

Die Analyse zeigt also, dass der Körper die Zusammensetzung des Anilidofumarimids hat; auch einige mit demselben angestellte Reactionen scheinen zu bestätigen, dass ihm die Formel $C_2H_5NHCO_2C_6H_5$ zukommt. So ist es uns bis jetzt gelungen eine Acetylverbindung, allerdings noch nicht analysenrein, darzustellen; durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gelangten wir zu einer in Warzen krystallisirenden Verbindung, die wahrscheinlich das Anilidofumaramid ist.

Die näheren Untersuchungen dieser Körper und ihrer Derivate behalten wir uns noch vor, da wir zur Zeit mit Versuchen beschäftigt sind, die freie Anilidofumarsäure darzustellen.

Greifswald, den 11. August 1888.

502. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus dem Amido- β -Naphthol und dem β -Naphtochinon hat der Eine von uns¹⁾ zum Theil in Gemeinschaft mit Frölich durch Einwirkung von Chlor eine Reihe von Derivaten erhalten, welche in ausgezeichneter Weise darthun, mit welcher Leichtigkeit unter gewissen Umständen der Naphthalinring gespalten werden kann. Diese Spaltung erfolgt unter Aufnahme der Elemente von Wasser, indem entweder ein Benzolderivat mit zwei Seitenketten sich bildet oder durch eine neue Ringbildung ein Inden- resp. Hydrindenderivat entsteht; in geeigneter Weise können dann diese letzteren ebenfalls gespalten und in Benzolderivate übergeführt werden.

Auch aus den beiden Naphtholen²⁾, sowie aus dem α -Naphtochinon resp. Derivaten desselben haben sich durch Einwirkung von Chlor oder Halogenoxyl, (ClOH, BrOH), eine Anzahl von Verbindungen erhalten lassen³⁾, welche sich in ihrem Verhalten durchaus an die zuerst erwähnten anschliessen.

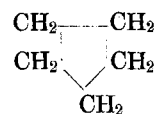
¹⁾ Diese Berichte XIX, 2493; XX, 1265, 2053, 2890; XXI, 491.

²⁾ Zincke und Kegel, diese Berichte XXI, 1027. Die Versuche mit dem β -Naphthol haben eine grössere Ausdehnung genommen, als anfangs gedacht wurde und aus unserer kurzen Nachschrift hervorgeht; eine Publication ist deshalb bis jetzt unterblieben.

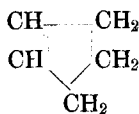
³⁾ Zincke und Gerland, diese Berichte XX, 3260 und XXI, 2379.

Wesentlich Neues und Wichtiges dürfte nach dieser Richtung hin in der Naphtalinreihe — abgesehen von den bei dem β -Naphtol zu erwartenden Resultaten — sich nicht ergeben, man wird im Allgemeinen daran festhalten können, dass wenn im Naphtalinring¹⁾ die Gruppe $-\text{CO}-\text{CO}-$ vorhanden ist, Bildung eines Inden- resp. Hydrindenderivates stattfindet, während beim Vorhandensein der Gruppe $-\text{CO}-\text{CCl}_2-$ meistens Spaltung ohne neue Ringbildung erfolgt; nur in einigen wenigen Fällen wird sich die letztere Gruppe der ersteren gleich verhalten.

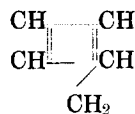
Ein ganz besonderes Interesse verdient die Uebertragung derartiger Spaltungen und Ringbildungen in die Benzolreihe; hier müssen bei gleichem Verlauf der Reaction entweder charakteristische, offene Ketten enthaltende Verbindungen entstehen oder sich Derivate bilden, welchen ein fünfgliedriger Ring zu Grunde liegt. Je nach den Ausgangspunkten wird man im letzteren Falle Verbindungen erhalten, welche von den folgenden drei Kohlenwasserstoffen²⁾ abgeleitet werden können:



Pentamethylen,
R-Pentylen



Penten



Pentin

¹⁾ Die im Naphtalin angenommenen doppelten Bindungen sind bei den hier in Betracht kommenden Derivaten zum Theil gelöst.

²⁾ Die Nomenclatur dieser Kohlenwasserstoffe bietet einige Schwierigkeiten, man kann denselben allerdings rationelle Namen geben, z. B. den zweiten als Trimethylenäthin, den dritten als Methylenbutin bezeichnen, doch kommt man auf diese Weise, sobald es sich um die Namen von Derivaten handelt, recht bald zu langen und unbequemen Bezeichnungen.

Wie mir scheinen will, umgeht man diese Schwierigkeiten, wenn man diese und ähnliche Kohlenwasserstoffe z. B. Hexamethylen, Dihydro- und Tetrahydrobenzol ebenso bezeichnet, wie die isomeren Kohlenwasserstoffe mit offenen Ketten und die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome dann durch ein vorgesetztes R andeutet, z. B. R-Hexylen, C_6H_{12} .

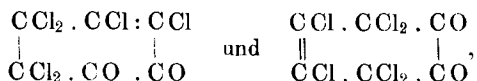
Einige weitere Aenderungen in der jetzt genährlichen Nomenclatur sind dann aber noch nöthig und möchte ich vorschlagen, die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, mit der Endung $-\text{en}$, die Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, mit der Endung $-\text{in}$ zu bezeichnen, z. B. Teten oder Buten, C_4H_6 , Tetrin oder Butin, C_4H_4 .

Die Vocale a, e, i und weiter o und u würden also den Grad der Sättigung anzeigen, die Bezeichnungen Aethan- und Aethylenreihe bleiben und nur da, wo die obigen Endungen im umgekehrten Sinne gebraucht worden sind, wie z. B. im Handbuche von Beilstein, wäre eine Aenderung

Benzolderivate wie Phloroglucin und Chloranilsäure werden Pentamethylenderivate geben können, Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dagegen Pentenabkömmlinge, während aus den Derivaten des *o*-Benzochinons Pentinverbindungen erwartet werden dürfen.

Soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, scheint in der That bei analogen Verhältnissen der Verlauf der Reactionen in der Benzolreihe derselbe zu sein wie in der Naphtalinreihe¹⁾, doch haben wir ausführlicher bis jetzt nur die Producte aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol untersuchen können.

Aus beiden Verbindungen entsteht unter dem Einfluss von Chlor schliesslich ein und dieselbe Verbindung, nämlich das Hydrat eines Hexachlordiketons: $C_6Cl_6O_2$, für welches, wenn das Brenzcatechin als ein Orthoderivat im Sinne der Kekulé'schen Benzolformel aufgefasst wird, zwei Formeln in Betracht kommen:



ja nach dem die beiden Hydroxylgruppen des Brenzcatechins an doppelt oder einfach gebundenen Kohlenstoffatomen sich befinden²⁾.

nöthig. — Die Ketone, welche bei den ringförmigen Kohlenwasserstoffen in erster Linie wichtig sind, müssten nach A. v. Baeyer benannt werden: die bequemereren Abkürzungen z. B. Penton an Stelle von Ketopenten erscheinen mir nicht zweckmässig, da sie sobald zwei Carboxylgruppen vorhanden, nicht mehr verwendet werden können. Nicht zulässig dürften Namen wie Tetrylon für ein Keton mit fünf Kohlenstoffatomen sein (Fittig, diese Berichte XXI, 2137), wenn sich diese Bezeichnung auch bis zu einem gewissen Grade an die früher allgemein gebräuchliche anschliesst. Th. Zincke.

¹⁾ Wir glauben deshalb auch nicht, dass die Erklärung, welche Hantzsch über den Verlauf der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol giebt, richtig sein kann; wir vermuthen, dass auch hier in erster Linie Bildung von *o*-Ketochloriden stattfindet, welche sich unter dem Einfluss des Alkalis resp. des Hypochlorids spalten und verändern.

²⁾ Lässt man jede Speculation über die Bindungen innerhalb des Benzolkernes bei Seite und begnügt sich mit der Formel: $\begin{array}{c} CH \cdot CH \cdot C \cdot OH \\ | \qquad | \\ CH \cdot CH \cdot C \cdot OH \end{array}$ für das Brenzcatechin, so kann noch die Formel $\begin{array}{c} CCl_2 \cdot CCl \cdot CO \\ | \qquad | \\ CCl \cdot CCl_2 \cdot CO \end{array}$ in Frage kommen, eine weitere dagegen nicht, weil das Verhalten des Hexachlordiketons ganz entschieden dafür spricht, dass sich CCl_2 neben einer Carbonylgruppe befindet.

Eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Formel lässt sich auf Grund des Verhaltens der Verbindung nicht geben, wahrscheinlich dagegen durch Vergleich derselben mit einem Additionsproduct aus Tetrachlor-*o*-benzochinon, welchem natürlich die Formel I zukommen muss. Ein solches Additionsproduct lässt sich in der That leicht erhalten, es gleicht in seinem allgemeinen Verhalten durchaus der aus *o*-Amidophenol erhaltenen Verbindung, zeigt aber einen etwas höheren Schmelzpunkt und wagen wir einen bestimmten Entscheid erst dann, wenn genaue krystallographische Messungen ausgeführt worden sind.

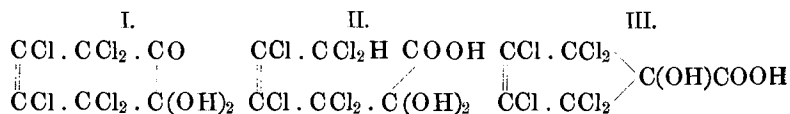
Vorläufig erscheint uns Formel II als die wahrscheinlichste, weil bei den Naphtolen gemachte Beobachtungen dafür sprechen, dass bei der Bildung von Ketochloriden die Gruppe OH.C:CH theiligt ist, welche zunächst in OH.C:CCl und OH.CCl.CCl₂ und dann erst in CO.CCl₂ übergeht; demnach müsste das oben erwähnte Ketoderivat die Gruppe .CCl₂.CO.CO.CCl₂. enthalten.

Für diese Formel spricht auch das gleich zu erwähnende Verhalten gegen Alkali, hierbei wird kein Chlor gegen Sauerstoff ausgetauscht, was stets bei correspondirenden Naphtalinderivaten der Fall war, wenn sich CCl₂ in der Parastellung zu Carbonyl befand ¹⁾.

Als Zwischenproducte treten bei der Chlorirung Tetrachlorbrenzcatechin und Tetrachloramidophenol auf, welch' letzteres aber nicht ganz rein erhalten wurde.

Das Hexachlordiketon, welches als ein Derivat des Tetrahydrobenzols erscheint und demgemäss zu bezeichnen ist, geht sehr leicht und ohne dass Halogen austritt in ein Pentenderivat über; verdünnte Sodalösung oder essigsäures Natron sowie gelindes Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure führen diese Reactionen: Aufnahme von Wasser, Spaltung und Neubildung eines Ringes herbei;

es entsteht die Säure:
$$\begin{array}{c} \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \end{array}} \right\} \text{C(OH)COOH} \text{ } ^2).$$



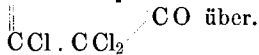
Auch beim Erhitzen mit Alkohol tritt dieselbe Reaction ein, führt dann aber sofort zur Bildung des Aethers der Säure.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1035.

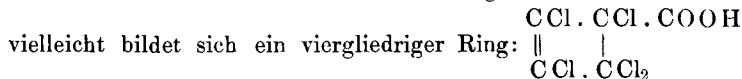
²⁾ Entspricht das Hexachlordiketon der Formel I, so würde die Oxy-säure durch
$$\begin{array}{c} \text{CCl} : \text{CCl} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CCl} : \text{CCl} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{array}} \right\} \text{C(OH)COOH}$$
 auszudrücken sein, woraus sich leicht die Formeln für die übrigen Umwandlungsproducte ergeben.

Zinnchlorür reducirt das Hexachlordiketon leicht und glatt zu Tetrachlorbrenzcatechin.

Die Hexachlorpentenoxy-carbonsäure, wie obige Säure genannt werden muss, ist wie alle derartigen Oxysäuren wenig beständig, sie zersetzt sich schon beim Erwärmen unter Bildung charakteristischer hochmolecularer Verbindungen; bei der Oxydation giebt sie Kohlensäure ab und geht in das Hexachlorketopenten

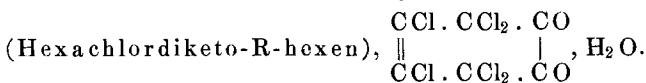


Dieses Keton löst sich in Natronlauge auf, wobei unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure eine Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ entsteht. Die Constitution derselben wird, wenn der Verlauf der Reaction ein einfacher ist, durch die Formel: $\text{CCl}_2 : \text{C} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ ausgedrückt werden müssen; der fünfgliedrige Ring hat sich gespalten, wobei als erstes Product die Säure $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ entsteht, welche aber sofort Salzsäure verliert. Welches von den drei Kohlenstoffatomen hierbei das Chloratom abgiebt, lässt sich nicht sagen,



Von grossem Interesse ist das Verhalten der Hexachlorpentenoxy-carbonsäure beim Erhitzen, bei $140-150^\circ$ tritt eine Umlagerung ein; es entsteht eine neue bei $185-186^\circ$ schmelzende Säure von gleicher Zusammensetzung¹⁾. Die Constitution dieser Säure ist noch nicht aufgeklärt; sie ist leicht veränderlich und giebt in wässriger Lösung, welche Lösung wahrscheinlich schon ein Umwandlungsproduct enthielt, bei der Oxydation Kohlensäure ab, indem sich gleichzeitig ein flüchtiger, intensiv riechender Körper bildet, welcher sich in weissen Nadeln abscheidet.

Hexachlordiketotetrahydrobenzol,



Zur Darstellung dieser Verbindung kann man vom Brenzcatechin oder vom *o*-Amidophenol ausgehen; die Anwendung des ersteren führt leichter zum Ziele, ist aber ungleich kostspieliger. Man löst das Brenzcatechin in 20 Theilen Eisessig und leitet, anfangs unter Kühlen, später wenn die Ausscheidung von Tetrachlorbrenz-

¹⁾ Gefunden 21.18 pCt. Kohlenstoff, 0.69 pCt. Wasserstoff und 63.42 pCt. Chlor; berechnet 21.56 pCt. Kohlenstoff, 0.56 pCt. Wasserstoff und 63.47 pCt. Chlor.

catechin beginnt, ohne dieses, Chlor ein, bis dasselbe reichlich im Ueberschuss vorhanden ist; eine Färbung der Flüssigkeit tritt erst dann ein, wenn die Bildung des Tetrachlorderivates beendet ist, sie wird aber niemals so intensiv, dass Bildung grösserer Mengen von Tetrachlor-*o*-benzochinon stattgefunden haben kann.¹⁾

Nach ein- bis zweitägigem Stehen giesst man die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, um den in Lösung gebliebenen Theil zu gewinnen.

Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Aether, Benzin oder heissem Benzin.

Zur Darstellung aus *o*-Amidophenol vertheilt man das salzsauré Salz desselben in etwa der zehnfachen Menge Eisessig, kühlt mit Eis und leitet nun Chlor ein, wobei sich das Ganze nach und nach in einen Brei feiner weisser Nadeln verwandelt; dieselben bestehen im wesentlichen aus Tetrachlor-*o*-amidophenol²⁾ und gehen bei weiterem langsamen, aber andauernden Einleiten allmählich in Lösung, während sich zugleich in beträchtlicher Menge Salmiak abscheidet. Zweckmässig lässt man die Essigsäure verdunsten, wobei sich das Hexachlordiketon abscheidet, und wäscht dann mit Wasser aus.

Die Ausbeute ist eine recht gute, sie beträgt bei günstigem Verlauf der Reaction bis zu 80 pCt. der theoretischen; in kleiner Menge entstehen ölige Nebenproducte, welche beim Umkrystallisiren aus Aether-Benzin in den letzten Laugen bleiben.

Das Hexachlordiketotetrahydrobenzol krystallisirt aus Aether-Benzin in grossen farblosen oder schwach weingelben Krystallen, welche in der Form den bekannten Kupfervitriolkrystallen gleichen und eine ansehnliche Grösse erreichen können; dieselben enthalten 2 Moleküle Wasser, verlieren aber das eine Molekül bei längerem Verweilen im Vacuum, sowie beim Umkrystallisiren aus heissem Benzin. Das so erhaltene Monohydrat ist beständig und giebt weder im Vacuum noch beim Umkrystallisiren aus Benzin Wasser ab, wohl aber bei längerem Erhitzen auf 90—95°. In Alkohol, Eisessig, Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Aetherdampf zerfliesst sie; der Schmelzpunkt liegt bei 93—94°, beim Schmelzen findet Zersetzung statt.

¹⁾ Bei Anwendung kleiner Mengen und Einleiten in der Hitze bildet sich übrigens Tetrachlor-*o*-benzochinon (Diese Berichte XXI, 1776).

²⁾ An der Luft verändern sich diese Nadeln leicht und werden dunkler, lassen sich auch nicht gut umkrystallisiren und wir haben uns daher mit der Analyse der nicht ganz reinen Verbindung, welche unter stürmischer Gasentwicklung bei 244° schmolz, begnügt. Dieselbe lässt aber keinen Zweifel über die Natur dieses Zwischenproductes (Gefunden: 29.88 pCt. Kohlenstoff, 1.83 pCt. Wasserstoff, 55.47 pCt. Chlor und 5.91 pCt. Stickstoff; berechnet 29.27 pCt. Kohlenstoff, 1.21 pCt. Wasserstoff, 57.72 pCt. Chlor und 5.69 pCt. Stickstoff).

Analysen: 1)

- I. Wiederholt aus heissem Benzin umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet.
 0.3112 g gaben 0.2453 g Kohlensäure und 0.0218 g Wasser.
 0.1458 g gaben 0.3756 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6Cl_6O_2, H_2O$		Gefunden
C	21.56	21.50 pCt.
H	0.57	0.78 »
Cl	63.47	63.70 »

- II. Aus Aether-Benzin umkrystallisirt und lufttrocken:

0.3389 g gaben 0.2572 g Kohlensäure und 0.0339 g Wasser.

0.1330 g gaben 0.3246 g Chlorsilber.

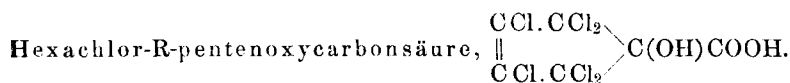
3.6166 g verloren langsam bis 90° , zuletzt bis 105° erhitzt 0.3664 g Wasser.

Ber. für $C_6Cl_6O_2, 2H_2O$		Gefunden
C	20.40	20.70 pCt.
H	1.13	1.08 »
Cl	60.23	60.35 »
H_2O	10.23	10.13 »

Im Vacuum getrocknet verloren 1.0424 g 0.0631 g Wasser = 6.06 pCt. Wasser, während sich für $C_6Cl_6O_2, H_2O$ 5.39 pCt. berechnen.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnten keine charakteristischen Verbindungen erhalten werden, mit Anilin entsteht in geringer Menge eine bei $236-237^\circ$ schmelzende Verbindung; Zinnchlorür reducirt zu Tetrachlorbrenzcatechin, aus Jodkalium wird Jod frei gemacht.

In kohlensaurem und essigsurem Natron löst sich das Diketon leicht unter Bildung der Oxysäure; beim Erwärmen mit Wasser geht es ebenfalls in Lösung, doch tritt hier sofort Zersetzung der zunächst entstandenen Säure ein; beim Kochen mit Alkoholen entstehen die Aether der Säure.



Am reinsten erhält man die Säure, wenn das Hexachlordiketon in essigsurem Natron gelöst und die klare filtrirte Lösung dann mit Salzsäure ausgefällt wird, rascher kommt man zum Ziel bei Anwendung einer Sodalösung; man verreibt das Diketon mit Wasser und setzt in kleinen Antheilen zehnpcentige Sodalösung zu, bis alles gelöst ist, filtrirt und fällt sofort mit Salzsäure.

Zur Reinigung krystallisirt man am besten aus Essigsäure oder auch aus heissem Benzin um, kleine Mengen können auch aus Salzsäure umkrystallisirt werden.

1) Alle Verbrennungen sind mit chromsaurem Blei im offenen Rohr ausgeführt worden, die Halogenbestimmungen nach Carius.

Die Säure bildet farblose kleine Prismen, welche bei 111° schmelzen, bei $140\text{--}150^{\circ}$ findet scheinbar Aufkochen und rasches Festwerden statt; der entstandene Körper schmilzt dann erst wieder bei $185\text{--}186^{\circ}$.

In wässriger Lösung ist die Säure wenig beständig, beim Erhitzen derselben scheiden sich gelbe glänzende Schüppchen aus, während sich gleichzeitig der charakteristische intensive Geruch nach dem unten beschriebenen Keton bemerkbar macht. Die gelbe Verbindung schmilzt bei 153° und giebt ein schön rothes Anilid; untersucht sind diese Körper, doch müssen wir das Nähere darüber einer späteren Publication vorbehalten.

Die Analyse der aus Benzin umkrystallisirten im Vacuum getrockneten Säure ergab: 0.3186 g lieferten 0.2494 g Kohlensäure und 0.0218 g Wasser; 0.1453 g gaben 0.3705 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6Cl_6H_2O_3$	Gefunden
C	21.56	21.35 pCt.
H	0.57	0.76 »
Cl	63.47	63.06 »

Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, enthält die Säure noch ein Molekül Wasser (berechnet: 20.40 pCt. Kohlenstoff, 1.13 pCt. Wasserstoff, 60.23 pCt. Chlor; gefunden: 20.30 pCt. Kohlenstoff, 1.12 pCt. Wasserstoff, 60.8 pCt. Chlor).

Wegen der Unbeständigkeit der Säure lassen sich Salze derselben nur schwierig erhalten, wir haben nur ein Baryumsalz darstellen können. Aether sind dagegen leicht zugänglich, sie entstehen, wenn die Säure in dem betreffenden Alkohol gelöst, und dann concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird; durch Einleiten von Salzsäuregas gelang die Darstellung weniger gut. Noch einfacher stellt man die Aether durch Kochen des Hexachlordiketons mit Alkoholen dar; anfangs glaubten wir auf diese Weise Alkoholate erhalten zu haben, doch zeigte das Verhalten beim Erhitzen, dass dies nicht der Fall sein konnte, eine Abspaltung von Alkohol fand nicht statt.

Das Baryumsalz wurde durch annäherndes Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit festem Baryhydrat erhalten; die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei von Nadeln, welche abfiltrirt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurden; das Salz entspricht dann augenscheinlich der Formel: $C_5Cl_5(OH)COO\text{Ba}$, C_2H_5OH verliert aber leicht Alkohol und zersetzt sich schon gegen 50° unter Bildung stark riechender flüchtiger Verbindungen. Eine genaue Alkoholbestimmung ist nicht gelungen.

- I. 0.2734 g frisch bereitet und eben lufttrocken, gaben 0.0704 g Baryumsulfat.
- II. 0.7175 g gaben 0.1893 g Baryumsulfat.
- III. 0.2651 g des einige Zeit aufbewahrten Salzes gaben bei der Verbrennung 0.1958 g Kohlensäure und 0.0408 g Wasser.

Ber. für $C_6Cl_6HBaO_3, C_3H_5$	Gefunden		
	I.	II.	III.
Ba 15.30	15.21	15.51	—
C 21.48	—	—	20.14 pCt.
H 1.57	—	—	1.71 »

Der Methyläther ist in Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht löslich; aus Benzin krystallisirt er in schönen farblosen Nadeln, welche bei 62° schmelzen; in verdünnter Natronlauge löst er sich ohne Veränderung, in kohlenurem Natron ist er unlöslich.

0.1291 g gaben 0.3175 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_5(OH)COOCH_3$	Gefunden
Cl 60.92	60.82 pCt.

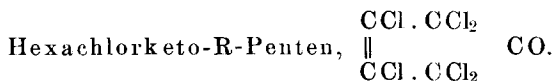
Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in dicken charakteristischen Prismen von ausgeprägt rhombischem Habitus, aus heissem Benzin in weissen hypoparallelen Nadeln; er schmilzt bei 121° und löst sich ohne Veränderung in Natronlauge, nicht in kohlenurem Natron.

0.3567 g gaben 0.3426 g Kohlensäure und 0.0581 g Wasser.

0.1367 g gaben 0.3232 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_5(OH)COOC_2H_5$	Gefunden
C 26.52	26.19 pCt.
H 1.66	1.81 »
Cl 58.56	58.52 «

Mit Acetylchlorid lässt sich eine sehr leicht lösliche Acetylverbindung erhalten, welche bei etwa 85° schmilzt; in verdünnter Natronlauge ist dieselbe unlöslich.



Man löst die vorher beschriebene Oxysäure in Eisessig, setzt etwas concentrirte Salzsäure zu und oxydirt mit einer 10 proc. Lösung von Chromsäure, von welcher ein kleiner Ueberschuss angewendet werden muss. Die Oxydation vollzieht sich in gelinder Wärme leicht und glatt, beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Keton als dickes schweres Oel ab, welches man durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Destilliren im luftleeren Raume rein erhalten kann. Anfangs ölig erstarrt es bald zu einer farblosen aus rhombischen Tafeln bestehenden Masse; es schmilzt bei 31.5° und kocht unter 80 mm Druck bei $155-158^{\circ}$; unter gewöhnlichem Druck destillirt, tritt theilweise Zersetzung ein. Das spec. Gewicht des noch flüssigen Ketons beträgt bei 19° 1.7605 (bezogen auf Wasser von 4°). Mit Wasserdämpfen ist das Keton leicht flüchtig; der Geruch desselben ist

sehr charakteristisch, stechend und an Chlorpikrin erinnernd, gleichzeitig aber auch schwach campherartig, der Geschmack brennend.

0.3855 g gaben 0.2897 g Kohlensäure und 0.0067 g Wasser.

0.1188 g gaben 0.3538 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	20.83	20.55 pCt.
H	0.00	0.19 »
Cl	73.61	73.65 »

In kohlensaurem Natron ist das Keton unlöslich, in Aetznatron löst es sich unter Aufnahme der Elemente von Wasser und Abspaltung von Salzsäure; es entsteht die Säure: C_4Cl_5COOH .

In alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht, tauscht das Keton ein Chloratom gegen den Rest NHC_6H_5 aus; die entstehende Verbindung bildet kleine, glänzende, gelbliche Nadeln oder Blätter, welche bei $194-196^{\circ}$ schmelzen.

0.2523 g gaben 0.3617 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.

0.1208 g gaben 0.2481 g Chlorsilber.

0.4437 g gaben 16.3 ccm Stickstoff bei 13.5° und 741.4 mm Druck.

	Ber. für $C_5Cl_5(NHC_6H_5)O$	Gefunden
C	38.28	39.10 pCt.
H	1.74	1.98 »
Cl	51.30	50.78 »
N	4.06	4.20 »

Eine Addition von Chlor ist bei dem Hexachlorketopenten ebenso wenig gelungen, wie bei dem oben beschriebenen Diketon.

Pentachlorbutencarbonensäure, C_4Cl_5COOH .

Man übergießt das Hexachlorketopenten, welches zu diesem Zweck nicht besonders gereinigt zu werden braucht, mit 10 proc. Natronlauge und lässt unter öfterem Umschütteln stehen, bis alles in Lösung gelangt, fällt dann mit Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure.

Die Säure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 127° schmelzen; in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig ist sie leicht, in Benzin schwer löslich.

0.3269 g gaben 0.2650 g Kohlensäure und 0.0146 g Wasser.

0.1422 g gaben 0.3768 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	22.22	22.11 pCt.
H	0.37	0.49 »
Cl	65.55	65.52 »

Die Säure ist sehr beständig, sie kann ohne erhebliche Zersetzung destillirt werden; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird

HCl abgespalten, bei andauerndem Behandeln mit Natriumamalgam entsteht eine flüssige Säure von intensivem Fettsäuregeruch; dieselbe bildet ein leicht lösliches Baryumsalz.

Für die Pentachlorbutencarbonsäure ist das Ammoniumsalz charakteristisch, es krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 178—180° unter Zersetzung schmelzen. Das Baryumsalz ist leicht löslich, scheint aber in wässriger Lösung nicht beständig zu sein, beim Eindampfen wird die Lösung sauer und enthält nun ein schwerer lösliches Salz. Der Methyl- und Aethyläther der Säure sind bisetzt flüssig geblieben.

Was die Constitution der Säure anbelangt, so ist schon oben erwähnt worden, dass sie wahrscheinlich durch die Formel: $\text{CCl}_2 = \text{C} = \text{CCl} - \text{CCl}_2 - \text{COOH}$ ausgedrückt werden muss; sichere Beweise für diese Formel fehlen aber noch, es ist möglich, dass die Chloratome sich in der Kette verschoben haben, es ist auch möglich, dass durch die Abspaltung der Salzsäure die Bildung eines 4gliedrigen Ringes veranlasst wird.

Tetrachlorbrenzcatechin, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$.

Wie oben erwähnt wurde, lässt sich diese Verbindung ohne Schwierigkeit durch Reduction des Hexachlordiketohydrobenzols darstellen. Man löst dasselbe in der 10fachen Menge Eisessig und setzt in kleinen Quantitäten eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür zu, bis die anfangs dunkle Färbung einer helleren Platz gemacht hat; auf Zusatz von Salzsäure oder auch beim Erkalten krystallisirt das Tetrachlorid in langen feinen Nadeln aus; durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird es gereinigt. Es enthält dann Essigsäure und die dicken klaren Nadeln verstäuben an der Luft. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei 194—195° schmelzen, ebenso aus Benzin, worin es schwerlöslich ist.

0.3138 g gaben 0.3270 g Kohlensäure und 0.0306 g Wasser.

0.1550 g gaben 0.3558 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	29.09	28.42 pCt.
H	0.81	1.09 »
Cl	57.17	56.77 »

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es die Acetylverbindung: $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{O C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, welche aus Essigsäure in breiten, dicken, bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.1283 g lieferten 0.2202 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	42.60	42.48 pCt.

Von Salpetersäure wird das Tetrachlorbrenzcatechin, wie Zincke gefunden hat¹⁾, zu Tetrachlor-*o*-benzochinon; wir haben diesen Versuch, welchen Zincke nur mit kleinen Mengen ausführen konnte, jetzt wiederholt und sind zu denselben Resultaten gekommen.

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon wurde in Form eines tiefrothen Krystallpulvers erhalten; es schmolz bei 129—130⁰

Die Analyse ergab:

29.23 pCt. Kohlenstoff und 0.36 pCt. Wasserstoff, während sich 29.39 pCt. Kohlenstoff und 0.00 pCt. Wasserstoff berechnen.

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon soll jetzt in grossen Mengen dargestellt werden, um das Chloradditionsproduct desselben genau mit dem oben beschriebenen Hexachlordiketon vergleichen zu können, ferner soll die Einwirkung von Alkali studirt werden; wir hoffen auf diese Weise eine parallele Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche um 2 Atome Chlor ärmer sind und sich von dem R-Pentin, C₅H₆, ableiten.

503. F. Krafft: Zur Kenntniss der Ricinoleinsäure C₁₈H₃₄O₃.

[Eingegangen am 15. August.]

Die Ricinoleinsäure wird durch eine Anzahl von Spaltungsproducten — worunter man als besonders leicht zugänglich das Oenanthol (Material für Heptylalkohol und Heptylsäure) und die Undecylensäure (Material für Gewinnung der Normalnonylsäure und der Undecylsäure), sowie den Caprylalkohol und die Sebacinsäure nennen kann — zu einem der brauchbarsten Ausgangsmaterialien in der Fettreihe. Indessen hat man trotz überaus häufiger Verwendung zu diesen und anderen Präparaten die freie Säure noch nicht genauer untersucht und beschrieben. Durch wiederholte Versuche mit Ricinoelsäurederivaten²⁾ veranlasst, habe ich einige Beobachtungen zur Ausfüllung dieser Lücke angestellt, die im Anschluss an das frühere, soweit sie bis jetzt ge-diehen sind, hier einen Platz finden mögen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1776. Der dort für Tetrachlorbrenzcatechin angegebene Schmelzpunkt 174⁰ beruht auf einem Druckfehler.

²⁾ Diese Berichte X, 2034; XI, 1412, 1414, 2218; XV, 1691, 1717; XVI, 1723; XVII, 2985; XIX, 2224 u. a. a. O.