0,1506 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2315 CO₂,
0,0591 H₂O und 0,0512 Ag.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₄ Ag	Gefunden
C	41,64	41,92
H	4,10	4,36
Ag	34,07	34,00

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

I. Ueber Dichloroxyindencarbonsäure;

von *Th. Zincke* und *M. Engelhardt*.

(Eingelaufen am 26. October 1894.)

Die von Zincke und Fröhlich¹⁾ durch Einwirkung von Alkali auf *Dichlor-β-naphtochinon* dargestellte *Dichloroxyindencarbonsäure* ist bis jetzt nur in einer Richtung genauer untersucht worden, nämlich in Bezug auf ihr Verhalten bei der Oxydation. Beim Behandeln mit Chromsäure giebt sie CO₂, H₂O und *Dichlorketoinden*:

Das *Dichlorketoinden* konnte dann einerseits durch Addition von Chlor in *Tetrachlorketohydrinden* übergeführt werden²⁾, welches mit Alkali gespalten *o-Trichlorvinylbenzoësäure*³⁾ lieferte:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2500.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1265.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2053.

Andererseits liess es sich mit Hülfe der Anilinverbindung in *Chloroxyketoiden* überführen, aus welchem durch Einwirkung von Chlor *Dichlordiketohydrinden* gewonnen wurde, das bei der Alkalisplaltung *Dichloracetophenoncarbonsäure* gab⁴⁾:

Alle diese Umwandlungen vollziehen sich ohne Schwierigkeiten, die Ausbeuten sind gut und die entstehenden Verbindungen leicht zu reinigen.

Das Gleiche gilt von zwei weiteren Reactionen der *Dichloroxyindencarbonsäure*, von welchen in den folgenden Zeilen die Rede sein soll, von der Einwirkung von Schwefelsäure und von der von Chlor.

Die Einwirkung von Schwefelsäure ist schon bei den ersten Versuchen über die Dichloroxyindencarbonsäure studirt worden, eine Veröffentlichung der Beobachtungen aber unterblieben, weil es nicht möglich war, eine befriedigende Erklärung über den Verlauf der Einwirkung zu geben. Die jetzt ausgeführten Versuche ergänzen die früheren so weit, dass eine ausreichende Deutung der Reaction möglich ist.

Aeusserlich vollzieht sich dieselbe in sehr einfacher Weise, unter dem Einfluss von Schwefelsäure findet Abspaltung von Salzsäure statt, entsprechend der Gleichung

Die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_3$ zeigt durchaus das Verhalten einer starken Säure, sie löst sich in essigsaurem Natron und giebt mit Leichtigkeit Ester, dabei ist sie intensiv gelbroth gefärbt und reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims, was auf das Vorhandensein von Carbonyl deutet.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 500.

Von vornherein erscheint es aber wenig wahrscheinlich, dass sich aus Dichloroxyindencarbonsäure durch Austritt von Salzsäure eine Ketonsäure bilden kann.

Der nächstliegende Ausdruck für die Säure $C_{10}H_5ClO_3$ ist folgender:

welcher allenfalls die Einwirkung des Hydroxylamins verstehen lässt, insofern ein Austausch des Sauerstoffatoms gegen N.OH nicht ganz unmöglich ist, der aber in keiner Weise das Gefärbtsein der Verbindung erklärt. Nicht anders ist es mit der Formel

eine Spaltung des Ringes ist allerdings denkbar, wie ja auch Hantzsch aus gechlorten *Dioxy-R-pentensäuren* durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Austritt von Salzsäure Ketosäuren mit offener Kohlenstoffkette erhalten hat⁵⁾.

Die intensive Farbe deutet auf einen chinonartigen Körper hin, man könnte an eine Verbindung

denken, welche auch recht gut aus der Dichloroxyindencarbonsäure sich bilden kann; es wäre der Uebergang eines *Inden-derivates* in ein *Naphtalinderivat*, entsprechend der Ueberführung eines R-pentenderivates in ein Benzolderivat nach Hantzsch⁶⁾.

Wir haben auch an diese Formel ernstlich gedacht, da es zunächst nicht gelingen wollte, das Vorhandensein von Carboxyl in der Verbindung sicher nachzuweisen. Schliesslich fanden wir eine Reaction, welche die Verhältnisse klärte; bei

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1249.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2827.

200° spaltet die fragliche Substanz im Chlorstrom CO_2 und HCl ab, es entsteht eine Verbindung $\text{C}_9\text{Cl}_4\text{O}$, welche sich als identisch herausstellte mit dem Chloradditionsproduct des Dichlorketoindens, dem schon oben erwähnten *Tetrachlorketoinden*,

Hiernach muss die Säure ein Abkömmling des *Ketoindens* sein, sie muss der Formel

entsprechen, sie ist *Dichlorketoinden*, welches an Stelle von Cl Carboxyl enthält. Farbe, Oximbildung und die stark saure Natur sind jetzt ohne Weiteres verständlich, ebenso einige weitere Umwandlungen unter dem Einfluss von Brom und von unterchloriger Säure.

Was zunächst die Einwirkung von Chlor angeht, so findet sie in der folgenden Gleichung ihre Erklärung:

Weniger energisch wirkt Brom, es findet einfach Addition statt, das entstandene *Dibromid* ist natürlich ein Chlorbromhydrindenderivat, es erleidet durch Alkali Spaltung unter Austritt von BrH und Bildung einer zweibasischen Säure:

als Zwischenproduct ist die Verbindung

anzunehmen.

Unterchlorige Säure verwandelt die Ketosäure ebenfalls in ein Hydrindenderivat, es entsteht die gut charakterisirte und

leicht zu erkennende *Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure*, deren Bildung auf einer einfachen Addition von Cl.OH beruht:

Ketosäure

Dichlorketoxyhydrinden-
carbonsäure.

Die Umwandlung der *Dichloroxyindencarbonsäure* in eine *Chlorketoindencarbonsäure* unter dem Einfluss von Schwefelsäure ist leicht zu erklären; es wird zunächst Addition von Schwefelsäure stattfinden, dann sich Wasser abspalten und Verseifung der Schwefelsäureverbindung eintreten. Die so entstehende Verbindung verliert dann Salzsäure und geht in die Ketosäure über. Die folgenden Formeln drücken den erörterten Vorgang aus:

Dichloroxyinden-
carbonsäure Chlorketoinden-
carbonsäure.

Was die Einwirkung von Chlor auf die *Dichloroxyindencarbonsäure* angeht, so erwarteten wir eine einfache Addition, also Bildung der Säure

deren Ester von Zincke und Arndt⁷⁾ aus den Alkoholaten des *Tetrachlordiketotetrahydronaphtalins*

⁷⁾ Diese Annalen **267**, 333.

dargestellt worden sind, während die Säure selbst sich nicht darstellen liess; die Verseifung der Ester führte zu anderen Producten.

Auch hier entsteht nicht die oben formulirte Säure, wir erhielten einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_5Cl_3O_3$, die Reaction war also nach der Gleichung

Die entstandene Verbindung war aber kein Substitutionsproduct, sie gab sich bald als ein *Lacton* zu erkennen, beim Lösen in Soda wurde sie übergeführt in die schon erwähnte *Dichlordiketohydrindencarbonsäure*

woraus mit Sicherheit geschlossen werden kann, dass ihr die folgende Formel gegeben werden muss:

Die Einwirkung von Chlor vollzieht sich also in der Weise, dass zunächst zwei Atome Chlor addirt werden und dann ein Molekül HCl austritt. Wendet man an Stelle der Dichloroxyindencarbonsäure den *Methylester* derselben an, so erhält man in der That den von Zincke und Arnst dargestellten *Methylester* der *Tetrachloroxyhydrindencarbonsäure*

Der Uebergang des Lactons in Dichlorketohydrindencarbonsäure ist leicht verständlich, es findet Aufnahme von Wasser und Austritt von Salzsäure statt:

Experimenteller Theil.

Darstellung und Eigenschaften der Dichloroxyindencarbonsäure.

Die Säure kann nach zwei Methoden dargestellt werden: durch Einwirkung von Alkali auf *Dichlor- β -naphtochinon*⁸⁾ oder auf *Dichlor- $\alpha\beta$ -naphtochinonchlorid*⁹⁾

Dichlor- β -
naphtochinon

Dichlor- $\alpha\beta$ -
naphtochinonchlorid.

Nach vielen vergleichenden Versuchen müssen wir der ersteren Methode den Vorzug geben, nur muss auf die Darstellung des Dichlor- β -naphtochinons Sorgfalt verwandt werden; ist dasselbe nicht ausreichend rein, so ist die Ausbeute gering und die Reinigung der Säure sehr mühsam.

Das *Dichlor- β -naphtochinon* wird durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures $\alpha\beta$ -Amidonaphtol dargestellt¹⁰⁾; man vertheilt das frisch dargestellte, gut abgepresste salzsaure Salz in zehn Theile Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, einen kräftigen Chlorstrom ein, bis alles Amidonaphtol mit hellrother Farbe in Lösung gegangen ist und sich Salmiak abscheidet. Zu grosse Mengen dürfen nicht auf einmal in Arbeit genommen werden, wir haben meistens 10 g angewandt und in grossen Proberöhren gearbeitet; so wie eine Portion fertig ist, wird das Rohr gegen ein anderes ausgetauscht. Die Einwirkung von Chlor verläuft, wenn das salzsaure Amidonaphtol rein ist, sehr rasch und man kann in kurzer Zeit grössere Mengen verarbeiten. Die rothe Lösung wird sofort in Wasser gegossen, wodurch das entstandene Dichlor- β -naphtochinon als

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2500.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1041.

¹⁰⁾ Ueber die Darstellung des salzsauren $\alpha\beta$ -Amidonaphtols; diese Annalen **278**, 188.

orangerotheres krystallinisches Pulver ausgefällt wird; nach dem Trocknen kann es durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt werden; in der Regel ist es zur Darstellung der Säure ausreichend rein.

Die Umwandlung des Dichlor- β -naphtochinons in die *Dichloroxyindencarbonsäure* vollzieht sich leicht und bei reinem Material nahezu glatt, das Chinon wird mit etwas Wasser möglichst fein gerieben und dann fünf bis sechs Theile zehnpcentige Natronlauge zugesetzt, welche rasch Lösung herbeiführt. Erwärmung ist zu vermeiden, daher bei Verarbeitung grösserer Mengen Zusatz von Eis nöthig ist. Kleine Mengen des reinen Dichlorchinons lösen sich farblos auf, bei grösseren tritt schwach grünliche Färbung ein, während das rohe Product mit schmutzig bräunlicher Farbe in Lösung geht. Man säuert vorsichtig mit Salzsäure an, wodurch entstandene Verunreinigungen gefällt werden, filtrirt und fügt nun überschüssige concentrirte Salzsäure zu. Die Säure scheidet sich zum Theil als gelbliches bald erstarrendes Oel aus, zum Theil in langen farblosen Nadeln, der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden; sie ist für die meisten Zwecke — Darstellung von Estern, Oxydation, Einwirkung von Schwefelsäure und von Chlor — ausreichend rein. Enthält sie noch Verunreinigungen, so löst man in der Kälte in kohlen saurem Natron, säuert vorsichtig an, schüttelt mit Thierkohle, filtrirt und fällt mit concentrirter Salzsäure aus. Zu völliger Reinigung muss aus heisser verdünnter Salzsäure (1 : 10) umkrystallisirt werden oder besser, man löst sehr vorsichtig in Wasser von etwa 35° und fügt nach dem Filtriren $\frac{1}{3}$ Volumen concentrirte Salzsäure zu, die Flüssigkeit trübt sich erst milchig und scheidet dann lange, farblose Nadeln aus.

Die Ausbeute ist gut, aus reinem Dichlor- β -naphtochinon erhält man bis zu 90 pC. der theoretischen Ausbeute an nicht umkrystallisirter Säure.

Weniger glatt und nicht so leicht verläuft die Umwandlung des *Dichlornaphtochinonchlorids* in Dichloroxyindencarbon-

säure, dafür ist dasselbe aber leichter darzustellen als das Dichlor- β -naphtochinon. Man erhält es aus dem *Pentachlor- α -ketotetrahydronaphtalin* durch Abspaltung von Salzsäure.

Das Pentachlorderivat, dargestellt durch erschöpfende Einwirkung von Chlor auf α -Naphtol in Eisessiglösung¹¹⁾, wird mit zehn Theilen Eisessig und der ausreichenden Menge von Kaliumacetat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann das Dichlornaphtochinonchlorid mit Wasser ausgefällt; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es direct verwendet werden. Man reibt mit etwas Alkohol an, setzt vier bis fünf Theile 30 procentige Natronlauge zu und lässt dann einige Zeit unter Umrühren stehen, um möglichst viel des Chlorids in Lösung zu bringen; zu lange Einwirkung, sowie Erwärmung sind aber zu vermeiden. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie oben; man säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, filtrirt die immer in Menge entstandenen Nebenproducte ab und setzt reichlich Salzsäure zu. Die Ausbeute fiel sehr verschieden aus, im besten Falle wird sie etwa 50 pC. der berechneten betragen.

Die *Dichloroxyindencarbonsäure* krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche ein Molekül Wasser enthalten, in Aether, Alkohol, Eisessig ist sie leicht löslich, weniger in Wasser; die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von reiner Salzsäure den grössten Theil der gelösten Säure aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 99—100°.

Charakteristisch ist das Verhalten beim Erhitzen mit Wasser; während die Säure mit verdünnter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden kann, zersetzt sie sich sofort beim Erhitzen mit Wasser, die anfangs klare Lösung trübt sich plötzlich, es scheiden sich ölige Tropfen aus und ein charakteristischer, zu Thränen reizender Geruch macht sich bemerkbar. Wahrscheinlich bilden sich hier verschiedene Körper, darunter auch *Dichlorketoiden*, $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CCl=CCl-}$;

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1044.

das Hauptproduct ist ein gelblicher, in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslicher Körper, der noch nicht untersucht ist.

Auch durch Alkali wird Zersetzung der Säure bewirkt, die Lösung in kohlensaurem Natron trübt sich bei längerem Stehen, rasch bei gelindem Erwärmen und scheidet einen amorphen, schwer löslichen Körper ab, welcher vielleicht identisch ist mit dem beim Kochen mit Wasser entstehendem. Sehr wenig beständig ist die Säure kaustischen Alkalien gegenüber, die Lösungen färben sich bald dunkler und scheiden amorphe gelbliche Flocken ab.

Die Umwandlungen der Säure bei der Oxydation, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und von Chlor sind in der Einleitung und in den folgenden Blättern besprochen.

Der *Methylester* lässt sich leicht mit Hülfe von Salzsäure darstellen. Er krystallisirt aus Alkohol, Aether, Benzol in sehr gut ausgebildeten, sechsseitigen, dicken Tafeln, anscheinend monoklin. Der Schmelzpunkt liegt bei 137—138°. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid liefert der Ester ein *Acetylderivat*, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 75—76° schmelzende Nadelchen bildet¹²⁾.

β-Chlor-αα-ketoindencarbonsäure,

Man löst die Dichloroxyindencarbonsäure in zehn Theilen Eisessig, setzt ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zu und erhitzt auf 100—110°, so lange noch Entwicklung von Salzsäure stattfindet. Ein Theil der entstandenen Säure scheidet sich schon während des Erhitzens ab, man lässt

¹²⁾ Analysen:

- 1) *Methylester*. Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3\text{CH}_3$, C = 50,27, H = 3,09.
Gefunden: C = 50,57, H = 2,92.
- 2) *Acetylverbindung*. Berechnet f. $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cl}_2\text{O}_3\text{CH}_3$, Cl = 23,26.
Gefunden: Cl = 23,12.

erkalten, verdünnt mit Wasser und reinigt die abgeschiedene Verbindung durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig¹³⁾.

Die *Chlorketoindencarbonsäure* krystallisirt in orangerothern Nadeln, welche bei 224° schmelzen; in Aether, Alkohol, Benzol ist sie schwer löslich, leichter in Eisessig, namentlich in der Hitze.

- I. 0,1544 g gaben 0,3259 CO₂ und 0,0318 H₂O.
 II. 0,2440 g „ 0,5133 CO₂ „ 0,0587 H₂O.
 III. 0,0956 g „ 0,0644 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ ClO ₃ ¹⁴⁾	Gefunden	
C	57,51	57,57	57,38
H	2,39	2,31	2,67
Cl	17,00	16,66	—

In kohlensaurem Natron löst sich die Säure mit braunrother Farbe, ohne dass Zersetzung eintritt, Essigsäure fällt sie aus dieser Lösung nicht; Natronlauge und Barytwasser führen Zersetzung unter Bildung eines weissen Körpers herbei; mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Oxim.

Der *Methylester*, mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellt, bildet, aus Methylalkohol umkrystallisirt, lange, dicke Nadeln von bräunlichgelber Farbe, er schmilzt bei 105° und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig.

¹³⁾ Ein einziges Mal ist die Darstellung der Säure nicht gelungen; unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen erhielten wir ein der Chlorketoindencarbonsäure täuschend ähnliches Product, welches sich aber scharf durch sein Verhalten gegen Alkali und Barytwasser unterschied. Die braunrothe Farbe der alkalischen Lösung änderte sich beim Stehen nicht und mit Barytwasser entstand ein schwer lösliches Barymsalz. Der Schmelzpunkt lag bei 209°. Die Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Chlorketoindencarbonsäure (gefunden: C = 57,20, H = 2,48, Cl = 16,67). Mit Essigsäureanhydrid liess sich eine bei 138—139° schmelzende Acetylverbindung darstellen.

Alle späteren Versuche, dieser mit der Chlorketoindencarbonsäure isomeren und daher interessanten Verbindung wieder habhaft zu werden, sind ohne Erfolg gewesen.

¹⁴⁾ Die Berechnungen beziehen sich auf O = 16.

0,1893 g gaben 0,1210 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_4ClO \cdot COOCH_3$	
Cl	15,92	15,80

Der *Aethylester*, in gleicher Weise dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet lange, gelbe, bei 99—100° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol.

0,1992 g gaben 0,1176 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_4ClO \cdot COOC_2H_5$	
Cl	14,98	14,60

Das *Oxim der Säure* bildet sich leicht in alkoholischer Lösung; es krystallisirt aus heissem Alkohol in dunkelgelben Nadeln, welche bei 256° schmelzen, in Natronlauge ist es ohne Zersetzung löslich.

0,1656 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 10° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_4Cl(NO\dot{H})COOH$	
N	6,29	6,91

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverbindung*, welche aus Alkohol in rothen, bei 218° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das *Oxim des Aethylesters*, in alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, ohne Veränderung in Alkali löslich, bei 188° schmelzend.

0,2422 g gaben 12,5 ccm Stickstoff bei 9° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_4Cl(NO\dot{H})COOC_2H_5$	
N	5,58	6,11

Reduction der Chlorketoindencarbonsäure. Wir haben verschiedene Reductionsmittel versucht, ohne befriedigende Resultate zu erhalten. Am glattesten wirkt Natriumamalgam, welches wir unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure längere Zeit einwirken liessen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der farblos gewordenen Lösung eine Säure in weissen amorphen Flocken aus, welche wir nur durch Lösen

in Natriumacetat und Wiederausfällen reinigen konnten, sie dürfte der Formel

entsprechen, wofür die Analyse des weissen amorphen *Silbersalzes* und der *Acetylverbindung* spricht; letztere war mit Acetylchlorid dargestellt und durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Benzin gereinigt, sie schmolz zwischen 100° und 120°, kann also keinesfalls als reine Verbindung angesprochen werden.

Das *Silbersalz* ergab 42,20 C und 3,19 H, berechnet 42,12 C und 3,18 H.

Die *Acetylverbindung* ergab 65,54 C und 5,20 H, berechnet 65,45 C und 5,45 H.

Einwirkung von Alkali auf die Chlorketoindencarbonsäure.

Alkali, sowie Barythydrat führen schon in der Kälte eine eigenthümliche Zersetzung herbei, die anfangs gelbrothe Lösung wird bald farblos und scheidet auf Zusatz von Salzsäure einen weissen Körper aus, welcher aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen weissen Nadelchen von 245° Schmelzpunkt erhalten wurde.

Nach den Analysen zu urtheilen kommt ihm die Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClO}_8$ zu, sodass er nach der Gleichung:

entstanden sein müsste, näher untersucht haben wir ihn vorläufig nicht, da er wenig reactionsfähig ist.

Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf Chlorketoindencarbonsäure.

Die Einwirkung von unterchloriger Säure führt, wie schon in der Einleitung ausgeführt wurde, zu der gut bekannten *Dichlordiketohydrindencarbonsäure*; in ganz gleicher Weise verläuft die Einwirkung von unterbromiger Säure, man erhält *Chlorbromdiketohydrindencarbonsäure*:

Beide Verbindungen waren leicht zu identificiren.

Einwirkung von unterchloriger Säure. Die Chlorketoidencarbonsäure wird in verdünnter Sodalösung gelöst und Chlor eingeleitet. Es tritt bald Entfärbung unter Abscheidung eines Theils der gelösten Ketosäure ein. Man säuert an, filtrirt, zieht mit Aether aus, lässt verdunsten und krystallisirt den farblosen Rückstand aus Aether-Benzin, woraus die entstandene Säure in gut ausgebildeten Krystallen anschliesst, welche unter Aufschäumen bei 130° schmelzen.

I. 0,1306 g gaben 0,2061 CO_2 und 0,035 H_2O .

II. 0,1066 g „ 0,1069 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	43,02	43,05
H	2,89	2,99
Cl	25,41	24,79

Der *Methylester* der Säure schmolz bei 122° , ganz in Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen (berechnet Cl 25,79, gefunden 26,11). Bei der Oxydation liefert die Säure das bei 127° schmelzende *Dichlordiketohydrinden*: $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CO}-$ (berechnet Cl 33,02, gefunden 32,79).

Einwirkung von unterbromiger Säure. Man löst die Ketosäure in concentrirter Sodalösung und fügt nach und nach Bromwasser zu. Die Erscheinungen sind dieselben wie beim Einleiten von Chlor. Nach dem Ansäuern wird filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand zunächst aus heisser Salzsäure und dann aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen prismatischen Krystalle schmolzen bei 127° unter Blasenbildung.

0,1070 g gaben 0,1081 AgCl, AgBr .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Cl	10,96	10,70
Br	24,72	24,42

Bei der Oxydation der Säure mit Chromsäure entstand ein bei $146 - 147^{\circ}$ schmelzender Körper, welcher sich mit

bräunlicher Farbe unter Abscheidung kleiner Oeltröpfchen, die intensiv nach Chloroform rochen, in Natronlauge löste. Er giebt sich damit als das von Zincke und Gerland¹⁵⁾ untersuchte *Chlorbromdiketohydrinden*, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-CClBr-CO-}$, zu erkennen, sodass über die Natur der obigen Säure kein Zweifel sein kann.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Chlorketoidencarbonsäure.

In essigsaurer Lösung äussert Chlor keine bemerkbare Einwirkung auf die Ketosäure, in höherer Temperatur und ohne Lösungsmittel damit behandelt, tritt Abspaltung von CO_2 und Bildung von *Tetrachlorketohydrinden* ein; Brom addirt sich, wenn es direct auf die Ketosäure einwirkt und das entstandene Additionsproduct spaltet sich durch Natronlauge unter Bildung einer zweibasischen Säure:

Einwirkung von Chlor. Man erhitzt die Chlorketoidencarbonsäure auf etwa 200° und leitet trocknes Chlor zu; die Einwirkung tritt bald ein, die Säure verflüssigt sich, während kleine Gasbläschen aufsteigen. Hört diese Gasentwicklung auf, so lässt man im Chlorstrome erkalten und krystallisirt den Rückstand zuerst aus Petroleumäther, dann aus Ligroin um. Man erhält wasserhelle Tafelchen, deren Schmelzpunkt bei 107° liegt.

I. 0,155 g gaben 0,2256 CO_2 und 0,0241 H_2O .

II. 0,1172 g „ 0,2480 AgCl .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$	
C	40,03	39,81
H	1,49	1,74
Cl	52,55	52,32

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3227.

Im Verhalten stimmte die Verbindung durchaus mit der von Zincke und Fröhlich¹⁶⁾ erhaltenen überein; durch vorsichtiges Reduciren lässt sie sich in das charakteristische *Dichlorketoinden*, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-$, überführen; durch Alkali wird sie unter Bildung von *o-Trichlorvinylbenzoesäure*

gespalten. Schmelzp. 163° .

	Berechnet	Gefunden
Cl	42,31	42,29

Einwirkung von Brom. Chlordibromketohydrindencarbonsäure,

Man übergiesst die Chlorketoindencarbonsäure mit viel Brom, rührt gut durch und lässt längere Zeit verschlossen stehen, worauf das überschüssige Brom abgedunstet, der Rückstand in essigsauerm Natron aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt wird. Das Additionsproduct scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber bald fest, durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es gereinigt.

Kleine weisse Nadeln, bei 171° schmelzend, in Eisessig und in Alkohol leicht, in Benzin schwer löslich.

I. 0,2078 g gaben 0,2474 CO_2 und 0,0272 H_2O .

II. 0,1636 g „ 0,2275 g Halogensilber ($\text{AgCl} + 2\text{AgBr}$).

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClBr}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	32,58	32,48
H	1,37	1,47
Cl	9,62	9,50
Br	43,41	42,84

In kohlen-sauerm Natron ist die Säure ohne Zersetzung löslich, von Natronlauge wird sie zersetzt.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1265.

Einwirkung von Alkali auf Chlordibromketohydrindencarbonsäure,

Bildung der Säure

Man löst die eben beschriebene Säure in verdünnter kalter Natronlauge und lässt kurze Zeit stehen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die neue Verbindung in weissen Flocken aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie gereinigt. Die Einwirkung verläuft nach der Gleichung:

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln, welche bei 214° schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

I. 0,1424 g gaben 0,2062 CO_2 und 0,0282 H_2O .

II. 0,1625 g „ 0,1753 g Halogensilber ($\text{AgCl} + \text{AgBr}$).

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClBrO}_4$	
C	39,29	39,50
H	1,95	2,22
Cl	11,60	11,36
Br	26,17	25,61

Das *Baryumsalz*, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClBrO}_4\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, wurde mit Hülfe von Barytwasser dargestellt, es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem und scheidet sich beim Eindampfen in weissen Häuten und Schuppen aus.

I. 0,2974 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,1502 BaSO_4 .

II. 0,3204 g einer anderen Darstellung gaben 0,1621 BaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClBrO}_4\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
Ba	29,89	29,69	29,74

Eine Wasserbestimmung konnten wir nicht ausführen; bis 100° gab das Salz kein Wasser ab, bei höherer Temperatur fand Zersetzung statt.

Das *Silbersalz*, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClBrO}_4\text{Ag}_2$, bildete einen amorphen weissen Niederschlag.

0,1472 g gaben 0,0804 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_4ClBrO_4Ag_2$	
Ag	41,57	41,12

Der *Methylester*, $C_{10}H_4ClBrO_4(CH_3)_2$. Mit Hilfe von Salzsäure dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Kleine weisse, bei 95^0 schmelzende Nadeln.

0,1148 g gaben 0,1810 CO_2 und 0,0344 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_4ClBrO_4(CH_3)_2$	
C	43,18	43,01
H	3,02	3,35

Einwirkung von Chlor auf Dichloroxyindencarbonsäure.

Lacton,

Dichloroxyindencarbonsäure wird in zehn Theilen Eisessig gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird der Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der ölige Rückstand mit Wasser angerührt bis er fest geworden ist und nach dem Trocknen mit Petroleumäther ausgekocht. Das Lacton geht in Lösung, während ein chlorreicher Körper ungelöst bleibt ¹⁷⁾.

Der Petroleumäther hinterlässt beim Verdunsten das Lacton in fast weissen Krystallen; durch Lösen in Aether-Benzin und Ausrystallisirenlassen werden sie gereinigt.

Das Lacton bildet wasserhelle, gut ausgebildete, glänzende, dicke Prismen, welche bei 87^0 schmelzen. In Alkohol, Aether, Eisessig ist es leicht, in Benzin weniger löslich.

¹⁷⁾ Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, bildet dieser Körper kleine weisse, bei 167^0 schmelzende Nadeln. Die Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{10}Cl_4H_6O_3$ (berechnet: C = 37,99, H = 1,91, Cl = 44,90; gefunden: C = 36,96, H = 2,13, Cl = 45,06). Zu einer Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

I. 0,1600 g gaben 0,2504 CO₂ und 0,0246 H₂O.

II. 0,2384 g „ 0,3671 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ Cl ₃ O ₃	Gefunden
C	42,96	42,69
H	1,80	1,72
Cl	38,06	38,07

Das Lacton ist nicht sehr beständig, es geht leicht in *Dichlorketoinden*, -C₆H₄-CO-CCl=CCl-, über, so beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser, mit Essigsäureanhydrid, mit Acetylchlorid. Der Uebergang ist leicht verständlich, es findet Abspaltung von HCl und CO₂ statt. Kohlensaures Natron verwandelt das Lacton in *Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure*.

Einwirkung von kohlensaurem Natron auf das Lacton. Bildung von Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure. Das Lacton wird von Sodalösung nur langsam aufgenommen, jedenfalls unter Bildung der entsprechenden Oxysäure, denn auf sofortigen Zusatz von Salzsäure scheidet es sich wieder unverändert aus. Bleibt die Lösung aber einige Stunden stehen, so kann das Lacton nicht zurückgewonnen werden. Die angesäuerte Flüssigkeit bleibt klar, erst nach längerem Stehen scheiden sich farblose Kryställchen einer Säure ab, welche aus Aether-Benzin in farblosen, schönen Prismen krystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 130°, während des Schmelzens trat Blasenbildung ein. In Zusammensetzung und allen Eigenschaften stimmte die Säure mit der *Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure* überein.

I. 0,1991 g gaben 0,3129 CO₂ und 0,0516 H₂O.

II. 0,1422 g „ 0,1468 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ Cl ₂ O ₄ , H ₂ O	Gefunden
C	43,02	42,87
H	2,89	2,90
Cl	25,41	25,52

Der *Methylester* der Säure schmolz bei 122—123°, bei der Oxydation entstand das bei 127° schmelzende Dichlordiketohydrinden, sodass über die Natur der Säure kein Zweifel sein kann.

360 Küster, Ueber die blaue Jodstärke und die molekulare
Einwirkung von Chlor auf den Methylester der Dichloroxy-
indencarbonsäure.

Dieser Versuch musste zu dem von Zincke und Arnst¹⁸⁾ untersuchten Methylester der Tetrachloroxyhydrindencarbonsäure führen:

wenn die Einwirkung von Chlor auf die freie Säure so verläuft, wie angenommen wurde. In der That erhält man den obigen Ester, wenn der Methylester der Oxsäure in essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt wird. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin gereinigt, bildet er farblose, bei 166° schmelzende Krystalle.

I. 0,1563 g gaben 0,2296 CO₂ und 0,0406 H₂O.

II. 0,1628 g „ 0,2850 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₈ OC ₄ O ₃	
C	40,02	40,07
H	2,45	2,91
Cl	42,99	43,28

II. Ueber die blaue Jodstärke und die molekulare
Structur der „gelösten“ Stärke¹⁾;
von F. W. Küster.

Nicht nur durch heisses Wasser gelöste oder verkleisterte Stärke wird durch Jodjodkaliumlösung in blaue Jodstärke übergeführt, sondern auch völlig intacte Stärkekörner vermögen aus der erwähnten Lösung beträchtliche Mengen Jod, und wohl auch Jodkalium, aufzunehmen.

¹⁸⁾ Diese Annalen **267**, 333.

¹⁾ Im Auszuge als Vortrag gehalten vor der Abtheilung Chemie der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wien am 25. September 1894.