

Analyse:

0.2047 g Substanz bei 14° und 757 mm Druck gaben 11 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$	Gefunden
	C_8H_{17}	
N	6.11	6.29 pCt.

Wie zu erwarten war, liess sich auch das octylirte Benzylcyanid nicht benzyliren.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich Folgendes: Während ein Methylenwasserstoffatom im Benzylcyanid ohne Schwierigkeit durch Substituenten von beliebig hohem Moleculargewicht ersetzt werden kann, hängt die Substituierbarkeit des zweiten Wasserstoffatoms im allgemeinen von der Moleculargrösse des ersteingetretenen Substituenten ab. Methyl- bis einschliesslich Amylbenzylcyanid können ihr zweites Wasserstoffatom gegen Benzyl austauschen, während diejenigen Benzylcyanide, in welche höhere Alkyle eingeführt sind, diese Fähigkeit nicht besitzen. Nur wenn ein solches höheres Radical negativen Charakter besitzt, wie z. B. das Phenyl oder Toly, bleibt die Reactionsfähigkeit des zweiten Wasserstoffatoms erhalten, wie das Beispiel des Phenylbenzylcyanides und des Tolybenzylcyanides zeigen, welche im Gegensatz zum Benzylbenzylcyanid reactionsfähig sind.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

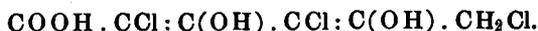
252. A. Hantzsch: Spaltungsproducte des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung entsteht, wie bereits Berichte XX, 2780 mitgetheilt worden ist, eine Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$; dieselbe wurde als eine Dioxy-monocarbonsäure erkannt und daher im Sinne der einfachsten, ja damals fast allein möglichen Auffassung als eine Fettsäure mit normaler Kette der sechs Kohlenstoffatome angesehen. Da ferner bei dieser Reaction das gewöhnliche, d. i. symmetrische Trichlorphenol als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde, so machte man vorläufig ebenfalls die

einfachste Annahme, dass die drei Chloratome auch in der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ intakt, d. i. symmetrisch vertheilt geblieben seien; man fasste sie also auf als eine symmetrische Trichlordioxyhexolsäure:

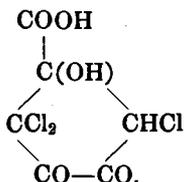


Alsdann musste auch die durch Reduction entstehende, chlorärmere Säure $C_6H_6Cl_2O_4$ bei ihren ganz ähnlichen Eigenschaften als eine ganz ähnlich constituirte Dichlordioxyhexolsäure erscheinen. Dagegen wurde schon damals erkannt, dass diejenige Säure, welche aus dieser Dichlorsäure durch Alkali, scheinbar nur unter Austritt von Salzsäure, erzeugt wird, also die Formel $C_6H_5ClO_4$ besitzt, ganz andere Structur besitzen musste: sie verlor, beim Versuche sie aus ihren Salzen abzuscheiden, spontan Kohlendioxyd und lieferte ein gesättigtes Diketon, $C_5H_5ClO_2$. Letzteres konnte nur ein chlorirtes Diketon des Penta-

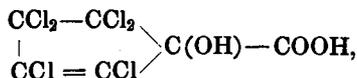
methylens sein, etwa von der Formel $\begin{array}{c} \text{CHCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$, und die betreffende

Säure erschien somit als eine β -Carbonsäure dieses Diketons. — Alle diese Formeln wurden indess schon damals nur mit Vorbehalt gegeben und der eingehenderen Begründung für bedürftig erachtet.

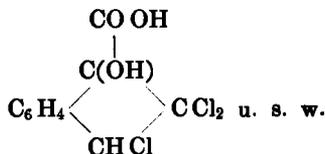
Zunächst wurde jedoch von mir die ganz ähnlich, nur viel glatter verlaufende Spaltung der Chloranilsäure untersucht, und die ursprüngliche, empirisch durch Addition von $HOCl$ an das Molekül der Chloranilsäure ableitbare Säure $C_6H_3Cl_3O_5$ bereits als ein Pentamethylen-derivat erkannt; d. i. als Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:



Ferner begannen etwa gleichzeitig die bekannten zahlreichen Arbeiten Zincke's zu erscheinen, welche auf ähnliche Weise zuerst die Umwandlung von Naphtalin(C_{10})-Derivaten in Inden(C_9)-Derivate und später auch diejenige von Orthoderivaten des Benzols (Brenzkatechin und *o*-Amidophenol) in Derivate eines fünfgliedrigen Kohlenstoffringes eingehend kennen lehrten. So z. B. ergab sich für die Säure aus den letzterwähnten beiden Körpern die Constitution



für eine der vielen Säuren aus β -Naphthochinon beispielsweise die Formel



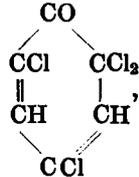
Hierbei wies Zincke auch in scharfsinniger Weise an Hand zahlreicher Beispiele nach, dass sich der Benzolring fast stets unter vorheriger Bildung von »Ketonchloriden« mit der Gruppe $\text{CCl}_2\text{—CO}$, oder vielmehr $\text{CCl}_2\text{—CO—CO}$, und zwar gerade an der Stelle zwischen Sauerstoff und Chlor, spaltet — womit übrigens auch das Verhalten der Chloranilsäure durchaus übereinstimmt.

Angesichts dieser Thatsachen musste sich der Zweifel an der Richtigkeit der obigen Formeln für die Spaltungsproducte des Phenols steigern. Erstens hinsichtlich der angeblich symmetrischen Vertheilung der drei Chloratome an drei verschiedene Kohlenstoffatome. Eine solche Annahme war mit der intermediären Bildung eines Ketonchlorids unvereinbar; denn die durch Spaltung des letzteren erzeugte Säure musste im Gegentheile die Gruppe CCl_2 enthalten. Auch war es schon damals verdächtig erschienen, dass das Trichlorphloroglucin, welches einfach durch Spaltung vermittels der Elemente des Wassers die symmetrische Trichlordioxyhexolsäure hätte liefern können, sich zu dieser Umwandlung durchaus nicht veranlassen liess. Und wenn daher auch das 2, 4, 6-Trichlorphenol als Zwischenproduct bei der Ueberführung des Phenols in die Säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4$ auftritt, so beweist dies doch nur, dass in der entstandenen Säure die ursprünglich in Ortho- und Parastellung zum Phenolhydroxyl befindlichen 3 Kohlenstoffatome mit negativen Gruppen, d. i. entweder mit Chlor, oder mit Hydroxyl verbunden sein müssen; denn gerade bei der complicirten Verwandlung des Trichlorphenols zur Säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4$ könnte sehr wohl das Chlor an einer Stelle durch Hydroxyl verdrängt, und an einer anderen Stelle für Wasserstoff eingeführt worden sein. — Zweitens musste es ebenso unwahrscheinlich werden, dass die ursprüngliche Säure aus Phenol den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette zuzurechnen sei. Denn wenn bisher alle übrigen analog entstandenen Spaltungsproducte Derivate des C_5 -Ringes, und insbesondere Oxy-carbonsäuren mit der Gruppe $\overset{\text{—}}{\text{C}}_{\text{CCl}_2} > \text{C(OH)—COOH}$ darstellen, so musste auch für diese Säure eine derartig abgeänderte Formel in Betracht kommen, und damit wären natürlich auch deren Umwandlungsproducte z. Th. anders aufzufassen.

In der That hat sich die Richtigkeit dieser Vermuthungen durch die folgende eingehende Untersuchung bestätigt.

Die Versuche zur Gewinnung von Zwischenproducten zwischen Trichlorphenol und der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ verliefen aller-

dings gänzlich resultatlos; das gesuchte Ketonchlorid



welches aus Trichlorphenol durch Einwirkung von Chlor, z. B. in Eisessiglösung, oder auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure entstehen konnte, ist ebenso wenig als irgend eine ähnliche Verbindung beobachtet worden. Ueberhaupt scheint bereits vorher gebildete unterchlorige Säure in alkalischer Lösung auf Trichlorphenol wenigstens bei mittleren Temperaturen nicht zu reagiren, im Gegensatze zur Wirkung derselben im status nasceus, d. i. eben beim Einleiten von Chlor in eine derartige Lösung von Trichlorphenol. Nur aus ganz neutraler Lösung von Trichlorphenolnatrium wurde durch Natriumhypochlorit eine weisse Substanz in grosser Menge gefällt, welche durch ihre merkwürdige Indifferenz gegenüber Lösungsmitteln und chemischen Agenzien auffiel; sie löste sich nur in Chloroform und Benzol, schmolz erst bei sehr hoher Temperatur, war gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure, sowie gegen Oxydations- und Reductionsmittel ganz beständig, konnte daher keinesfalls ein Ketonchlorid darstellen, und wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Dagegen konnte die Constitution der Spaltungsproducte des Phenols durch eingehenderes Studium ihres Verhaltens, allerdings auch nur auf ziemlich complicirte Weise und durch Combination verschiedener Thatsachen, endgiltig festgestellt werden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich aber auch, diese Umwandlungsproducte, soweit sie für die Lösung dieser Frage von Belang sind, zuerst in ihren gegenseitigen Beziehungen und hinsichtlich ihrer chemischen Natur kurz vorzuführen und erst später im Einzelnen zu beschreiben.

Die ursprüngliche Trichlordioxy-carbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4$, und die ihr ganz ähnliche, also sicher analog constituirte Dichlordioxy-carbonsäure, $C_6H_6Cl_2O_4$, werden erstens durch Brom und Wasser vollständig gespalten in Kohlensäure, Oxalsäure und in Perhalogenaceton; hierbei liefert die Trichlorsäure unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton, $CCl_2Br.CO.CBr_3$, die Dichlorsäure aber Monochlorpentabromaceton, $CClBr_2.CO.CBr_3$. Sodann verhalten sich die beiden Säuren durchaus gleichartig gegen concentrirte Schwefelsäure: sie verwandeln sich durch dieselbe schon bei ge-

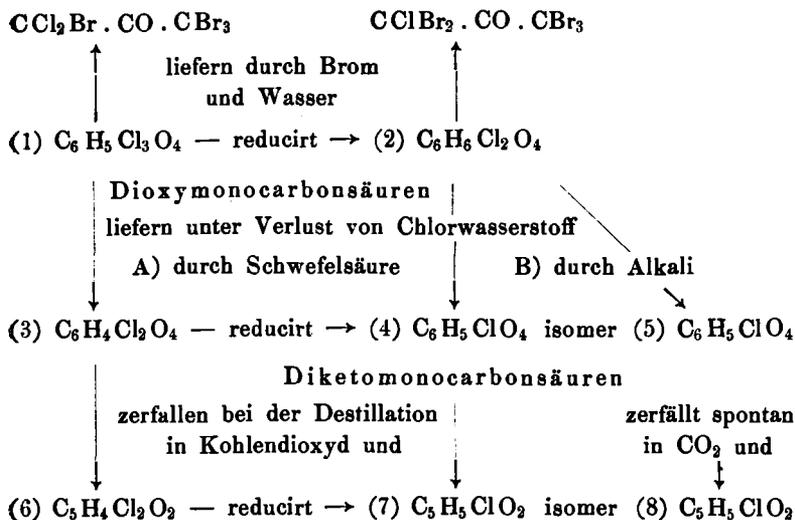
wöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Salzsäure in 2 Säuren, $C_6H_4Cl_2O_4$ und $C_6H_5ClO_4$. Dieselben sind zwar unter einander ebenso ähnlich, wie die beiden ursprünglichen Säuren, ja, es lässt sich auch hier die chlorreichere zur chlorärmeren reduciren; — allein sie sind von ihren Muttersubstanzen vollständig verschieden. Aus den Dioxysäuren sind Diketonsäuren, und zwar, wie aus ihrem Verhalten gegen Bromwasser hervorgeht, ungesättigte Diketonsäuren geworden. Dieselben sind ferner bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, und spalten sich erst bei trockener Destillation, allein weder leicht noch glatt, in Kohlensäure und zwei Verbindungen, $C_5H_4Cl_2O_2$ und $C_5H_3ClO_2$, von welchen auch hier die letztere wieder durch Reduction der ersteren gewonnen werden kann. Diese Substanzen mit fünf Kohlenstoffatomen besitzen nur ganz schwach saure Eigenschaften, enthalten kein Carboxyl, sondern sind Diketone, indess im Gegensatze zu den Säuren, aus welchen sie hervorgehen, gesättigt: sie können hiernach nichts anderes sein, als chlorirte Diketopentamethylene.

Diesen neu aufgefundenen Umsetzungsproducten der Trichlor- und der Dichlordioxy-carbonsäure durch Schwefelsäure steht nun, woran hier erinnert werden möge, drittens die Reihe der bereits früher beschriebenen, durch die Einwirkung von Alkali erzeugten Substanzen gegenüber. Derartige Verbindungen sind freilich nur aus der Dichlorsäure zu erhalten, da die Trichlorsäure durch Alkalien vollständig zerstört wird. Dagegen wird aus ersterer durch Natron ebenfalls Salzsäure abgespalten, indess sicher in einem ganz anderen Sinne wie durch Schwefelsäure; denn es entsteht eine der obigen isomere Diketonsäure, $C_6H_5ClO_4$, welche sich vor dieser vor allem dadurch auszeichnet, dass sie nur in Salzen beständig ist, an sich aber spontan in Kohlendioxyd und das bereits früher als Chlordiketopentamethylen erkannte Product $C_5H_3ClO_2$ zerfällt. Letzteres ist dem oben erwähnten Körper von derselben Formel ebenfalls isomer, aber, was vorher noch nicht bekannt war, im Gegensatze zu diesem als ein Orthodiketon erkannt worden. Damit fällt natürlich auch die dem-

selben früher vorläufig zuertheilte Formel $\begin{array}{c} \text{CHCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ als unrichtig

dahin, und das gleiche gilt alsdann natürlich auch von der das Orthodiketon liefernden Säure.

Alle diese Beziehungen spiegeln sich am übersichtlichsten in folgender Tabelle wieder, in welcher die einzelnen Substanzen nummerirt worden sind, um sich dadurch des weiteren leichter auf sie beziehen zu können.



Chlorirte Diketone des Pentamethylens

Stellung der Carbonyle

nicht benachbart

benachbart

Aus diesen bisher mitgetheilten Thatsachen lässt sich nun ohne weiteres folgendes schliessen:

A) Betr. Vertheilung der drei Chloratome.

a) Die Spaltung der Trichlorsäure (1) durch Brom, d. i. die Bildung des unsymmetrischen Dichlortetrbromacetons, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$, lehrt erstens, dass in derselben, wie vermuthet, wirklich die Gruppe CCl_2 vorhanden ist; zweitens aber, dass dasjenige hydroxylirte Kohlenstoffatom, welches hierbei in Carbonyl übergeht, nur mit einem einzigen chlortragenden Kohlenstoffatome verbunden ist, da sonst das Trichlortribromacetone, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CClBr}_2$, entstanden wäre.

b) Die Spaltung der durch Reduction aus (1) erhaltenen Dichlorsäure (2) führt unter gleichen Bedingungen zum Monochlorpentabromacetone; es wird hierdurch bewiesen, dass bei dieser Reduction die Gruppe CCl_2 in CClH verwandelt worden ist.

c) Alle drei Verbindungen der ersten Verticalreihe (1), (3) und (6) lassen sich unter ganz gleichen Bedingungen zu den Producten (2), (4) und (7) der zweiten Verticalreihe reduciren; letztere sind den entsprechenden ursprünglichen Körpern ebenso ähnlich, wie die Dichlordioxyssäure der Trichlordioxyssäure; d. i. es wird hiernach wohl bei den Umwandlungen innerhalb derselben Verticalreihe überall die

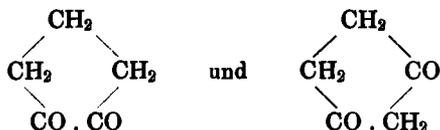
Gruppe CCl_2 erhalten geblieben sein, und überall erst durch Reduction in CCH verwandelt werden.

d) Die beiden Dioxysäuren (1) und (2) gehen ganz gleichartig durch Schwefelsäure unter Austritt von Chlorwasserstoff in zwei Diketonsäuren über, von denen die aus (2) erhaltene Monochlorsäure (4) auch aus der Dichlordioxysäure (3) durch Reduction hervorgeht; hierdurch wird ebenfalls höchst wahrscheinlich gemacht, dass dasjenige Chloratom, welches als Salzsäure entfernt wird, nicht der reducibaren Gruppe CCl_2 angehört, vielmehr das dritte noch übrig bleibende darstellen wird.

B) Betr. Vertheilung des Sauerstoffs und Bindungsweise der Kohlenstoffatome

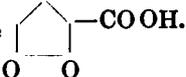
orientirt man sich am besten, wenn man, von der Anwesenheit des Chlors zunächst absehend,

a) die entferntesten Umwandlungsproducte, d. i. die Verbindungen der untersten Horizontalreihe (6), (7) und (8) mit fünf Kohlenstoffatomen zuerst ins Auge fasst. Alle drei sind gesättigte Diketone, also vom Pentamethylen ableitbar; von solchen können nur zwei Isomere, ein 1, 2- und ein 1, 3 = 1, 4-Diketon existiren:



Da nun die Ketone (6) und (7) nicht, sondern nur das Keton (8) gegen Orthodiamine reagirt, so leiten sich die ersteren vom 1, 3, das letztere vom 1, 2-Diketopentamethylen ab.

b) Die drei Diketonsäuren der mittleren Horizontalreihe (3, 4 und 5) könnte man der empirischen Formel nach und auch aus dem Grunde, dass sie durch Verlust von Kohlendioxyd in die drei Diketone übergehen, als Diketopentamethylencarbonsäuren aufzufassen geneigt sein. Dies gilt auch unzweifelhaft für die Säure (5), welche überhaupt nur in Form von Salzen beständig ist; ja, da sie spontan in Kohlensäure und $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_2$ zerfällt, wird man sie als das β -Carboxylderivat dieses Orthodiketons aufzufassen haben; denn auch nach Knorr's neuesten Untersuchungen¹⁾ sind β -Ketonsäuren nur dann beständig, wenn sie zwei symmetrische Carboxyle besitzen. Die Säure (5) ent-

hält also die Gruppe  COOH .

¹⁾ Diese Berichte XXII, 167.

Anders jedoch die Säuren (3) und (4). Vom 1, 3-Diketopentamethylen, in welches dieselben übergehen, liessen sich überhaupt nur β -Carboxylderivate, d. i. unbeständige Carbonsäuren ableiten. Da nun aber im Gegentheil die Säuren $C_5H_3Cl_2O_2 \cdot COOH$ und $C_5H_4ClO_2 \cdot COOH$ so beständig sind, dass sie erst bei hoher Temperatur und dann nicht einmal glatt in Kohlensäure und die chlorirten Diketopentamethylene $C_5H_4Cl_2O_2$ und $C_5H_5ClO_2$ zerfallen, so enthalten die ersteren den fünfgliederigen Kohlenstoffring noch nicht; die Säuren (3) und (4) sind also offene Diketonsäuren, welche nur die betreffenden Kohlenstoff- und Sauerstoffatome derartig gebunden halten, dass sich erstere unter Umständen zum Ringe des 1, 3-Diketopentamethylens zusammenschliessen vermögen.

c) Die ursprünglichen Dioxysäuren der obersten Horizontalreihe könnten von vornherein zufolge ihrer Umsetzungen mit gleichem Rechte als eigentliche Fettsäuren wie als Derivate des C_6 -Ringes angesehen werden, da sie sich ja sowohl in offene Diketonsäuren, als auch in Abkömmlinge des Pentamethylens verwandeln lassen. Berücksichtigt man indess ihre Bildung, d. i. den Umstand, dass alle durch Chlor in alkalischer Lösung entstehenden sauren Spaltungsproducte

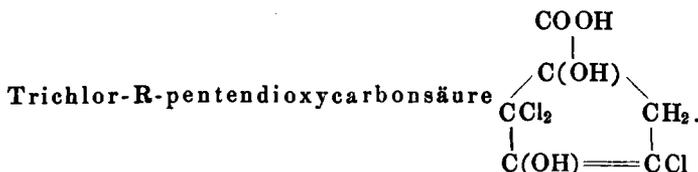
des C_6 -Ringes die Gruppe $\begin{array}{l} C-C \\ | \\ C-CCl_2 \end{array} C(OH) \cdot COOH$ enthalten, so

wird man auch hier eine derartige Ringformel bevorzugen müssen; dass diese Auffassung richtig ist, kann indess erst unten bewiesen werden.

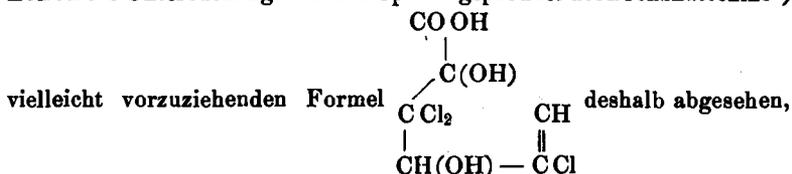
Wie die vorliegenden Verbindungen auf Grund des bisherigen Beobachtungsmateriales im allgemeinen charakterisirt werden konnten, so würden sich auch die speciellen Formeln der Dioxysäuren und ihrer sämtlichen Umsetzungsproducte nunmehr mit Sicherheit ableiten lassen. Indess nur in umständlicher und daher ziemlich ermüdender Weise. Daher werde von nun an lieber der umgekehrte Weg eingeschlagen: die aus den an diesem Orte nicht entwickelten Ueberlegungen sich eindentig ergebenden Formeln — und speciell die Formel der ursprünglichen Säure aus Phenol — sollen zunächst ohne weiteres als richtig vorausgesetzt und zur Erläuterung aller Reactionen benutzt werden; es wird sich alsdann zeigen, dass sich alle Umsetzungen aus diesen Formeln, und nur aus diesen, erklären lassen, und damit ist zugleich die Richtigkeit der letzteren indirect bewiesen. Dass freilich bei fast allen Umwandlungen tief eingreifende Atomverschiebungen stattfinden müssen, erweist bereits die oberflächliche Betrachtung. Der Uebergang der Dioxysäuren in die Diketonsäuren unter Austritt von Salzsäure kann schon kein ganz einfacher Process sein; noch complicirtere Reactionen müssen aber natürlich stattfinden, wenn z. B. dieselbe Dioxysäure

durch Alkali in ein Derivat eines 1, 2-Diketons, durch Säure schliesslich in ein Derivat eines 1, 3-Diketons verwandelt wird, u. s. w.

Die ursprüngliche Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ lässt zufolge ihrer Bildung aus Trichlorphenol und sämtlicher Umsetzungen nur eine einzige Strukturformel zu: sie ist — unter Anwendung der Nomenclatur Zincke's¹⁾ — eine



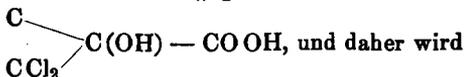
Hierbei wird allerdings von der gleichberechtigten, ja nach Zincke's Untersuchung über das Spaltungsproduct des Brenzkatechins²⁾



weil sich dieselbe von der obigen nur hinsichtlich der Vertheilung der Wasserstoffatome und der Stelle der Doppelbildung unterscheidet, aber im wesentlichen zu denselben Umsetzungsproducten führt.

Allein die Säure könnte vielleicht eine offene Kohlenstoffkette mit gleicher Vertheilung der negativen Radicale enthalten, also eine unsymmetrische Trichlordioxyhexolsäure $\text{COOH} - \text{C(OH)} = \text{CH} - \text{CCl} = \text{C(OH)} - \text{CCl}_2\text{H}$ darstellen? Diese schon aus den oben angedeuteten Analogiegründen unwahrscheinlichere Formel wird indess entschieden zurückgewiesen durch das Verhalten der Säure gegen Brom und Wasser: wenn dieselbe hierbei neben Kohlensäure und Oxalsäure ein Dichlortetrabromaceton liefert, so kann dies nur mit der obigen ringförmigen Formel, aber durchaus nicht mit der letzterwähnten offenen Formel vereint werden; denn diese könnte unmöglich zu einem zweimal chlorirten, sondern nur zu einem dreimal chlorirten Aceton führen.

Die Säure enthält also die für alle analog gebildeten Substanzen als typisch erkannte Gruppe



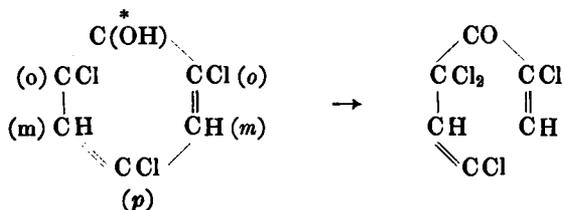
man sich über ihre Bildung aus Trichlorphenol etwa folgende Vorstellung machen dürfen — wobei die einzelnen Phasen auch des-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2720.

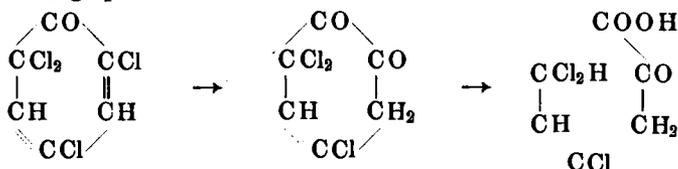
²⁾ Diese Berichte XXII, 496.

halb nur flüchtig angedeutet seien, weil sie factisch bei dem Fehlen von Zwischenproducten auch in etwas anderem Sinne und in etwas anderer Reihenfolge auftreten könnten.

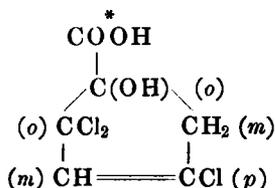
Das Trichlorphenol, dessen hydroxyliertes Kohlenstoffatom mit einem *, dessen übrige Kohlenstoffatome mit *o*, *m*, *p* bezeichnet werden, dürfte wohl durch HOCl zunächst ein Ketonchlorid liefern:



welches entweder als solches, oder richtiger wohl erst nach Ueberführung des zweiten Ortho-Kohlenstoffatoms in Carbonyl zwischen CO-CCl₂ gespalten werden wird.



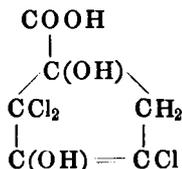
Wird hierauf der C₅-Ring in der von Zincke näher ausgeführten, normalen Weise¹⁾ geschlossen, so entsteht eine Oxycarbonsäure, in deren Formel die Indices erkennen lassen, welche Stellungen die ursprünglichen Benzolkohlenstoffatome in dem neu gebildeten C₅-Ring einnehmen:



In das Molekül dieser Säure muss noch ein Atom Sauerstoff in Form von Hydroxyl eingeführt werden, was entweder direct an einem der *m*-Kohlenstoffatome, oder auch indirect, d. i. durch Eintritt des Hydroxyls für Chlor am *p*-Kohlenstoffatome und des Chlors an einem *m*-Kohlenstoffatome geschehen könnte. Da indess eine Säure, welche am ursprünglichen *p*-Kohlenstoffatome ein Hydroxyl trüge, unmöglich in ein Orthodiketon überzuführen wäre — was, um nicht weiltäufig zu werden, hier nicht eingehend entwickelt werde —, und da

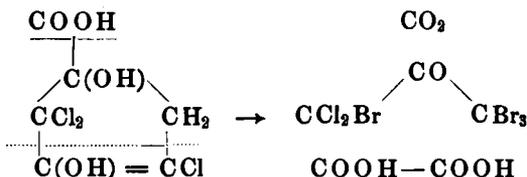
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2381.

ferner eine Säure, welche an dem *m*-Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe hydroxylirt wäre, ebenso unmöglich ein Dichlortetrabromaceton liefern könnte, so bleibt nur die Möglichkeit, dass das Hydroxyl an das zwischen den beiden chlortragenden Kohlenstoffatomen befindliche *m*-Kohlenstoffatom trete: es kann also die Säure nur die bereits oben angenommene Constitutionsformel (6) besitzen:

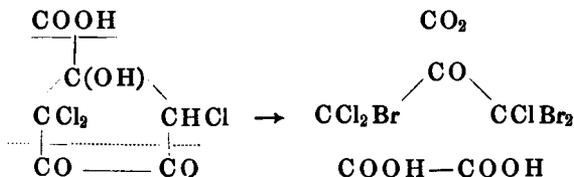


Dass diese Formel allen Umsetzungen Rechnung trägt, soll zunächst ausgeführt und damit auch die Constitution der betreffenden Umsetzungsproducte entwickelt werden:

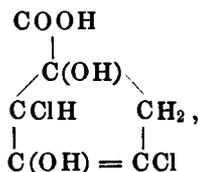
1) Die Spaltung der Trichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure durch Brom und Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton ist hiernach folgendermassen zu formuliren:



und ist somit vollständig analog der von mir früher ermittelten Spaltung der Trichlordiketopentamethylenoxy-carbonsäure, welche letztere aus Chloranilsäure und unterchloriger Säure entsteht und in Kohlensäure, Oxalsäure und Trichlortribromaceton zerfällt:

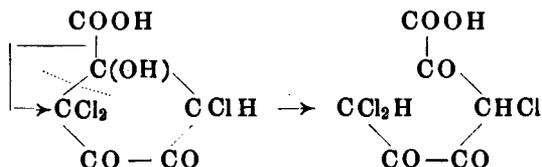


2) Durch Reduction der Säure C₆H₅Cl₃O₄ wird CCl₂ in CHCl verwandelt, d. i. die Säure C₆H₅Cl₂O₄, und ist eine Dichlor-*R*-Pentendioxy-carbonsäure,

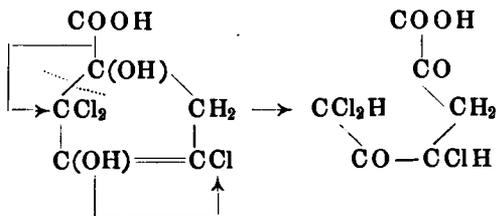


liefert daher durch Brom und Wasser Monochlorpentaacetone, und lässt bei übrigen grosser Aehnlichkeit mit ihrer Muttersubstanz doch das verschiedene Verhalten gegen Alkali erklären: Die Trichlorsäure enthält die gegen Alkali empfindliche Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$, wird daher durch letzteres völlig zerstört; die Dichlorsäure, welche dafür die Gruppe $\text{CO}-\text{CHCl}$ besitzt, liefert unter denselben Bedingungen ein glattes Umsetzungsproduct.

3. Die Reaction gegen Schwefelsäure, durch welche aus beiden ringförmig geschlossenen Dioxysäuren unter Abspaltung von Salzsäure offene Diketonsäuren hervorgehen, ist jedenfalls ziemlich complicirt und muss verschiedene Phasen durchlaufen. — Die zuerst notwendige Spaltung des C_5 -Ringes zu einer offenen Kette ist zwar gewiss höchst auffallend, indess doch nicht ohne Analogie. Im Gegentheil sei daran erinnert, dass auch hier die aus Chloranilsäure hervorgehende Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure sich ganz analog verhält: sie verwandelt sich, ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure, in die isomere, offene Trichlordiacetylglyoxylsäure:

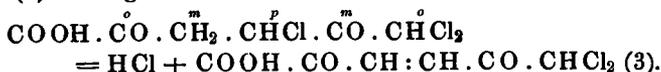


Genau so wird auch hier unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure bei der Trichlorsäure aus Phenol der C_5 -Ring an derselben Stelle geöffnet, gleichzeitig aber verwandelt werden $\text{C}(\text{OH}) = \text{CCl}$ in $\text{CO}-\text{CHCl}$; wobei die Pfeile in den folgenden Formeln die Wanderungsrichtung der Wasserstoffatome und den hierdurch hervorgerufenen Bindungswechsel andeuten sollen:

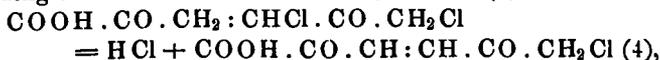


So wird also auch hier zunächst eine isomere offene Säure gebildet werden; allein sofort tritt die zweite Phase ein: es wird ein Chloratom mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms entfernt; diese Möglichkeit besteht nicht für die beiden Chloratome der Gruppe CCl_2H , sondern nur für das dritte, welches sich ursprünglich im Trichlorphenol in Parastellung zum Hydroxyl befand;

man gelangt so, nach der Bezeichnung der Tabelle auf pag. 1243, für Säure (3) zu folgender Formel:



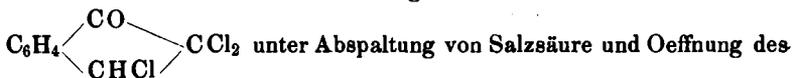
Die Dichlordioxysäure (2) führt natürlich genau so statt zu der isomeren gesättigten Dichlordiketonsäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$, vielmehr zu der ungesättigten Monochlordiketonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$ (4):



und es ist aus diesen Formeln auch ersichtlich, dass die Monochlorsäure ebenfalls durch Reduction der Dichlordiketonsäure (3) entstehen muss.

Beide Säuren (3 und 4) sind also chlorirte $\alpha\delta$ -Diketoamethylcarbonsäuren; d. i. sie leiten sich ab von $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$, und verhalten sich demgemäss als ungesättigte Säuren gegen Bromwasser; sie sind zugleich, da sie keines der beiden Carbonyle in β -Stellung zum Carboxyl enthalten, beständige Diketonsäuren.

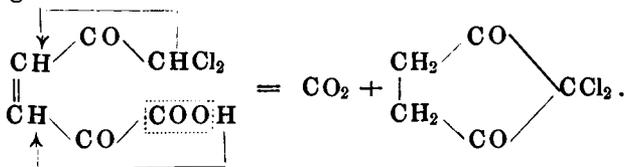
Auch für den Anfangs befremdenden Austritt von Salzsäure aus derartigen Molekülen kann man Beispiele herausziehen, und zwar wieder aus Zincke's Untersuchungen. So z. B. liefert das Keton



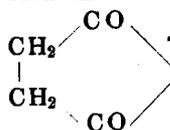
C_5 -Ringes die ungesättigte Dichlorvinylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{C}_2\text{Cl}_2\text{H} \diagup \end{array} \text{)}^1$,

u. s. w. Und wenn die Trichlordiacetylglyoxylsäure aus Chloranilsäure nicht so reagirt, so liegt dies daran, dass, wie sich aus ihrer Constitutionsformel ergibt, in derselben kein chlortragendes Kohlenstoffatom einem an Wasserstoff gebundenen benachbart ist.

4. Die Umwandlung dieser offenen $\alpha\delta$ -Diketonsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure in chlorirte 1,3-Diketopentamethylene kann hiernach allerdings nicht ganz einfach, d. i. nur unter Wanderung von Wasserstoffatomen, formulirt werden; allein der betreffende Process verläuft auch, wie unten beschrieben werden wird, durchaus nicht glatt. Man wird sich z. B. die Bildung des Dichlordiketopentamethylens (6) aus der Dichlordiketoamethylcarbonsäure (3) etwa folgendermaassen vorstellen dürfen:

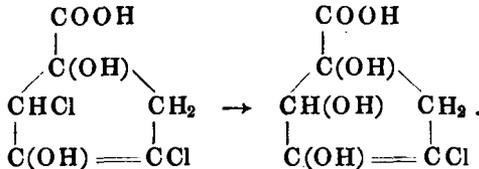


¹⁾ Diese Berichte XX, 2055 und 2895.

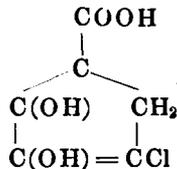
Aus der Monochlorsäure (4) wird alsdann analog das Monochlor-
diketon (7), , erzeugt. Hiermit sind also die

Formeln dieser Diketone zugleich festgestellt, von denen das erstere, entsprechend der Reducirbarkeit zum letzteren, wieder die Gruppe CCl_2 enthält.

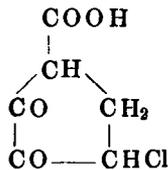
5. Die Reaction des Alkalis auf die Dichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure, welche eine β -Carbonsäure des 1,2-Diketopentamethylens, ebenfalls unter Entziehung von Salzsäure, erzeugt, ist zwar auch nicht ganz einfach, aber doch glatt formulirbar. Wenn aus der Dioxy-säure (2) unter Erhaltung des Ringes eine β -Ketonsäure entstehen soll, so muss zuerst das in β -Stellung zum Carboxyl befindliche Chloratom durch Hydroxyl ersetzt werden:



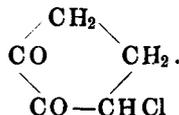
Diese Trioxysäure wird sogleich unter Entziehung von Wasser übergehen in



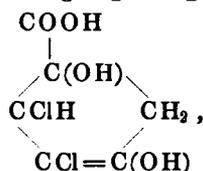
und letztere doppelt ungesättigte Dioxysäure durch die mehrfach angetroffene Verschiebung der Wasserstoffatome die gesättigte Diketonsäure (5) liefern:



Diese Säure zerfällt als β -Ketonsäure im freien Zustande sofort in Kohlensäure und das Orthodiketon (8):

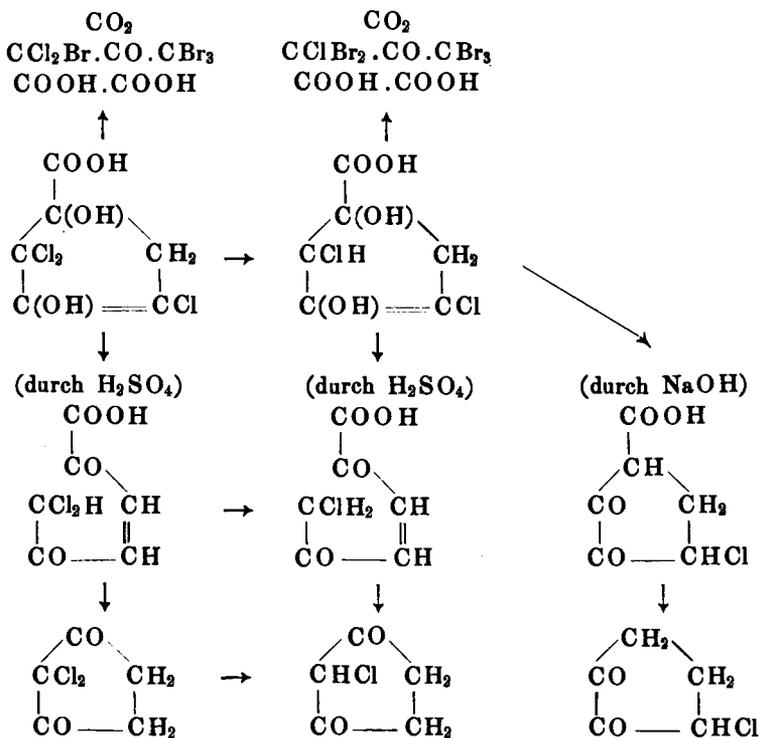


Diese Umlagerungen, welche das Molekül der Dichlordioxyssäure in Derivate von Orthodiketonen überführen, sind also zwar complicirt genug, allein trotzdem nur mit der obigen Formel der ersteren vereinbar; namentlich würde man mit der einzigen anderen Formel, welche allein alle übrigen Verwandlungen gleich gut erklären könnte:



die Bildung der 1,2-Diketonsäure unmöglich in Uebereinstimmung bringen können, was nicht im Einzelnen verfolgt, sondern nur hervorgehoben werde, um die Zulässigkeit dieser Formel für die Dioxyssäure und damit auch entsprechend abgeänderter Formeln für die Diketonsäuren zurückzuweisen.

Nach Begründung der rationellen Formeln für das primäre Spaltungsproduct des Phenols und dessen Umsetzungskörper seien alle Verbindungen mit ihren Constitutionsformeln unter Andeutung ihrer genetischen Beziehungen, indess unter Auslassung aller Zwischenphasen, nochmals in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

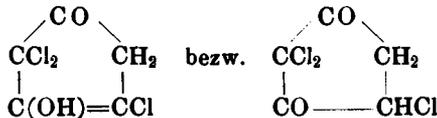


Auch diese Tabelle zeigt deutlich, wie leicht bei all' diesen Verbindungen einerseits Atomverschiebungen — in erster Linie solche des Wasserstoffs — und Wechsel der Bindungen erfolgen, wie leicht aber auch andererseits der fünfgliedrige Kohlenstoffring aufgespalten und wieder geschlossen werden kann. Indess mag man sich bezüglich des ersten Punktes daran erinnern, dass schon einfachere Körper mit Vertheilung negativer Gruppen an verschiedene Kohlenstoffatome ähnliche Neigung zu derartigen Verschiebungen zeigen (Glycol in Aldehyd, Glyoxal in Glycolsäure, Chloral in Dichloressigsäure u. s. w.), und dass complicirtere Verbindungen diese Eigenschaft in erhöhtem Grade besitzen (Zucker in Acetopropionsäure u. s. w.). Dass sich zweitens Kohlenstoffringe, seien sie fünf- oder sechsgliedrig, in dem Maasse lockern, als sie mit negativen Radikalen verbunden sind, wird durch neuere Untersuchungen immer häufiger dargethan, so dass selbst mehrere ganz besonders frappante hierher gehörige Beispiele vorläufig noch zurückgehalten werden können.

Experimenteller Theil.

Die ursprüngliche Trichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4$ ist bereits in der ersten Mittheilung ausführlich beschrieben und wird ausserdem in der folgenden Arbeit noch durch mehrere Derivate als echte Carbonsäure charakterisirt werden.

Erwähnung verdient nur der Versuch, diese ringförmige α -Oxy-säure zu einem ebenfalls fünfgliedrig geschlossenen Keton zu oxydiren. Dies ist bisher bei fast allen derartigen Verbindungen ohne Schwierigkeit geglückt, hat hier aber wenigstens kein scharfes Resultat ergeben. Als das Ammonsalz oder auch die freie Säure mit Chromtrioxyd in berechneter Menge oder im Ueberschuss in wässriger Lösung vorsichtig behandelt wurde, entwickelte sich zwar unter Erwärmung Kohlendioxyd, und der Aetherextract hinterliess ein dickes Oel, welches ausgesprochene Ketonreactionen zeigte, also wohl die Verbindung



enthielt. Dasselbe war indess nicht krystallisirt zu erhalten, verschmierte sich sehr leicht durch Alkalien, und schon durch Ammoniak, und wurde deshalb nicht eingehender untersucht.

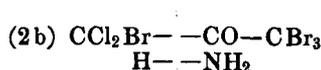
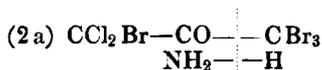
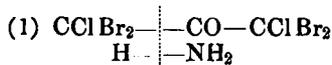
Die Säure wird in alkalischer Lösung rasch und vollständig durch Brom unter Abscheidung von Bromoform, resp. Trihalogenmethan zerstört; die nicht so weit gehende, wichtige Spal-

tung in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton vollzieht sich in wässriger Lösung, allein noch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst gegen 120°. Man digerirt das Ausgangsmaterial etwa mit der zehnfachen Gewichtsmenge Brom und dem gleichen Volum Wasser ungefähr eine Stunde lang bei 120°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht stromweise Kohlendioxyd; die wässrige Flüssigkeit enthält grosse Mengen von Oxalsäure, während das gebildete substituirte Aceton anfangs zum Theil ölig abgeschieden, zum Theil auch noch in dem überschüssigen Brom und der concentrirten Bromwasserstofflösung gelöst ist und erst nach dem Vertreiben des Broms auf dem Wasserbade erstarrt. Das bisher noch nicht bekannte

Unsymmetrische Dichlortetrabromaceton, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$, krystallisirt bisweilen in centimeterlangen Spiessen; es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, und vollständig unzersetzt auch in siedender concentrirter Salpetersäure. Gerade durch Umkrystallisiren aus letzterer wird es am leichtesten rein erhalten; alsdann schmilzt es bei 80—81°.

	Berechnet für $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	8.11	8.10	—	— pCt.
Cl	15.99	—	15.66	15.66 >
Br	72.27	—	72.12	72.38 >

Die für die Constitution der ursprünglichen Säure wichtige Thatsache, dass die beiden Chloratome dieses Perhalogenacetons an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, beweist die Spaltung desselben durch Ammoniak. Das symmetrische Isomere hätte hierbei nur in einem einzigen Sinne gespalten werden können, in Chlordibromacetamid vom Schmelzpunkt 125° und Chlordibrommethan (1); das unsymmetrische könnte entweder Dichlorbromacetamid vom Schmelzpunkt 139° und Bromoform (2a) oder Tribromacetamid vom Schmelzpunkt 121° und Dichlorbrommethan (2b) liefern:



Die betreffende Spaltung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich erfolgte, führte in allen Fällen, gleichviel ob in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung des Ketons vollzogen, stets zu demselben festen Product, welches, am besten durch

Fällung der Alkohollösung mit Wasser gereinigt, quadratische Platten bildete und unzersetzt bei 130° schmolz. Diese Substanz war zwar den in Betracht kommenden trihalogenisirten Acetamiden in allen Beziehungen sehr ähnlich, indess, wie schon der Schmelzpunkt zeigte, mit keinem derselben identisch. Sie konnte daher nur ein Gemisch der beiden nach 2a und 2b gebildeten Amide, oder richtiger, da sich die Substanz auf keine Weise in diese ihre Componenten zerlegen liess, eine innige Verbindung beider nach constanten Verhältnissen darstellen.

Wiederholte Analysen des Präparates von verschiedener Darstellung bestätigten diese Ansicht; sie stimmten genügend auf eine Molecularverbindung von 1 Molekül Tribromacetamid mit 2 Molekülen Dichlorbromacetamid:

	Berechnet für $(\text{CBr}_3 \cdot \text{CONH}_2) \cdot (\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CONH}_2)_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	10.15	11.06	—	—	— pCt.
H	0.85	1.5	—	—	»
Cl	19.95	—	20.16	20.16	20.11 »
Br	56.37	—	55.64	55.45	56.50 »

Obgleich hiernach die Spaltung dieses Dichlortetrabromacetons nicht ganz einfach, d. i. nicht eindeutig verläuft, so ist doch auch so die symmetrische Constitution desselben ausgeschlossen, weil in letzterem Falle eben nur in glatter Weise Chlordibromacetamid hätte entstehen können.

Bei der Dichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$, ist zunächst auch zu erwähnen, dass sie genau wie die Trichlorsäure durch Chromsäure in ein ketonartiges Oxydationsproduct von ähnlichen unangenehmen Eigenschaften verwandelt wird. Brom scheint zuerst dasselbe Keton zu erzeugen; wenigstens erhielt man beim Stehenlassen wässriger Lösungen gleichmolecularer Mengen, nachdem das Brom verschwunden und eine geringe Menge des sogleich zu besprechenden Acetons abfiltrirt war, im ätherischen Auszuge ein Oel, welches mit Phenylhydrazin sehr kräftig reagierte und durch Berührung mit der ursprünglichen Säure nicht erstarrte. Durch überschüssiges Brom und Wasser wird die Dichlorsäure noch leichter als die Trichlorsäure gespalten. Das Perhalogenacetone scheidet sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam ab; trotzdem erhitzt man am besten das Gemisch von Säure, Brom und Wasser in den oben angeführten Mengenverhältnissen kurze Zeit lang auf 100°; das gebildete Product ist das ebenfalls noch nicht beschriebene

Monochlorpentabromacetone, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$, wird genau wie das Dichlorderivat gewonnen und gereinigt, krystallisiert in strahligen Aggregaten und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure bei 91—92°.

	Ber. für C_3ClBr_5O	Gefunden
Cl	7.26	6.76 pCt.
Br	82.07	82.45 »

Auch dieses Keton wird durch Ammoniak nicht in einem einzigen Sinne, sondern nach beiden möglichen Richtungen hin gespalten und liefert ebenfalls eine nicht in seine Componenten zerlegbare Verbindung beider Amide; dieselbe schmilzt constant bei 124.5° und enthält auf 1 Mol. Tribromacetamid 4 Mol. Chlordibromacetamid:

	Berechnet für $(CBr_3 \cdot CONH_2)(CClBr_2 \cdot CONH_2)_4$	Gefunden
Cl	10.88	10.70 10.84 pCt.
Br	67.61	67.13 68.34 »

Ganz ähnlich scheinen sich übrigens alle zugleich Chlor und Brom enthaltenden Perhalogenacetone zu verhalten; denn auch das Trichlortribromacetone, $CCl_2Br \cdot CO \cdot CClBr_2$, lieferte mit Ammoniak weder das bei 125° schmelzende Chlordibromacetamid, noch das bei 139° schmelzende Dichlorbromacetamid, sondern ein Product, welches schon zufolge seines Schmelzpunktes von 133.5° nur eine Molecularverbindung der beiden oben genannten Amide sein konnte.

Die Umwandlung der chlorirten *R*-Pentendioxycarbonsäuren in chlorirte α - δ -Diketoamenylcarbonsäuren

durch concentrirte Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure vollzieht sich ebenso leicht wie glatt und bei beiden Säuren durchaus gleichartig. Man trägt die betreffenden reinen Säuren feingepulvert vorsichtig in das mehrfache Volumen concentrirter Schwefelsäure ein, wobei man natürlich statt der Trichlorsäure zweckmässiger ihr Ammonsalz verwendet, da dieses bei der Reinigung der rohen Säure direct gewonnen wird. Sofort entwickelt sich Salzsäure, welche, wie besonders nachgewiesen wurde, auch nicht spurenweise von Kohlensäure begleitet wird. Nach mehrstündigem Stehen erlahmt die Salzsäureentwicklung; die klare Lösung wird sehr vorsichtig unter Kühlung in das 2- bis 3fache Volumen Wasser eingetragen und sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Beide Säuren krystallisiren bei ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser, Alkohol Aether u. s. w. nur sehr langsam und schlecht; sie werden am besten durch wiederholtes Abpressen am Thonteller und Auswaschen mit alkoholhaltigem Benzol, in welchem sie sehr schwer löslich sind, gereinigt.

Die aus Trichlorsäure erhaltene



krystallisirt aus Wasser in kleinen Wärzchen und schmilzt unter Zersetzung bei $150\text{—}151^{\circ}$ und ist stark hygroskopisch.

Ber. für $C_6H_4Cl_2O_4$		Gefunden	
C	34.16	33.61	— pCt.
H	1.90	2.09	— „
Cl	33.59	—	33.10 „

Mit Eisenchlorid erzeugt die Säure eine tief rothe Färbung; Blei-, Silber- und Mercuronitrat geben mit ihrer neutralen Lösung weisse Fällungen. Von den Salzen wurden Ammon- und Silbersalz analysirt und hierbei gefunden, dass die Säure sich, trotzdem sie nur ein Carboxyl besitzen kann, doch wie eine zweibasische verhält, was zwar auffallend, aber mit Rücksicht auf ihren Reichthum an Sauerstoff und Chlor nicht unerklärlich ist.¹⁾

Das Silbersalz, $C_6H_2Cl_2O_4 \cdot Ag_2$, ein weisses, ziemlich empfindliches Pulver, ergab nach Abzug von etwas anhaftender Feuchtigkeit bei der Analyse:

Ber. für $C_6H_2Cl_2O_4 \cdot Ag_2$		Gefunden	
C	16.9	16.3	pCt.
H	0.5	0.8	„
Ag	50.9	50.5	„

Das Ammoniumsals krystallisirt durch Zusatz von Ammoniak zur concentrirten Lösung der Säure ziemlich rasch; es bildet schöne, quadratische Säulen, welche bei 106° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Es enthält 1 Mol. Wasser und besitzt daher vielleicht die Constitution $COONH_4 \cdot CO \cdot CH(OH_4) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_2H$ oder $COONH_4 \cdot C \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ ONH_4 \end{smallmatrix} \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CCl_2H$.

Ber. für $C_6H_4Cl_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$		Gefunden	
C	27.40	27.77	— pCt.
H	4.57	4.51	— „
N	10.65	—	11.20 „

Die Säure entfärbt Bromwasser augenblicklich; allein ein gut charakterisirtes Derivat lässt sich nicht gewinnen; das Additionsproduct zersetzt sich äusserst leicht unter Abscheidung von Bromwasserstoff.

Die Ketonnatur der Säure geht aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin hervor. Versetzt man ihre nicht zu verdünnte Lösung mit Phenylhydrazinacetat, so entsteht zwar nicht augenblicklich, wohl aber je nach der Concentration mehr oder minder rasch

¹⁾ Die von Hrn. Ostwald freundlichst ausgeführte Bestimmung ihres elektrischen Leitungsvermögens bestätigte ihre Monobasicität; Hr. Ostwald theilt hierüber mit: »Eine Dicarbonsäure ist diese Säure nicht; sie enthält allerdings noch ein zweites vertretbares Wasserstoffatom; dasselbe hat aber sehr schwach saure Eigenschaften.«

zuerst eine Trübung und endlich geseht das Gemisch zu einem Brei eines orangefarbenen, undeutlich krystallinischen Hydrazons, welches in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe, nicht aber in Wasser löslich ist. An der Luft bräunt es sich allmählich, beim Erhitzen bläht es sich auf und zersetzt sich alsdann vollständig, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Wie mehrere Analysen ergaben, liegt in diesem Producte nicht das normale Dihydraron vor; vielmehr sind jedenfalls 4 Hydrazinmoleküle in Reaction getreten, und ist hierbei nicht nur Wasser, sondern auch, wie der auffallend niedrige Chlorgehalt bewies, Salzsäure ausgetreten. Ohne auf die Constitution dieses Körpers näher eingehen zu wollen, so scheint doch die Gruppe CCl_2H angegriffen und z. Th. in $\text{CH.N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ übergeführt worden zu sein; denn einmal verhält sich die Dibrombrenztraubensäure nach O. Nastvogel¹⁾ mit der analogen Gruppe CO.CHBr_2 ganz ähnlich, indem sie nicht mit 1, sondern mit 2 Mol. Hydrazin reagirt, und zweitens liefert die sogleich zu besprechende Monochlordiketonsäure, bei welcher CHCl_2 in CH_2Cl verwandelt ist, ein normales Dihydraron.

Orthotoluyldiamin bildet mit der Diketonsäure kein Azin; die erst beim langen Stehen beider Substanzen in wässriger Lösung in geringer Menge entstehenden Flocken sind sicher nur Producte einer partiellen Oxydation. Die Ketoncarboxyle der Säure sind also nicht benachbart.

Monochlordiketoamencilcarbonsäure,
 $\text{COOH.CO.CH:CH.CO.CClH}_2$.

Dieses der eben besprochenen Dichlorsäure überaus ähnliche Monochlorderivat entsteht also erstens aus der Dichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure auf die soeben beschriebene Weise durch Schwefelsäure, zweitens aber auch aus der Dichlordiketonsäure durch vorsichtige Reduction — am besten in schwach ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub, von welchem man kleine Mengen so lange hinzufügt, bis keine Erwärmung mehr wahrzunehmen ist. Nach beiden Methoden dargestellt, krystallisirt sie aus dem ätherischen Auszuge sehr langsam in quadratischen kleinen Säulen; wie oben angegeben gereinigt, schmilzt sie bereits bei 121° unter Zersetzung.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	40.79	40.99	—	—	
H	2.83	3.01	—	—	›
Cl	20.16	—	19.93	19.94	›

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 85.

Wie in allen übrigen Beziehungen, so ist sie der Dichlordiketon-
säure auch darin analog, dass sie zwei Wasserstoffatome durch Me-
talle vertreten lässt.

Das Silbersalz besitzt die Formel $C_6H_3ClO_4 \cdot Ag_2 + H_2O$, und
dürfte das Wasser vielleicht chemisch gebunden enthalten.

Ber. für $C_6H_3ClO_4Ag_2 + H_2O$		Gefunden
C	17.63	17.50 pCt.
H	1.20	1.28 »
Ag	52.89	52.30 »

Unterscheiden lässt sie sich von der chlorreicheren Säure am
raschesten dadurch, dass sich ihre wässrige oder eisessigsäure Lösung
durch Zinkstaub nicht erwärmt, was bei jener in starkem Maasse der
Fall ist.

Ferner liefert sie, wie bereits erwähnt, mit Phenylhydrazin ein
normales

Dihydrazon $COOH \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2Cl$,
welches dem oben beschriebenen abnormen Tetrahydrazon äusserlich
in jeder Hinsicht gleicht und höchstens noch etwas glatter und in
noch besserer Ausbeute entsteht.

Ber. für $C_{18}H_{17}ClN_4O_2$		Gefunden
N	15.7	15.7 pCt.

Die Umwandlung der chlorirten α - δ -Diketoametylcarbon- säuren in chlorirte 1, 3-Diketopentamethylene

unter Abspaltung von Kohlensäure ist nach den obigen theoretischen
Erörterungen mit den rationellen Formeln dieser Säure nicht glatt
formulirbar, in Uebereinstimmung hiermit aber auch nicht glatt aus-
führbar. Erhitzt man Monochlor- oder Dichlordiketoametylcarbon-
säure über ihren Schmelzpunkt, so entweichen unter Blasenwerfen
zunächst Wasser und erhebliche Mengen von Salzsäure; hierauf folgt
erst ein öliges, aber sehr rasch erstarrendes Product, das chlorirte
Diketopentamethylen. Man verarbeitet wegen des starken Schäumens
in verhältnissmässig grossen Retorten nur kleine Mengen der Säuren,
braucht die letzteren indess nicht völlig rein anzuwenden, sondern kann
direct den ätherischen Extract der schwefelsauren Flüssigkeit nach
dem Trocknen über Chlorcalcium benutzen; ebenso erhitzt man trotz
der starken Zersetzung so lange, als noch erhebliche Mengen des Pro-
ductes destilliren, d. i. bis der Rückstand eine glänzende, blasige
Kohle darstellt, welche fast die ganze Retorte erfüllt. Die Diketone
entstehen hierbei vielleicht in noch etwas geringerer Menge, als wenn
man das Erhitzen vorher unterbricht, sind aber wenigstens sofort rein.

Beide chlorirten 1, 3-Diketopentamethylene sind farblose, durch
hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanzen,

in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, sie besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ganz sonderbaren, süßlichen und zugleich entfernt phenolartigen Geruch, welcher beim Erwärmen der wässrigen Lösung noch schärfer hervortritt, desgleichen einen süßlich brennenden Geschmack.

Die Reaction gegen Lackmus ist fast neutral; trotzdem erzeugen sie Salze, welche z. Th. ebenfalls fast neutral reagiren; dieselben bilden zwar durch Säuren die ursprünglichen Diketone zurück, könnten aber trotzdem vielleicht nicht mehr den unveränderten Pentamethylenring enthalten, sondern sich von offenen, durch Sprengung des Ringes entstandenen Säuren herleiten. Die Entscheidung dieser Frage bleibt vorbehalten.

Ueberschüssige Alkalien, sowie Barythydrat zersetzen die Diketone beim Erwärmen vollständig unter Bildung humusartiger Substanzen, Phenylhydrazin bildet Dihydrazone, *o*-Diamin reagirt nicht.



krystallisirt in Nadeln, wird aus heisser concentrirter wässriger Lösung erst ölig abgeschieden und schmilzt unzersetzt bei 118—119°, sublimirt leicht, ist aber nicht unzersetzt destillirbar.

Ber. für C ₅ H ₄ Cl ₂ O ₂		Gefunden		
		I.	II.	
C	35.97	35.69	—	pCt.
H	2.40	2.53	—	»
Cl	42.46	—	43.00	»

Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure entsteht ein sich leicht bräunendes, in stacheligen Aggregaten krystallisirendes Ammonsalz; die Lösung desselben giebt mit Silber, Blei, Mercur- und Mercurisalzen weisse, mit Kupfersalzen saftgrüne Fällungen und mit Eisenchlorid eine sehr intensive rothe Färbung, welche auch selbst mit der sehr verdünnten Lösung des freien Ketons erzeugt wird. Mit concentrirter kalter Natronlauge entsteht ein im Ueberschuss des Alkalis schwer, in Wasser leicht lösliches, ungefärbtes Natronsalz. Beim Erwärmen tritt sehr leicht vollständige Zersetzung ein.

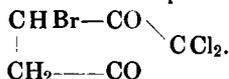
Das Dihydrazon, C₅H₄Cl₂(N₂HC₆H₅)₂, welches die Substanz als Diketon charakterisirt, bildet sich unter den üblichen Bedingungen als ein zuerst fast weisser, aber beim Filtriren und Trocknen stets ziegelroth werdender Niederschlag; aus verdünnter, d. i. wässriger Lösung des Diketons entsteht es erst allmählich in baumartig verzweigten Nadeln, aus concentrirterer, d. i. wässrig alkoholischer Lösung

scheidet es sich sofort undeutlich krystallinisch ab. Gegen 84° beginnt es unter Bräunung zu schmelzen. Die Analyse erwies die Anwesenheit von 2 Molekülen Wasser, welche sich nicht ohne Zersetzung entfernen lassen.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{17}H_{16}Cl_2N_4 + 2H_2O$	I.	II.	III.
C	50.87	50.81	—	—
H	5.49	5.02	—	—
N	13.97	—	13.70	13.76
				pCt. »

Als gesättigtes Keton erzeugt das Dichlordiketone mit Brom, wenn man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von Wasser einwirken lässt, ein Substitutionsproduct:

Monobromdichlordiketopentamethylen,



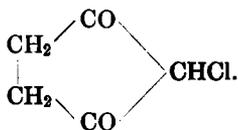
Dasselbe bildet dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche, glänzende Nadeln, lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren und schmilzt, als Hydrat, nicht ganz scharf bereits bei 67° . Eisenchlorid liefert mit ihm keine Färbung oder Fällung.

	Ber. für $C_5H_3BrCl_2O_2 + H_2O$	Gefunden
Cl	26.84	26.32 pCt.
Br	30.44	30.90 »

Dichlordiketopentamethylen wird durch überschüssiges Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht, schwierig auch nur durch Chromsäure, überaus leicht dagegen durch Kaliumpermanganat oxydirt; indess liessen sich in letzterem Falle keine anderen Verbrennungsproducte als Kohlensäure und Oxalsäure nachweisen. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist es dagegen sehr beständig.

Dieses Dichlordiketopentamethylen erinnert hinsichtlich seiner Constitution $C_2H_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > CCl_2$ an das von Zincke dargestellte Dichlordiketoindein $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > CCl_2$; es ist das Analogon des letzteren in der Fettreihe und verhält sich zu ihm gewissermaassen wie Bernsteinsäure zu Phtalsäure.

Monochlordiketopentamethylen,



Entsteht durch Reduction des Dichlordiketons durch Zinkstaub in wässriger Lösung, indess trotz vorsichtigen Operirens nur in

schlechter Ausbeute. Etwas reichlicher und bequemer erhält man es durch trockene Destillation der Monochlordiketoamenylicarbonsäure.

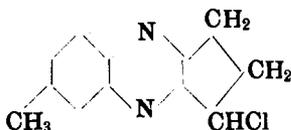
In seinem Habitus ist es von dem chlorreicheren Keton kaum zu unterscheiden, desgleichen hinsichtlich Löslichkeit, Fällungen mit Schwermetallsalzen und der tiefrothen Färbung mit Eisenchlorid. Es reagirt ebenfalls mit Phenylhydrazin, indess wegen der grösseren Löslichkeit des Hydrazons ein wenig schwieriger. Der Schmelzpunkt liegt bei 137° .

	Ber. für $C_5H_5ClO_2$	Gefunden
C	45.32	44.84 pCt.
H	3.78	3.75 »

Gegen Alkalien ist es etwas beständiger; die alkalische Lösung bräunt sich erst allmählich, und, wie es scheint unter Oxydation.

Die vom Orthodiketopentamethylen sich ableitenden Körper, d. i. das Monochlorderivat (8) und die β -Carbonsäure (7) des letzteren sind schon in meiner ersten Mittheilung charakterisirt worden; es ist nur noch hier die Geruchlosigkeit, Nichtflüchtigkeit, viel geringere Löslichkeit und viel grössere Zersetzlichkeit dieses 1, 2-Diketons gegenüber den 1, 3-Diketonen hervorzuheben, sowie das inzwischen aufgefundene, die Nachbarstellung der Carbonyle beweisende Reactionsproduct mit *o*-Toluyldiamin zu beschreiben.

Das Azin:



ist allerdings eine sehr veränderliche Substanz, die in Folge dessen auch nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form ihres 2 Moleküle Wasser enthaltenden Chlorhydrates bei der Analyse einigermaßen befriedigende Resultate gab, und ebenfalls nur dann, wenn bei seiner Bildung Salzsäure im Ueberschuss vorhanden und die Lösung des Diketons in diejenige des Diamins eingetragen worden war. Am besten löst man das bereits beschriebene, gelbe Natronsalz des Diketons $C_5H_4ClO_2 \cdot Na + 3H_2O$ in Wasser, und lässt diese Flüssigkeit in eine Lösung des Orthotoluyldiaminchlorhydrats in verdünnter Salzsäure vorsichtig unter Umrühren einfließen. Man erhält sofort eine dicke, braunrothe, ganz undeutlich krystallinische Fällung, die in allen Flüssigkeiten überaus schwer löslich ist, und getrocknet eine grün schillernde Masse darstellt. Bei allen Reinigungsversuchen verschmierte dieselbe vollständig, und musste man sich daher bei der Analyse mit einem um fast 2 pCt. zu geringen Chlorgehalte begnügen.

Berechnet für $C_{12}H_{11}ClN_3, HCl + 2H_2O$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C 49.51	49.10	—	—	—	pCt.
H 5.50	5.46	—	—	—	»
Cl 24.40	—	22.24	22.60	—	»
N 9.63	—	—	—	9.34	»

Chlorfreie Körper aus all diesen Spaltungsproducten des Phenols zu erhalten, ist zwar wiederholt, aber stets ohne jeden Erfolg versucht worden.

Einige weitere sehr merkwürdige Umwandlungen derselben bleiben einer demnächst erscheinenden Mittheilung vorbehalten.

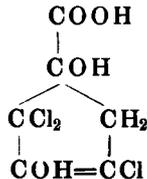
Die Ausführung des experimentellen Theiles dieser Untersuchung ist fast ausschliesslich das Verdienst des Hrn. C. Hoffmann, welchem ich auch an dieser Stelle für seine unermüdliche und erfolgreiche Mitwirkung meinen besten Dank abstatte.

Zürich, im Mai 1889.

253. C. Hoffmann: Zur Kenntniss des Trichlor-R-pentendioycarbonsäure.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das primäre Spaltungsproduct des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung stellt nach den vorangehenden Untersuchungen von Prof. Hantzsch eine Trichlor-R-pentendioycarbonsäure dar von der Constitution:



Dieselbe war noch in mehrfacher Hinsicht näher zu untersuchen.

Zunächst erwies es sich als wünschenswerth, diese merkwürdige Substanz nach einer absolut sicheren und zugleich möglichst rasch zum Ziele führenden Darstellungsmethode gewinnen zu können; denn als anfänglich genau nach der bereits früher angegebenen Vorschrift¹⁾

¹⁾ Diese Berichte XX, 2781.