

Auch Hr. v. d. Pfordten scheint nicht mehr auf dem bei Abfassung seiner ersten Arbeit eingenommenen Standpunkte zu stehen, sagt er doch jetzt »er lasse es einstweilen dahingestellt, ob der fragliche Körper  $Ag_4O$  sei« und »hoffe er baldigst weitere Mittheilungen über seine wahre Zusammensetzung und Eigenschaften bringen zu können«. Sollten meine Mittheilungen hierzu beigetragen haben, so wird mich dies im Interesse der Sache mit aufrichtiger Freude und Genugthuung erfüllen.

Berlin, 21. Januar 1888. II. chemisches Institut der Universität.

### 51. S. Levy und K. Jedlička: Zur Kenntniss des vierfach gechlorten Diacetyls.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Genf.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bei der Fortsetzung unserer Versuche<sup>1)</sup> »Ueber die Einwirkung der Halogene auf Chlor- und Bromanilsäure«, die demnächst ausführlicher an anderer Stelle besprochen werden sollen, sind wir in ganz unerwarteter Weise auf eine prächtig krystallisirte Substanz gestossen, die ihrem Verhalten nach höchst wahrscheinlich ein Substitutionsproduct des vor kurzem fast gleichzeitig und auf verschiedene Weise von v. Pechmann<sup>2)</sup> und Fittig<sup>3)</sup> entdeckten Diacetyls ist und zwar das Tetrachlordiacetyl. Ausgehend von einer aromatischen Verbindung, der Chloranilsäure, wurde dasselbe daher auf einem Wege erhalten, verschieden von demjenigen, welcher bisher zum Diacetyl oder dessen Derivaten geführt hat.

Stenhouse<sup>4)</sup> hat im Jahre 1872 die Beobachtung gemacht, dass Chloranilsäure, in Wasser suspendirt, durch Chlorgas bei Gegenwart von Jod in ein, in seinem Geruch sehr an Chlorpikrin erinnerndes, öliges Product übergeführt wird. Nach unseren Versuchen ist dieses Product wohl nichts anderes als »Pentachloraceton«.

Wir haben nun auch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chloranilsäure studirt und dabei neben nicht unbeträcht-

<sup>1)</sup> S. Levy und K. Jedlicka, Diese Berichte XX, 2318.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, Diese Berichte XX, 3162.

<sup>3)</sup> Fittig, Diese Berichte XX, 3148.

<sup>4)</sup> Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 17.

lichen Mengen von »Oxalsäure« ein bräunlichgelb gefärbtes Liquidum von neutraler Beschaffenheit erhalten. Der Destillation unterworfen geht dasselbe unter partieller Zersetzung zum grössten Theil zwischen 180 — 196° als intensiv gelb gefärbtes, an der Luft rauchendes Oel über und besteht, wie wir gefunden haben, aus einem Gemenge zweier Körper. Das Hauptproduct ist flüssig und enthält den zweiten Körper in Lösung, aus welcher er beim Stehen in schönen gelben Blättchen krystallisirt eventuell durch Ausfrierenlassen gewonnen werden kann. Aus der von den Krystallen durch Absaugen befreiten, immer noch gelben Mutterlauge isolirt man den flüssigen Bestandtheil, indem man seine Fähigkeit benutzt, mit Wasser zu einer in farblosen Blättchen krystallisirenden Verbindung zu erstarren. Dieselbe lässt sich am besten durch Krystallisation aus warmem Wasser reinigen und bildet dann wasserklare, mitunter zolllange prismatische Säulen, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. A. Fock unternommen hat. Für dieses bei 48—49° ganz glatt schmelzende Product hat die Analyse auf die Formel  $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$  gut stimmende Zahlen ergeben, wonach es als Tetrachloracetonhydrat aufgefasst werden konnte, und wir glauben Grund zu haben, es als das bisher noch nicht bekannte



ansprechen zu sollen. Gleich dem von C. Bischoff<sup>1)</sup> ausführlich untersuchten asymmetrischen Tetrachloracetonhydrat des Schmelzpunkts 38—39° und dem Hydrat des Dichlordibromacetons,  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CClBr_2 + 4H_2O$  (Schmelzpunkt 55—56°), welches Wolff<sup>2)</sup> und Carius<sup>3)</sup> zuerst unter Händen gehabt haben, enthält auch unser Tetrachloracetonhydrat 4 Moleküle Wasser, die es bei der Destillation abgibt. Doch geht mit den Wasserdämpfen schon etwas Keton über und bildet in der Vorlage wieder Krystalle des Hydrats, dann destillirt das »Anhydrid«, welches ein schwach gelb gefärbtes Oel darstellt und bei einem Druck von 725 mm unter geringer Zersetzung zwischen 179—181° siedet.

Die bei weitem interessantere Verbindung ist der oben erwähnte feste Körper von intensiv gelber Farbe, der nach den bis jetzt von uns inne gehaltenen Versuchsbedingungen den quantitativ geringeren Antheil des Reactionsproducts ausmacht. Behufs seiner Reinigung wurde er aus Aether, worin er ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt und beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen Tafeln von gelber Farbe erhalten; dieselben sind vortrefflich ausge-

1) C. Bischoff, diese Berichte VIII, 1341.

2) J. G. Wolff, Ann. Chem. Pharm. 150, 32.

3) Carius, Ann. Chem. Pharm. 155, 39.

bildet, durchsichtig und schmelzen bei  $83 - 84^{\circ}$ . Die Analyse ergab Zahlen,

Ber. für $C_4H_2Cl_4O$		Gefunden		
		I. (Mittel)	II.	
C	21.42	21.09	—	pCt.
H	0.89	1.18	—	»
Cl	63.39	—	63.81	»
O	14.30	—	—	»
100.00				

welche zu der Formel  $C_4H_2Cl_4O_2$  führten und die auch durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt gefunden wurde.

Ber. für $C_4H_2Cl_4O_2$		Gefunden
D	7.75	7.62 pCt.

Von den übrigen Eigenschaften dieser Verbindung sei vor Allem ihres stechenden Geruchs und der gelbgrünen Farbe ihres Dampfes gedacht. In Wasser (besonders warmem), Alkohol und Aether ist sie löslich. Ihr Siedepunkt liegt bei 740 mm Druck zwischen  $201$  bis  $203^{\circ}$  (uncorr. unter schwacher Zersetzung). Von Natronlauge wird sie besonders in der Wärme unter Braunfärbung verändert, und eine ähnliche Färbung bringt auch wässriges Ammoniak hervor. Beim Erwärmen mit durch Ammoniak neutralisirter Silberlösung bildet sich ein Niederschlag, der aber wesentlich aus Chlorsilber besteht. In mit schwefliger Säure entfärbter Fuchsinlösung erzeugt sie auch nicht einmal spurenweise Rothfärbung.

Ausserordentlich charakteristisch ist das Verhalten der neuen Verbindung gegen Phenylhydrazin und mittelst dieses Reactivs lassen sich noch sehr geringe Mengen derselben sicher nachweisen. Man hat nur nöthig, die Lösung der Verbindung in Alkohol einige Minuten mit in Alkohol gelöstem Phenylhydrazin aufzukochen, um fast sofort beim Schütteln der noch warmen Lösung das »Phenylhydrazinderivat« in Gestalt feiner wolliger Nadelchen von rothoranger Farbe ausfallen zu sehen. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer löslich und lassen sich am besten aus siedendem Benzol krystallisiren. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bräunen sie sich bei etwa  $181^{\circ}$ , schmelzen bei  $186^{\circ}$  zu einer rothbraunen Flüssigkeit und gleichzeitig tritt hierbei Zersetzung ein.

Nach dem Mitgetheilten verbindet sich der in Rede stehende Körper mit Phenylhydrazin, liefert aber keine Aldehydreaction und besitzt ferner wie das Diacetyl eine gelbe Farbe; wir glauben daher ihn mit Recht als Tetrachlordiacetyl und zwar seiner Bildung wegen als

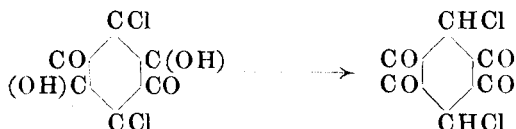
»symmetrisches Tetrachlordiacetyl,



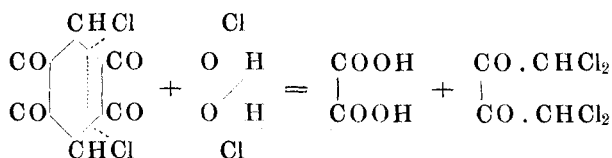
ansprechen zu sollen.

Die Bildung eines derartigen Körpers aus der Chloranilsäure lässt sich in verschiedener Weise interpretiren.

Zu der wohl einfachsten Vorstellung gelangt man, wenn man annehmen würde, die Chloranilsäure ginge vorher in *p*-Dichlortetraketohexamethylen über,



welches dann bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Wasser in Oxalsäure und Tetrachlordiacetyl zerfällt:



Doch ist es wohl wahrscheinlicher, dass diese Umlagerung der Wasserstoffatome erst beim Zerfall des Moleküls selbst eintritt und gleichzeitig die Addition der beiden Chloratome erfolgt. — Ob das Tetrachloraceton ein Spaltungsproduct des Tetrachlordiacetyls ist, wie es nicht unwahrscheinlich, soll specieller noch ermittelt werden.<sup>1)</sup>

Genf, den 16. Januar 1888.

## 52. Otto N. Witt: Ueber Derivate des $\alpha$ -Naphtols.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In Nachfolgendem erlaube ich mir einige Beobachtungen mitzutheilen, auf welche ich durch einen Zufall hingelenkt wurde.

Bei dem Versuche,  $\alpha$ -Naphtol in essigsaurer Lösung zu sulfoniren, fiel es mir auf, dass neben der gesuchten Sulfosäure (deren Studium ich mir vorbehalten möchte) stets eine gewisse Menge eines in Wasser unlöslichen Productes erhalten wurde, welches in Alkalien löslich war und bei 94° schmolz, und daher von mir zunächst für unverändertes  $\alpha$ -Naphtol gehalten wurde. Es fiel mir indessen auf, dass dieser Körper

<sup>1)</sup> Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten der Bromanilsäure und einiger Succinylobernsteinsäurederivate gegen chloresaures Kali und Salzsäure zu studiren.

Levy.