beruht offenbar auf der vorübergehenden Bildung von Natriumäthylat, welches L. Claisen²⁾ kürzlich zu seinen interessanten Synthesen benutzt hat. In der That gelingt die Reaction auch bei Anwendung sowohl alkoholfreien Natriumäthylates, als auch einer Lösung von Natrium in Alkohol. Am vortheilhaftesten schien schliesslich folgendes Verfahren: Von Alkohol befreites Natriumäthylat (1 Molekül) wird mit Aether

¹⁾ Diese Berichte XX, 589. Ueber die Vereinigung von Estern durch Natrium werde ich später im Zusammenhang berichten.

²⁾ Diese Berichte XX, 651 ff. Vergl. auch A. Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 510.