Schliemann und ich hätten behauptet, „das Theilungsverhältniss müsse dem Verhältniss der Dissociationsconstanten gleich sein“. Wir haben uns in diesem Sinne nicht geäußert, vielmehr habe ich wiederholt ausdrücklich hervorgehoben, dass bisher keine Reactionen bekannt geworden seien, die im Verhältniss der Dissociationsconstanten von äquivalenten Säuremengen ausgeübt würden²⁶⁾; wäre der von Herrn Nernst mir irrthümlicher Weise zugeschobene Satz inhaltlich richtig, so hätte man ja eine solche Reaction, die im Verhältniss der Dissociationsconstanten verlief!

Lellmann.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

(Eingelaufen am 22. December 1893.)

I. Untersuchungen über Nitro- β -naphtochinon;
von *Th. Zincke*.

[Zweite Mittheilung.]

Ueber eine Verbindung von Nitro- β -naphtochinon
mit Methylalkohol;
von *Th. Zincke* und *O. Neumann*.

Das Nitro- β -naphtochinon verbindet sich, worauf der Eine von uns bereits hingewiesen hat¹⁾, leicht mit Methylalkohol zu einer farblosen, schön krystallisirten Verbindung, welche der Formel $C_{12}H_{13}NO_6$ entspricht. Es sind also 2 Moleküle Methylalkohol aufgenommen worden, die aber sowohl durch Erhitzen als auch durch Kochen mit Eisessig unter Rückbildung von Nitro- β -naphtochinon wieder abgespalten werden können.

²⁶⁾ Diese Annalen **270**, 206, 230. Dasselbe ist später noch einmal betont worden (diese Annalen **274**, 167).

¹⁾ Diese Annalen **268**, 258.

Trotz dieser leichten Zersetzbarkeit liegt keine Molekülverbindung von Nitro-β-naphtochinon mit Methylalkohol vor, letzteres kann sich nur als OCH_3 und H addirt haben, da aus dem fraglichen Product verschiedene Verbindungen dargestellt werden können, welche nicht mehr der Naphtalinreihe angehören, gleichwohl aber noch Methoxyl enthalten.

Am nächsten liegt ein Vergleich mit den Alkoholderivaten des *Tetrachlordiketohydronaphtalins*, welche von Arnst und Zincke²⁾ untersucht worden sind, doch ist hier nur ein Molekül Alkohol eingetreten:

Unter dem Einfluss von kohlen-saurem Natron gehen diese Derivate in Hydrindenderivate über, obige Verbindung giebt beispielsweise den Ester:

Sind die Verhältnisse bei dem Nitro-β-naphtochinon die gleichen wie bei dem Tetrachlordiketon, so wird dem Methylat die Formel:

zukommen. Auf den ersten Blick erscheint diese Formel auch als die wahrscheinlichste, sie lässt sich aber, wie später genauer gezeigt werden soll, mit einzelnen Umwandlungen gar nicht, mit anderen nur in gezwungener Weise in Uebereinstimmung bringen. Bei einigen Reactionen haben wir Verbindungen von ausgesprochenem Säurecharakter erhalten; dieselben können aber, wenn die obige Formel richtig ist, kein Carboxyl ent-

²⁾ Diese Annalen **267**, 319.

halten, man muss vielmehr die sauren Eigenschaften durch das Vorhandensein der Gruppe

erklären.

Es wäre dieses eine Annahme, welche der von einigen Seiten geltend gemachten Auffassung der γ -Ketonsäuren als *Oxylactone* entsprechen würde, man wird aber mit Recht zögern, ohne triftige Gründe Verbindungen, welche ihrem Verhalten nach Carboxylverbindungen sind, in der obigen Weise zu erklären.

Die Verbindungen aber, welche hier in Betracht kommen, sind bereits von Zincke und Latten³⁾ bei ihren Untersuchungen über Nitro- β -naphtochinon erhalten und als Carboxyl-derivate charakterisirt worden; wir führen die folgenden an:

Sind diese Derivate wirklich Carboxylverbindungen, kommt ihnen die gegebene Formel zu, so kann das Methylat des Nitro- β -naphtochinons nur durch die Formel:

ausgedrückt werden, d. h. das eine Molekül Methylalkohol hat sich eben so addirt, wie bei dem oben erwähnten Tetrachlor-diketon, während sich das zweite unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung angelagert hat.

Diese Formel hat scheinbar so wenig für sich, dass wir uns doch wohl der ersten Auffassung mit ihren weitgehenden Consequenzen zugewandt haben würden, wenn nicht verschiedene Reactionen aufgefunden worden wären, welche mit ihr nicht

³⁾ Diese Annalen **268**, 257.

in Einklang zu bringen waren, die aber umgekehrt als directe Beweise für die zweite Formel gelten können.

Wir lassen nun zunächst die wichtigeren Umwandlungen des Methylats folgen und erläutern dieselben an der Hand der beiden Formeln, um zu zeigen, dass nur die letztere den Beobachtungen in ausreichender Weise Rechnung trägt und angenommen werden muss.

Bei der Einwirkung von Chlorkalk⁴⁾ entstehen aus dem Methylat zwei Verbindungen, welche den Formeln $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$ und $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ entsprechen; erstere ist indifferent, die zweite sauer.

Die Verbindung $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$ steht der ursprünglichen Verbindung jedenfalls am nächsten, sie enthält noch in irgend einer Form die beiden dem Nitro-β-naphtochinon addirten Moleküle Methylalkohol. Wird sie mit Sodalösung gekocht, so spaltet sich ein Molekül Methylalkohol ab und man erhält eine Säure $C_{11}H_9Cl_2NO_6$, welche leicht wieder ätherificirt und in das Ausgangsproduct zurückverwandelt werden kann; die Beziehungen beider Verbindungen zu einander sind demnach die von Ester und Säure. Bei der Oxydation verliert diese Säure CO_2 und geht in eine Verbindung $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ über, welche ebenfalls saure Eigenschaften besitzt.

Dieses durch Oxydation erhaltene Product ist identisch mit der zweiten, bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das Methylat sich bildenden Verbindung.

Der Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf das Methylat kann demnach durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

⁴⁾ Die Einwirkung von Alkali oder von Barythydrat hat vorläufig zu keinem bestimmten Ergebniss geführt; die Reaction verläuft

Das Methylat nimmt also unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser 2HClO auf und geht in den Ester einer Säure $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_6$ über, welcher aber zum Theil sofort verseift wird, die freiwerdende Säure unterliegt dann der Oxydation durch den Chlorkalk und geht unter Abspaltung von Kohlensäure in die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$ über.

In welchem Verhältnisse die Hauptproducte der Einwirkung — der Ester und die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$ — entstehen, hängt von der Beschaffenheit der Chlorkalklösung ab, enthält diese viel Kalkhydrat, so wird mehr des Esters verseift und dann oxydirt, als wenn der Chlorkalk frei von Kalkhydrat ist.

Es fragt sich nun zunächst, welche Constitution kommt der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$ zu? Ihrem Verhalten nach ist sie eine Säure, sie giebt Salze und Ester; beim Behandeln mit Schwefelsäure oder mit Acetylchlorid verliert sie ein Molekül CH_3OH und geht in einen indifferenten Körper $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_4$ über, der seinerseits dadurch ausgezeichnet ist, dass er leicht HNO_2 abspaltet und eine Verbindung $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ liefert.

Durch diese Uebergänge tritt das Methylat in nahe Beziehungen zu den von Zincke und Latten untersuchten Umwandlungsproducten des Nitro- β -naphtochinons; die drei Verbindungen:

sind, wie genaue Vergleiche ergeben haben, identisch mit denjenigen Derivaten, welche die genannten Chemiker durch die Formeln:

ausdrücken.

Die Constitution der beiden letzteren Verbindungen darf als sicher festgestellt angesehen werden, die der ersteren kann

glatter wie bei dem Nitro- β -naphtochinon selbst, aber die Verbindungen sind schwer zu reinigen.

dagegen, im Hinblick auf die Bildung aus dem Methylat, als fraglich erscheinen. Nur wenn erwiesen ist, dass dem Methylat die Formel

zukommt, darf obige Formel angenommen werden. Kommt aber dem Methylat die an sich viel wahrscheinlichere Formel:

zu, so kann jene Verbindung keine eigentliche Säure sein, sie ist dann als ein *Oxyäther* oder als ein *Oxyanhydrid*

aufzufassen, ihre sauren Eigenschaften müssen durch das eigenartig gestellte OH erklärt werden.

Mit dieser Auffassung der Verbindung steht der leichte Austritt von Methylalkohol in gutem Einklang, weniger dagegen die von Zincke und Latten beobachtete Bildungsweise aus dem Lacton

welches durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali und Behandeln des zunächst entstehenden Productes mit Chlorkalk in die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$ übergeht.

Zincke und Latten nahmen eine Lösung der Lactonbindung unter dem Einfluss von methylalkoholischem Kali an und gaben dementsprechend die Formeln⁵⁾

⁵⁾ Diese Annalen **268**, 265 und 288.

welche, wenn das Methylat des Nitro- β -naphthochinons zweimal die Gruppe HO-C-OCH₃ enthält, umgeändert werden müssen in

Die Einwirkung des methylalkoholischen Kalis würde dann eine einfache Addition von CH₃OK an das Carbonyl bewirkt haben und so eine saure Substanz entstanden sein. Sehr wahrscheinlich erscheint ein solcher Vorgang nicht, aber er steht doch nicht ohne Analogie da, man kann beispielsweise an Chinone (Dicarbonylverbindungen) oder an Ketochloride (CO und CCl₂ enthaltend) Methylalkohol addiren und auf diese Weise saure Substanzen erhalten, welche leicht Methylalkohol abspalten und wieder indifferent werden⁶⁾.

Die leichte Abspaltung von Methylalkohol zeigt auch die von Zincke und Latten erhaltene Verbindung (I), sie kann ohne Schwierigkeiten in das Lacton zurückgeführt werden, man muss also auch hier mit der Möglichkeit rechnen, dass ein Oxyanhydrid vorliegt.

⁶⁾ Gelegentlich der Untersuchung der Ketochloride des Phenols haben C. Schaum und ich aus einem Heptachlorketon die folgende Verbindung:

erhalten, welche ohne Veränderung in Soda löslich ist; beim Erhitzen verliert sie Methylalkohol und wird dadurch in Soda unlöslich. Durch Lösen in methylalkoholischem Kali erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück.

Th. Zincke.

Unter diesen Voraussetzungen wird der zuerst entstehenden Verbindung, dem Ester $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$, die Formel:

zukommen, ihre Bildung aus dem Methylat müsste so erfolgen, dass ein Molekül HOCl sich addirt, das zweite aber spaltend wirkt:

Durch Austritt von zwei Molekülen Wasser kann aus dem Spaltungsproduct der oben formulirte Ester entstehen ⁷⁾, welcher dann verseift und oxydirt wird; bei dieser Oxydation, also bei der Bildung des Endproductes

müsste an Stelle von COOH die Hydroxylgruppe treten.

Ein solcher Vorgang erscheint wenig wahrscheinlich, aber das ist neben dem sauren Charakter der Oxydationproducte auch Alles, was wir auf Grund der hier besprochenen Versuche gegen die Auffassung des Methylats als

geltend machen können. Lägen nicht noch anderweitige Beobachtungen vor, wir würden diese Formel nicht zurückweisen

⁷⁾ Der Wasseraustritt kann auch in anderer Weise stattfinden: unter Bildung einer Aethylenoxydbindung, wir glauben aber diese Möglichkeit ausser Acht lassen zu können.

können, so wenig einleuchtend es auch ist, dass die obige Verbindung keine eigentliche Säure sein soll.

Der Verlauf der Einwirkung von Chlor auf das Methylat ist es, was die Entscheidung gebracht hat; wird das Methylat mit Chlor behandelt, so tauscht es in glatter Reaction 1 Atom H gegen Chlor aus, die entstehende Verbindung besitzt noch den Charakter des Methylats, ist aber bedeutend beständiger. Durch eine Reihe von Zwischenproducten hindurch kann sie übergeführt werden in das gut und sicher charakterisirte Lacton

woraus sich die Stellung des eingetretenen Chloratoms ergibt. Dasselbe muss in der β -Stellung sich befinden, welche aber in dem Methylat, wie es oben formulirt wurde, schon besetzt ist, eine solche Verbindung sollte mit Chlor genau so reagiren wie das Nitro- β -naphthochinon selbst⁸⁾, also zwei Chloratome addiren (Formel I). Eine nachträgliche Abspaltung von HCl ist allerdings möglich, aber dann muss ein Derivat entstehen, welches das Chlor in α -Stellung enthält (Formel II), was, wie der Versuch ergibt, nicht der Fall ist:

Mit der zweiten für das Methylat denkbaren Formel

steht der Eintritt von Chlor in die β -Stellung dagegen in gutem Einklang; man kann eine directe Substitution annehmen oder, was uns wahrscheinlicher erscheint, eine Addition von zwei

⁸⁾ Zincke und Scharfenberg, diese Annalen **268**, 297.

Atomen Chlor und Austritt von einem Molekül Salzsäure, indem man annimmt, dass die Gruppe CNO_2H die Structur $\text{C}=\text{NO}.\text{OH}$ besitzt⁹⁾.

Die folgenden Formeln veranschaulichen die Einwirkung von Chlor:

Die oben besprochene Bildung des Esters $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_6$ und der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$ aus dem Methylat und die Identität dieser letzteren mit der von Zincke und Latten dargestellten Verbindung ist nunmehr leicht erklärt; der Verlauf der Reactionen ist folgender:

Der Uebergang des Lactons

⁹⁾ Diese Annalen **268**, 265.

in eine Methoxyilverbindung muss thatsächlich so gedeutet werden, wie es Zincke und Latten gethan haben (vergl. oben die betreffenden Formeln); die Addition des Alkalimethylats erfolgt unter Spaltung der Lactonbindung, sie entspricht dem Uebergang in eine Oxsäure, während die Rückbildung des Lactons aus der Methoxyverbindung mit der bekannten Bildung von Lactonen aus Oxsäuren verglichen werden kann, nur dass sie schwerer erfolgt.

Was die Umwandlungen des gechlorten Methylats — wir wollen es kurz *Chlormethylat* nennen — angeht, so stehen dieselben mit der gegebenen Formel gut in Uebereinstimmung. Interessant ist vor Allem, dass dem Chlormethylat durch Salpetersäure ein Molekül Methylalkohol entzogen werden kann, ohne dass dadurch der Charakter der Verbindung beeinträchtigt wird; an Stelle von OH und OCH_3 treten zwei OH-Gruppen. Beim Kochen mit Methylalkohol wird aus dieser Hydroxyilverbindung das ursprüngliche Chlormethylat zurückgebildet. Die Abspaltung des zweiten Moleküls Methylalkohol ist ausgeschlossen, weil das Chlormethylat an Stelle des einen vom Methylalkohol her stammenden Wasserstoffatoms Chlor enthält.

Das *Chlormethylat* und ebenso die daraus mit Salpetersäure entstehende *Hydroxyverbindung* werden von Alkali unter Bildung einer Säure gespalten, deren Constitution nicht zweifelhaft sein kann:

Chlormethylat

Dihydroxyverbindung
mit HNO_3 entstehend Säure mit Alkali
entstehend.

Die Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Hydroxyverbindung, ihr Methylester die des Chlormethylats.

Wird die Säure oxydirt, so spaltet sie Kohlensäure ab und es entsteht eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NClO}_5$, identisch mit einer

schon oben erwähnten Säure von Latten und Zincke, welche durch die Formel

auszudrücken ist; ihre Bildung aus der zuletzt besprochenen Säure ist ohne Weiteres verständlich. Wird sie mit Chlorkalk behandelt, so geht die Seitenkette CCl.NO.OH über in CCl_2NO_2 ; es entsteht die oben erwähnte Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$, welcher wie schon gesagt, durch Acetylchlorid leicht CH_3OH entzogen werden kann unter Bildung des Lactons

Einfacher lässt sich das *Chlormethylat* in die zuletzt genannten Verbindungen durch Behandeln mit Chlorkalk überführen, es entstehen hier, wie nicht anders erwartet werden konnte, dieselben Producte wie aus dem *chlorfreien Methylat*, also der Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_6$ und die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$. Der Verlauf der Einwirkung ist der gleiche; es findet Spaltung, Verseifung und Oxydation statt:

Die aus dem Nitro- β -naphtochinon, dessen *Methylat* und *Chlormethylat* dargestellten Verbindungen können als Derivate der *o*-Aethylbenzoësäure und *o*-Aethylbenzoylcarbonsäure aufgefasst werden:

Von der *o*-Aethylbenzoësäure leiten sich die folgenden Verbindungen ab:

welche sowohl aus Nitro- β -naphtochinon als auch aus dem Methylat oder Chlormethylat dargestellt werden können, wie dieses oben ausführlich erörtert worden ist.

Auf die *o*-Aethylbenzoylcarbonsäure müssen zurückgeführt werden:

Die beiden ersteren sind von Zincke und Latten¹⁰⁾ aus Nitro- β -naphtochinon, die beiden Methoxylverbindungen aus dem Methylat resp. Chlormethylat dargestellt worden.

Ein besonderes Interesse verdient von diesen vier Verbindungen das Lacton, welches aus der Säure durch Abspaltung von Salzsäure hervorgeht; Sodalösung, sowie auch Wasser verwandeln es in eine leicht lösliche nicht krystallisirende Säure, welche Zincke und Latten durch Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure in einen Ester: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNO}_6$ übergeführt haben. Das ist die Zusammensetzung des Esters:

¹⁰⁾ Diese Annalen **268**, 260.

mit dem die fragliche Verbindung recht wohl identisch sein könnte. Ein genauer Vergleich hat ergeben, dass hier verschiedene Verbindungen vorliegen, auch mit dem gleich zusammengesetzten Chlormethylat ist der Ester von Zincke und Latten nicht identisch, seine Constitution und damit auch die der Säure aus dem Lacton bleibt also noch aufzuklären.

Nach den Erfahrungen, welche wir mit den Methoxyverbindungen der *o*-Aethylbenzoesäurereihe gemacht haben, sollte sich jenes Lacton, wenn die Beziehungen so sind, wie es die obige Zusammenstellung wiedergibt, aus der Säure

durch Abspaltung von Methylalkohol mittelst Acetylchlorid darstellen lassen.

Der Versuch hat aber ein anderes Resultat ergeben, jene Säure reagirt mit Acetylchlorid nach folgender Gleichung:

unter Bildung einer indifferenten Verbindung, also in derselben räthselhaften Weise, wie die Säure

zu welcher sie zweifelsohne in naher Beziehung steht.

Auch der Ester der Methoxyverbindung nimmt Acetyl auf, wodurch die Uebereinstimmung beider Säuren noch grösser wird. Aus der Acetylverbindung der Säure lässt sich durch Alkali die Säure regeneriren, was bei der Verbindung von Zincke und Latten nicht möglich ist.

Auch die Dichlorverbindung dieser Reihe, die Säure

haben wir der Einwirkung von Acetylchlorid unterzogen, sie konnte ebenfalls eine Acetylverbindung liefern, oder, was uns wahrscheinlicher erschien, das noch unbekannte Lacton

Der Versuch ergab, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auch CO austritt, man erhält das leicht erkennbare Lacton

Wahrscheinlich verläuft die Reaction in der Art, dass zunächst unter Abspaltung von CO die Säure

entsteht, welche dann in das Lacton übergeht.

Auch mit den Homologen des Methylalkohols haben wir einige Versuche angestellt; die Additionsfähigkeit dieser Alkohole ist eine sehr geringe. Mit dem Aethylalkohol lässt sich ein Additionsproduct erhalten, dasselbe ist aber wenig charakteristisch und leicht zersetzlich; mit Propyl- und Isobutylalkohol konnten keine Verbindungen erhalten werden, ebensowenig mit Amylalkohol.

Monochlor- und Dichlor- β -naphtochinon gaben, in derselben Weise mit Methylalkohol behandelt wie das Nitroproduct, keine Methylate; die Nitrogruppe scheint demnach die Additionsfähigkeit zu bedingen. Vielleicht wird die Aufnahme des

Lösung etwas und scheidet in reichlicher Menge grosse wasserhelle oder schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, welche nach dem Auswaschen mit Methylalkohol und Aether ausreichend rein sind. Ihre Menge beträgt 70—80 pC. des angewandten Nitrochinons.

In der methylalkoholischen Flüssigkeit ist noch Methylat enthalten, man verwendet sie zweckmässig zum Lösen neuer Mengen vom Nitro- β -naphtochinon. Lässt man den Methylalkohol abdunsten, so bleiben röthliche harzige Producte zurück, aus welchen wir bis jetzt nichts Krystallisirendes abscheiden konnten.

Zur Analyse des Methylats wurden vollständig farblose Krystalle verwendet, welche über Schwefelsäure getrocknet wurden.

I.	0,2602 g	gaben	0,5157 CO ₂	und	0,1171 H ₂ O.
II.	0,1075 g	„	0,2119 CO ₂	„	0,0493 H ₂ O.
III.	0,2257 g	„	10,4 ccm Stickgas bei 11,5°	und	741 mm Druck.
IV.	0,2310 g	„	10,5 ccm	„	12° „ 735 mm Druck.

währendem Kochen etwa 1 l rohe Salzsäure nach und nach zufließen gelassen. Die Reaction ist heftig, die Flüssigkeit nimmt zunächst eine röthliche Farbe an und wird schliesslich farblos. Ist dieses eingetreten und giebt eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure sofort eine Abscheidung von Krystallen, so filtrirt man kochend heiss, wäscht den Rückstand, welcher im Wesentlichen nur aus ungelöstem Zink bestehen darf, mit etwas heissem Wasser und lässt das Filtrat nach Zusatz von 200—300 ccm concentrirter Salzsäure erkalten. Die Ausscheidung von salzsaurem o-Amidonaphtol beginnt sehr bald, man filtrirt noch vor dem vollständigen Erkalten, da sich sonst Sulfanilsäure mit ausscheiden kann, wäscht mit etwas verdünnter Salzsäure nach und oxydirt. Die Oxydation kann mit Eisenchlorid oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt werden; ich gebe aber jetzt der letzteren Methode den Vorzug; das so dargestellte Chinon lässt sich leichter auswaschen und ist deshalb haltbarer. Die von Grandmougin und Michel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 982) empfohlenen Verhältnisse von Schwefelsäure und chromsaurem Kali bewähren sich gut.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₂	143,64	53,92	54,08	53,76	—	—
H ₁₃	13,00	4,98	5,00	5,11	—	—
N	14,01	5,26	—	—	5,35	5,21
O ₆	95,76	35,94	—	—	—	—
	266,41	100,00				

Das *Methylat* bildet gut ausgebildete, in reinem Zustande völlig farblose, stark glänzende Krystalle, welche meist tafelförmig ausgebildet und sehr flächenreich sind. Es trübt sich bei 110° und schmilzt unter Aufschäumen und Rothfärbung bei 143°. In Methylalkohol ist es schwer löslich, leichter löst es sich in heissem absolutem Alkohol, in Benzol oder Chloroform, die Lösungen sind gelblich gefärbt und scheiden in der Regel ein etwas gefärbtes Methylat ab. Man kann es daher durch Umkrystallisiren nicht reinigen und muss von vornherein ein reines Nitro- β -naphtochinon verwenden.

Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen das Methylat schon in der Kälte unter Rückbildung von Nitro- β -naphtochinon; Essigsäure bewirkt dieselbe Zersetzung in der Hitze. Die Abspaltung von nur einem Molekül Methylalkohol ist nicht gelungen. Von Alkalien und von Baryhydrat wird das Methylat ähnlich leicht angegriffen wie das Nitro- β -naphtochinon selbst, die entstehenden Verbindungen konnten wir bis jetzt nicht reinigen. Glatt verlaufende Reactionen haben sich nur mit Chlorkalk und mit freiem Chlor erreichen lassen.

Einwirkung von Chlorkalk auf das Nitro- β -naphtochinondimethylat.

Der Verlauf der Reaction ist bereits in der Einleitung ausführlich besprochen worden, es entstehen die beiden folgenden Verbindungen:

deren Trennung und Reinigung leicht ist.

Man vertheilt das Methylat möglichst fein in einer Lösung von Chlorkalk (etwa 5 pC. HClO enthaltend), am besten in der Weise, dass man es mit der Lösung abreibt und in eine Flasche schlämmt. Man muss soviel Chlorkalklösung anwenden, dass das Gemisch nach einigen Stunden noch Lackmus bleicht, ist dies nicht der Fall, so wird von neuem Chlorkalk zugefügt und wieder einige Zeit stehen gelassen. Gasentwicklung ist kaum bemerkbar, doch tritt immer der Geruch nach Chlorpikrin auf.

Ist die Zersetzung beendet, was in der Regel nach einigen Stunden der Fall ist, so wird mit überschüssiger Salzsäure versetzt, um den ausgeschiedenen kohlensauen Kalk zu lösen und das Kalksalz der entstandenen Säure zu zersetzen, abfiltrirt und der Ester von der Säure durch Behandeln mit kalter Sodalösung getrennt.

Die Ausbeute an Rohproduct ist eine gute, die Mengen der beiden Verbindungen sind wechselnd, sie hängen augenscheinlich von der Beschaffenheit des angewandten Chlorkalks ab; enthält derselbe noch viel Hydroxyd, so entsteht viel freie Säure¹³⁾.

o-Dichlornitromethoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure¹⁴⁾,

Der Körper wird durch Verseifung aus dem Ester, welcher bei der Behandlung des Rohproductes mit Sodalösung zurück-

¹³⁾ Wie sehr die Beschaffenheit des Chlorkalks die eintretenden Reactionen beeinflusst, zeigt sich am besten bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Nitro- β -naphthochinon. Enthält die Lösung Calciumhydroxyd, so fallen die Producte ganz harzig aus, setzt man aber derselben Chlorkalklösung vor der Einwirkung etwas Salpetersäure zu, so verläuft die Reaction wieder glatt und führt zu dem Lacton $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (diese Annalen **268**, 304).

¹⁴⁾ Die der Methoxyverbindung zu Grunde liegende Säure ist isomer mit der Säure

bleibt, gewonnen. Man löst ihn in heissem Alkohol und fügt nach und nach Sodalösung hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert und auf weiteren Zusatz klar bleibt. Beim Ansäuern scheidet sich die freie Säure als gelbliches Oel aus, welches beim Zusammentritt mit Wasser bald fest wird. Zur Reinigung eignet sich am besten ein Gemisch von Benzin und Benzol.

Die *Säure* krystallisirt in grossen wasserhellen Tafeln, welche ohne Zersetzung bei 116° schmelzen: in Aether, Benzol, Alkohol und Aceton ist sie leicht löslich.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume getrocknet.

- I. 0,1182 g gaben 0,1767 CO_2 und 0,0310 H_2O .
 II. 0,2214 g „ 0,1971 AgCl.
 III. 0,3103 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	131,67	40,99	40,77	—	—
H_9	9	2,80	2,92	—	—
Cl_2	70,74	22,02	—	22,02	—
N	14,01	4,36	—	—	4,48
O_6	95,76	29,83	—	—	—
	321,18	100,00			

Das *Calciumsalz* und das *Silbersalz* können aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Chlorcalcium resp. salpetersaures Silber gefällt werden. Ersteres scheidet sich in weissen Flocken aus, letzteres bildet einen körnig-krystallinischen Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25,16	25,10

Der *Methylester*:

entsteht, wie schon oben erwähnt wurde, direct aus dem Methylat des Nitro- β -naphtochinons bei der Einwirkung von

welche beim Chloriren von Nitro- β -naphtochinon entsteht. Zur Unterscheidung könnte man die erstere als α -Dichlor-, die zweite als $\alpha\beta$ -Dichlorsäure bezeichnen.

Chlorkalk; er wird von kohlensaurem Natron in der Kälte nicht angegriffen und kann nach Entfernung der entstandenen Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ aus Benzol-Benzin umkrystallisirt werden.

Glasglänzende Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln; Schmelzpunkt 90° , in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich.

Die Analyse der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz ergab:

- I. 0,2290 g gaben 0,3588 CO_2 und 0,0658 H_2O .
 II. 0,1560 g „ 0,2455 CO_2 „ 0,0492 H_2O .
 III. 0,1641 g „ 0,1405 AgCl.
 IV. 0,3442 g „ 0,2938 AgCl.
 V. 0,3564 g „ 13,4 cem Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

Berechnet			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	143,64	42,86	42,73	42,92	—	—	—
H_{11}	11,00	3,28	3,20	3,51	—	—	—
Cl_2	70,74	21,11	—	—	21,17	21,11	—
N	14,01	4,18	—	—	—	—	4,42
O_6	95,76	28,57					
	335,15	100,00					

Der zum Vergleich aus der Säure in der gebräuchlichen Weise — Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung — dargestellte Methylester¹⁵⁾ stimmte in jeder Beziehung mit der oben beschriebenen, direct aus dem Methylat mit Chlorkalk erhaltenen Verbindung überein, so dass kein Zweifel über die Natur derselben obwalten kann. Die weitere Constitution ergibt sich aus dem Verhalten bei der Oxydation. (Die Einwirkung von Acetylchlorid siehe unten und in der Einleitung.)

Oxydation der Säure. Durch Behandeln mit Chromsäure oder mit Chlorkalk spaltet die Säure leicht CO_2 ab und geht in *Dichlornitromethoxyäthyl-Benzoesäure*, $C_{10}H_9NCl_2O_5$, über, welche auch, wie schon erwähnt wurde, aus dem Methylat erhalten worden ist.

¹⁵⁾ Eine Analyse ergab 21,34 Cl, während sich 21,11 Cl berechnen.

Zur Oxydation mit Chromsäure löst man in Eisessig, erhitzt zum Sieden und setzt in ausreichender Menge Chromsäurelösung hinzu, auf Zusatz von Wasser fällt die neu entstandene Säure aus.

Die Oxydation mit Chlorkalk vollzieht sich schon in der Kälte, die neue Säure geht in das Kalksalz über und wird durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt schmolz sie bei 187°.

I. 0,1199 g gaben 0,1804 CO₂ und 0,0366 H₂O.

II. 0,2107 g „ 0,2043 AgCl.

III. 0,1322 g (mit Chromsäure dargestellt) gaben 0,1290 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₀ H ₉ Cl ₂ NO ₅	I.	II.	III.
C	40,81	41,04	—	—
H	3,07	3,40	—	—
Cl	24,12	—	23,96	24,13

Einwirkung von Acetylchlorid. Der Verlauf der Einwirkung ist schon in der Einleitung besprochen, man erhält das Lacton

neben Methylalkohol spaltet sich also Kohlenoxyd ab.

Die Säure wird mit Acetylchlorid einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, der Röhreninhalt verdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser angerührt und etwa noch vorhandene Säure mit kohlensaurem Natron in Lösung gebracht. Das Lacton, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, schmolz bei 94,5°, die Analyse ergab 26,67 Cl, während sich 27,07 Cl berechnen. Beim Behandeln mit essigsäurem Kali spaltet es salpetrige Säure ab und giebt Dichlormethylenphtalid (127° Schmelzp.), mit Schwefelsäure erhitzt, entsteht Phtalsäure. Hiernach kann kein Zweifel über die Natur des Lactons obwalten¹⁶⁾.

¹⁶⁾ Diese Annalen **268**, 292 und diese Abhandlung S. 207.

o-Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoesäure,

entsteht in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das Methylat und wird dem Rohproduct durch Behandeln mit Sodalösung entzogen (vergl. oben); sie bildet sich ferner, wie vorhin ausgeführt wurde, bei der Oxydation der entsprechenden Benzoylcarbonsäure. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol wird sie gereinigt.

Die Säure bildet glasglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln oder grössere wasserhelle Tafeln und Prismen, sie schmilzt bei 187° und zersetzt sich gegen 200° unter Bildung eines gelben Oels; in heissem Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht löslich.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume getrocknet.

- I. 0,2001 g gaben 0,3002 CO₂ und 0,0563 H₂O.
 II. 0,1840 g „ 0,2787 CO₂ „ 0,0572 H₂O.
 III. 0,1630 g „ 0,1577 AgCl.
 IV. 0,1785 g „ 0,1733 AgCl.
 V. 0,2332 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 9° und 742 mm Druck.
 VI. 0,3280 g „ 14,5 „ „ „ 9° „ 741 mm „

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₁₀	119,70	40,81	40,91	41,23	—	—	—	—
H ₉	9,00	3,07	3,13	3,28	—	—	—	—
Cl ₂	70,74	24,12	—	—	23,92	24,01	—	—
N	14,01	4,78	—	—	—	—	4,99	5,25
O ₅	79,80	27,21						
	293,25							

Die Säure ist sehr beständig, sie lässt sich ohne Veränderung aus heisser Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) umkrystallisiren, auch von Chromsäure wird sie in essigsaurer Lösung kaum angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure, sowie Acetylchlorid bewirken die Abspaltung von Methylalkohol (vergl. unten).

Das *Calciumsalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem krystallisirt es in weissen Prismen, es kann durch Fällen mit Chlorcalcium aus dem Ammonsalz dargestellt werden.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8Cl_2NO_5Ag$, bildet einen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse ergab:

I. 0,1392 g gaben 0,1535 CO_2 und 0,0299 H_2O .

II. 0,1859 g „ 0,0666 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
C	29,93	30,08
H	2,00	2,39
Ag	26,92	26,96

Der *Methylester*, $C_{10}H_8Cl_2NO_5(CH_3)$, wurde mit Hülfe von Salzsäure dargestellt. Er krystallisirt aus Aether-Benzin in glasglänzenden Prismen oder Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 89^0 .

I. 0,1272 g gaben 0,2442 CO_2 und 0,0430 H_2O .

II. 0,1821 g „ 0,1714 $AgCl$.

III. 0,3395 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 14^0 und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}Cl_2NO_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	42,86	42,83	—	—
H	3,58	3,76	—	—
Cl	23,03	—	23,27	—
N	4,56	—	—	4,92

Einwirkung von Acetylchlorid und von Schwefelsäure.

Wird die Säure mit Acetylchlorid auf 100^0 erhitzt, so spaltet sie Methylalkohol ab und geht in einen indifferenten Körper $C_9H_5Cl_2NO_4$ über, welcher in weissen, bei 94^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt. Leichter erfolgt die Abspaltung des Methylalkohols durch Schwefelsäure; man braucht die Säure nur in kalter concentrirter Schwefelsäure zu lösen, einige Zeit stehen zu lassen und dann mit Wasser zu verdünnen, um die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO_4$ zu erhalten.

Diese Verbindung ist identisch mit dem Lacton

welches aus dem Nitro- β -naphthochinon durch Einwirkung von Chlor und Wasser oder von Chlorkalk entsteht¹⁷⁾; charakterisirt ist es durch die Leichtigkeit, mit welcher es salpetrige Säure verliert und in *Dichlormethylenphtalid*

übergeht.

Die Analyse der bei 94° schmelzenden Verbindung ergab:

- I. 0,1880 g gaben 0,2860 CO₂ und 0,0368 H₂O.
 II. 0,2244 g „ 0,2444 AgCl.
 III. 0,2359 g „ 11,4 cem Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₅ Cl ₂ NO ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41,23	41,49	—	—
H	1,91	2,11	—	—
Cl	27,07	—	26,93	—
N	5,36	—	—	5,57

Die auf die angegebene Weise aus dem Methylat des Nitro- β -naphthochinons erhaltene Säure: C₁₀H₉Cl₂NO₅ stimmt in allen Eigenschaften mit einer von Zincke und Latten¹⁸⁾ aus dem Lacton

hergestellten Verbindung überein. Ein genauer Vergleich, in welchen auch der Methylester eingeschlossen wurde, hat vollständige Identität und damit einen wichtigen Fingerzeig für die Auffassung des Methylats ergeben.

¹⁷⁾ Diese Annalen **268**, 293 und 304.

¹⁸⁾ Diese Annalen **268**, 289.

Für die nach der Methode von Zincke und Latten dargestellte Säure fanden wir ebenfalls den Schmelzpunkt 187° , während die Genannten 189° angeben; der *Methylester* schmolz bei 89° und krystallisirte in derselben Weise, wie der von uns aus dem Methylat enthaltene.

0,1181 g gaben 0,1103 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23,03	23,10

Ueberführung des Lactons $C_9H_5Cl_2NO_4$ und der Methoxyverbindung $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ in Homophtalsäure.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass nahe Beziehungen zwischen dem von Zincke und Latten dargestellten Lacton $C_9H_5Cl_2NO_4$ und der von uns erhaltenen Methoxylsäure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ obwalten, beide leiten sich von derselben Säure, von *o*-*Aethylbenzoësäure* ab und sollten durch Reduction in diese übergeführt werden können.

Wir haben dahin gehende Versuche angestellt und die beiden Verbindungen in bekannter Weise mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 160 — 180° behandelt. Das Resultat war ein unerwartetes: aus beiden Verbindungen erhielten wir in guter Ausbeute *Homophtalsäure*

welche leicht durch Analyse und Eigenschaften identificirt werden konnte. Wahrscheinlich verwandelt die Jodwasserstoffsäure die Gruppe CCl_2NO_2 direct in $COOH$, doch könnte auch als Zwischenproduct das oben erwähnte *Dichlormethylenphtalid* entstehen. Zur Reinigung der Homophtalsäure wurde der Röhreninhalt¹⁹⁾

¹⁹⁾ Wir haben bei dieser Gelegenheit eine Beobachtung gemacht, welche wir nicht unerwähnt lassen wollen. Als eine Röhre, welche nach dem Erkalten in bekannter Weise durch Aufblasenlassen geöffnet war, zufällig nicht gleich weiterverarbeitet wurde, sondern über Nacht stehen blieb und dann mit einer kleinen Flamme abgesprengt

in überschüssige Sodalösung eingetragen, vom unveränderten Phosphor abfiltrirt, angesäuert, mit Natriumsulfit versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Masse wurde aus Aceton umkrystallisirt.

Die *Homophthalsäure* bildete kleine Prismen, welche unter Abspaltung von Wasser bei 175° schmolzen; in Benzol, Benzin, Aether löste sie sich schwer, leichter in Aceton und in heissem Wasser.

I. 0,1414 g gaben 0,3090 CO_2 und 0,0559 H_2O .

II. 0,0960 g „ 0,2099 CO_2 „ 0,0379 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	I.	II.
C	59,99	59,60	59,62
H	4,45	4,41	4,40

I aus der *Methoxyverbindung*, II aus dem *Lacton* dargestellt.

Das *Silbersalz* bildet einen weissen Niederschlag.

0,2669 g gaben 0,1945 AgCl .

	Berechnet für	Gefunden
Ag	54,80	54,85

Da die Umwandlung der Gruppe CCl_2NO_2 in COOH nicht wohl eine Folge der reducirenden Wirkung des Jodwasserstoffs sein kann, sondern nur durch die Säure als solche veranlasst sein wird, so haben wir die Methoxysäure in ähnlicher Weise mit concentrirter Salzsäure behandelt. Bei 160 — 170° wirkt diese energisch, man erhält aber nicht die Verbindung:

sondern nur *Phthalsäure*, welche leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden konnte.

werden sollte, trat heftige Explosion ein, die Röhre wurde vollständig zerschmettert. Augenscheinlich hat sich durch Eintreten von Luft durch die Capillare ein explosives Gasgemisch gebildet, welches beim Erhitzen des Glases zur Explosion kam.

Es hat somit eine Oxydation stattgefunden, welche wohl durch die salpetrige Säure zu Stande gekommen ist. Die Methoxysäure wird zunächst Methylalkohol verlieren und in das zugehörige Lacton $C_9H_5NCl_2O_4$ übergehen, welches dann der Zersetzung unterliegt. Dass dieses Lacton durch Schwefelsäure leicht in Phtalsäure übergeführt werden kann, wurde schon oben erwähnt.

Einwirkung von Chlor auf das Methylat.

Chlormethylat,

Die Einwirkung von Chlor auf das Methylat verläuft bei Gegenwart von Chloroform sehr leicht und glatt; man vertheilt das Methylat in der zehnfachen Menge Chloroform und leitet unter guter Kühlung Chlor bis zur Sättigung ein. Die Flüssigkeit bleibt verschlossen stehen, bis vollständige Lösung erfolgt ist, dann wird abdunsten gelassen und der weisse oder schwach gelbliche Rückstand mit etwas Benzol angerührt, abgepresst und aus heissem Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Das *Chlormethylat* krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 117^0 und 123^0 schwankte; in Aether, heissem Alkohol und heissem Benzol löst es sich leicht, weniger in kaltem Benzol und in Benzin.

Zur Analyse wurde bei 70^0 getrocknet.

- I. 0,1487 g gaben 0,2630 CO_2 und 0,0515 H_2O .
 II. 0,1412 g „ 0,2485 CO_2 „ 0,0536 H_2O .
 III. 0,3246 g „ 0,1545 AgCl .
 IV. 0,1024 g „ 0,0490 AgCl .

			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	143,64	47,76	48,06	48,00	—	—
H_{12}	12,00	3,99	3,86	4,23	—	—
Cl	35,37	11,75	—	—	11,77	11,84
N	14,01	4,65	—	—	—	—
O_6	95,76	31,84	—	—	—	—
	300,78	100,00				

Das Chlormethylat stimmt in seinem Verhalten nur theilweise mit der chlorfreien Verbindung überein, von Alkali wird es unter Aufnahme von Wasser glatt gespalten; beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Salpetersäure verliert es ein Molekül Methylalkohol, mit Chlorkalk entstehen dieselben Producte wie aus dem Methylat.

Einwirkung von Acetylchlorid und von Salpetersäure auf das Chlormethylat.

Verbindung

Wird das Chlormethylat mit Acetylchlorid einige Stunden auf 100° erhitzt, so verliert es 1 Molekül CH_3OH ; die entstehende Verbindung:

nimmt aber so leicht Wasser auf, dass man beim Reinigen und Umkrystallisiren immer das *Hydrat* erhält; ein Verhalten, das auch bei Ketochloriden beobachtet worden ist.

Nach der Einwirkung lässt man das Acetylchlorid abdunsten, rührt den öligen Rückstand mit Wasser an, wodurch er bald fest wird und krystallisirt aus Aether-Benzin. Das *Hydrat* krystallisirt in weissen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 137°; in Aether-Benzol, Eisessig ist es leicht, in Benzin schwer löslich.

Auch durch Erhitzen mit Salpetersäure kann das Chlormethylat in das Hydrat übergeführt werden; man kocht mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., bis vollständige Lösung stattgefunden hat, beim Erkalten scheidet sich das Hydrat in kleinen Nadeln ab. Die Ausbeute ist weniger gut wie bei Anwendung von Acetylchlorid.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

- I. 0,1359 g gaben 0,2288 CO₂ und 0,0429 H₂O.
 II. 0,1490 g „ 0,2514 CO₂ „ 0,0468 H₂O.
 III. 0,1853 g „ 0,0911 AgCl.
 IV. 0,1105 g „ 0,0540 AgCl.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₁	131,67	45,91	45,92	46,02	—	—
H ₁₀	10,00	3,48	3,59	3,50	—	—
Cl	35,37	12,33	—	—	12,16	12,08
N	14,01	4,89	—	—	—	—
O ₆	95,76	33,39	—	—	—	—
	<hr/> 286,81	<hr/> 100,00				

Bei I. und III. ist die Substanz mit Acetylchlorid erhalten, bei II. und IV. mit Salpetersäure.

Einwirkung von Methylalkohol auf das Hydrat. Wird das Hydrat mit Methylalkohol am umgekehrten Kühler gekocht, so geht es wieder in das ursprüngliche Chlormethylat über. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin gereinigt, schmolz dasselbe bei 117°.

- I. 0,1429 g, bei 70° getrocknet, gaben 0,2212 CO₂ und 0,0516 H₂O.
 II. 0,1259 g, bei 70° getrocknet, gaben 0,0592 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ ClNO ₆	
C	47,76	47,94
H	3,99	4,02
N	11,76	11,63

Einwirkung von Alkali auf das Chlormethylat.

o-Monochlornitro-methoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure,

Die Spaltung des Chlormethylats durch Natronlauge erfolgt sehr leicht; man übergiesst mit etwas Wasser und setzt Natronlauge in ausreichender Menge hinzu, wodurch sofort

Lösung herbeigeführt wird. Die entstandene Säure wird durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, ein Theil scheidet sich beim Stehen in wasserhaltigen Krystallen ab, der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen. Der Aether hinterlässt die Säure in öligem Zustand, beim Anreiben mit Wasser wird sie rasch fest.

Zur Reinigung löst man in etwas Aether, setzt Benzol zu und erhitzt, um den grössten Theil des Aethers zu vertreiben, beim Erkalten scheidet sich die Säure in wasserhellen, kleinen Krystallen aus, welche unter Gasentwicklung und Gelbfärbung bei 189° schmelzen. In Aether und in Eisessig ist die Säure leicht löslich, weniger leicht löst sie sich in Benzol und in Benzin.

Auch aus dem oben beschriebenen Hydrat, mit welchem sie gleiche Zusammensetzung hat, entsteht die Säure durch Einwirkung von Alkali.

Die bei 100° getrocknete Säure ergab:

I. 0,1207 g gaben 0,2038 CO_2 und 0,0376 H_2O .

II. 0,1451 g „ 0,0716 CO_2 „ 0,0716 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	131,67	45,91	46,05	—
H_{10}	10,00	3,48	3,47	—
Cl	35,37	12,33	—	12,20
N	14,01	4,89	—	—
O_6	95,76	33,39	—	—
	286,81	100,00		

Der Methylester,

welcher isomer mit dem Chlormethylat ist, lässt sich leicht mit Hilfe von Salzsäure darstellen. Er krystallisirt aus Benzin-Benzol in grossen, farblosen, monoklinen Tafeln und Prismen, welche bei 100° schmelzen; in Aether und in Benzol ist er leicht löslich, weniger in Benzin. Natronlauge löst den Ester unter Verseifung leicht auf.

Zur Analyse wurde bei 60° getrocknet.

I. 0,1170 g gaben 0,2039 CO₂ und 0,0429 H₂O.

II. 0,1719 g „ 0,0818 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	47,76	47,53	—
H	3,99	4,09	—
N	11,76	—	11,77

Einwirkung von Acetylchlorid. Mit Acetylchlorid reagirt die Säure nach der Gleichung:

Die entstehende Verbindung ist indifferent, so dass hier also ähnliche Beziehungen obwalten, wie bei der von Zincke und Latten dargestellten Säure:

(vergl. hierüber die Einleitung).

Die Reaction tritt bei 120—130° ein, die Säure geht in Lösung und beim Abdunsten des überschüssigen Acetylchlorids hinterbleibt ein bald erstarrendes Oel; nach dem Auswaschen und Trocknen krystallisirt man aus heissem Benzol um.

Die Verbindung bildet glasglänzende, kurze Prismen, welche bei 179° schmelzen, sie ist in Aether und heissem Benzol leicht löslich. Kohlensaures Natron ist ohne Einwirkung, Natronlauge löst langsam unter Rückbildung der ursprünglichen Säure.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0,1203 g gaben 0,2065 CO₂ und 0,040 H₂O.

II. 0,1488 g „ 0,2565 CO₂ „ 0,0491 H₂O.

III. 0,1178 g „ 0,0513 AgCl.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ NClO ₇	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47,34	46,82	47,02	—
H	3,63	3,70	3,68	—
Cl	10,75	—	—	10,77

Die Rückbildung der Säure aus dem Acetylderivat durch Natronlauge geht ziemlich glatt vor sich, es findet augenscheinlich nur Verseifung statt. Wir haben die Säure abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt, der Schmelzpunkt lag bei 189° ; eine Chlorbestimmung ergab 12,00 Cl, während sich 12,33 Cl berechnen.

In gleicher Weise wie die Säure wird der *Methylester* durch Acetylchlorid angegriffen. Die entstehende Verbindung krystallisiert aus heissem Methylalkohol in glänzenden, kleinen Krystallen, welche bei 115° schmelzen. Kohlensaures Natron löst nicht, Natronlauge erst allmählich auf.

I. 0,1275 g gaben 0,2275 CO_2 und 0,0469 H_2O .

II. 0,1688 g „ 0,0690 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	48,90	48,67	—
H	4,08	4,09	—
Cl	10,30	—	10,11

Einwirkung von Chlorkalk und von Chromsäure auf die o-Monochlornitromethoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure.

Die Einwirkung der beiden Oxydationsmittel führt zu den vorauszusehenden Producten: der Chlorkalk oxydirt die Seitenkette CO-COOH zu COOH und verwandelt zugleich die Gruppe CCl:NO.OH in CCl_2NO_2 . Die entstehende Säure ist identisch mit der aus dem Methylat durch Chlorkalk erhaltenen und durch die Formel

ausgedrückten. (Vergl. oben.)

Der Schmelzpunkt wurde auch hier bei 187° gefunden; die Analyse ergab:

I. 0,1448 g gaben 0,2164 CO_2 und 0,0431 CO_2 .

II. 0,1760 g „ 0,1712 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2NO_5$	Gefunden
C	40,81	40,76
H	3,07	3,18
Cl	24,12	24,05

Die Einwirkung der Chromsäure erstreckt sich nur auf die Seitenkette CO-COOH, welche in COOH übergeht; man erhält die Säure

identisch mit der von Zincke und Latten²⁰⁾ aus dem Lacton

durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali erhaltenen.

Die Oxydation wird am besten in Eisessiglösung bei etwa 100° vorgenommen; hat die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört, so verdünnt man mit Wasser und lässt stehen. Das ausgeschiedene Oel erstarrt langsam, die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol.

Die *o*-Chlornitromethoxy-Aethyl-Benzoësäure krystallisirt in kleinen, glasglänzenden, quadratischen Tafeln, sie schmilzt unter Zersetzung bei 170—171°, ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Latten und Zincke. Von Chlorkalk wird sie in die oben erwähnte chlorreichere Säure übergeführt.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,1488 g gaben 0,2535 CO₂ und 0,0499 H₂O.

II. 0,1278 g „ 0,0687 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}ClNO_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	46,24	46,47	—
H	3,85	3,74	—
Cl	13,66	—	13,30

²⁰⁾ Diese Annalen **268**, 288.

Einwirkung von Acetylchlorid auf die Chlornitromethoxy-Aethyl-Benzoesäure. Wird die Säure mit Acetylchlorid einige Zeit auf 100° erhitzt, so verliert sie Methylalkohol und geht in das vorhin erwähnte Lacton

über, sie verhält sich also genau so wie das entsprechende Dichlorderivat (vergl. S. 194).

Im Schmelzpunkt und im Verhalten stimmte die auf angegebene Weise dargestellte Verbindung durchaus mit der von Zincke und Latten erhaltenen überein; durch methylalkoholisches Kali wurde sie in die Methoxyverbindung zurückverwandelt. Eine Chlorbestimmung des Lactons ergab: 15,21 Cl, während sich 15,58 Cl berechnen.

II. Ueber einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile;

von F. W. Küster und A. Stallberg.

Wie uns Arbeiten von Ostwald, Bethmann, Baden, Walden und Anderen gezeigt haben, gehört es zu den dankbarsten und interessantesten Aufgaben der Chemie zu erforschen, wie wohl die Affinitätsgrößen organischer Säuren mit der Constitution der zu Grunde liegenden Säureradicale zusammenhängen mögen. Trotzdem bereits schöne Erfolge auf diesem Gebiete zu verzeichnen sind, bleibt doch noch recht viel zu thun übrig, die Fortschritte aber sind in erster Linie mit abhängig von der Herbeischaffung geeigneten Materials.

Die Säuren, welche in Bezug auf ihre Leitfähigkeit verglichen werden sollen, müssen sich von irgend einem Gesichtspunkte aus in zusammenhängenden Reihen anordnen lassen; versucht man aber aus der Zahl der beschriebenen