

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.

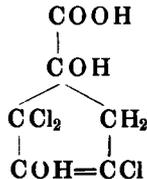
Die Ausführung des experimentellen Theiles dieser Untersuchung ist fast ausschliesslich das Verdienst des Hrn. C. Hoffmann, welchem ich auch an dieser Stelle für seine unermüdliche und erfolgreiche Mitwirkung meinen besten Dank abstatte.

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.

gearbeitet wurde, waren doch trotz sorgfältigen Operirens die Ausbeuten sehr schwankend und sogar zuweilen ziemlich gering. Die günstigsten Resultate erzielt man folgendermaassen: 40 g Phenol werden in 800 g einer Natronlauge gelöst, welche auf 10 Th. Wasser 1 Th. Natronhydrat enthält; diese Flüssigkeit wird, da die Ausbeute nach besonders angestellten Versuchen von der Concentration kaum abhängt, nur bis zu 1½ L verdünnt. Hierauf leitet man unter Kühlung mit Eiswasser alsbald einen starken Chlorstrom ein und hat nun, wie schon die erste Vorschrift besagt, auf den eintretenden Farbumschlag nicht genug zu achten, denn derselbe bildet zu Ende der Operation das wichtigste Moment für das Gelingen derselben. Die Flüssigkeit nimmt anfangs verschiedene hellbraune Farbentöne, sodann eine dunkelbraune Farbe an und wird endlich schwarz. Zuweilen wurde auch beobachtet, dass die Lauge, ohne vorher erst braun zu werden, plötzlich einen Umschlag in Schwarz zeigte. Bei weiterer Behandlung mit Chlor geht die schwarze Färbung der Lösung wieder in Braun über, bei welchem Stadium sich besonders viele Massen röthlicher Substanzen abscheiden, welche vorwiegend aus Trichlorphenol bestehen; ist sie endlich hell-chokoladebraun geworden, so ist die Operation beendet, welcher Punkt bei genügend starkem Chlorstrom für 40 g Phenol in etwa 1½ Stunde erreicht werden kann. Man säuert hierauf an, lässt zum Zweck besseren Filtrirens einige Stunden lang stehen, und verarbeitet das klare Filtrat des weiteren nach der ersten Vorschrift zunächst auf das Ammonsalz.

Die Ausbeuten an demselben sind unter genauer Beobachtung angegebener Vorschriften gute. Man erhält stets etwas über 50 pCt., häufig 66 pCt., in besonders günstigen Fällen sogar bis 100 pCt. vom Gewichte des angewandten Phenols an reinem Ammonsalz.

Die Reactionen, welche bisher mit der erwähnten Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ angestellt wurden ¹⁾, und insbesondere ihre Aetherificirbarkeit durch Salzsäure in alkoholischer Lösung sprechen dafür, wie Hr. Prof. A. Hantzsch von vornherein annahm, dass in ihr eine echte Säure vorliegt. Das Vorhandensein einer Carboxylgruppe im Complex $C_6H_5Cl_3O_4$ ist natürlich für die Natur dieses Spaltungsproductes von grösstem Belange, denn nur die Gegenwart einer solchen Gruppe zwingt zur Annahme, dass die Säure wirklich durch Sprengung des Benzolmoleküls entstanden ist. Um so mehr muss zugegeben werden, dass der Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in dieser Säure durch die eben erwähnte Reaction noch nicht mit dem nöthigen Grade von Sicherheit erbracht ist. So hat Hr. Bamberger mit Recht darauf aufmerksam gemacht ²⁾, dass in der Aetherificirbarkeit eines Körpers

¹⁾ Vergl. vorangehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1900.

durch Salzsäure kein absolut sicherer Nachweis für das Vorhandensein eines Carboxyls liege, da sich einige Phenole, z. B. Phloroglucin und β -Naphтол ganz analog verhielten, und dass daher dieses Spaltungsproduct aus Phenol immer noch ein stark saures Phenolderivat sein könnte. Und obgleich die inzwischen aufgefundenen Umsetzungen der Säure und die Natur der analogen Spaltungsproducte, welche Zincke entdeckt hat, für die Anwesenheit von Carboxyl in all' diesen Körpern sprechen, so besteht doch der betreffende Einwurf bis jetzt noch immer zu Recht. Die Anwesenheit von Carboxyl wird indessen direct bewiesen durch das

Verhalten des Methylesters der Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure gegen Alkali.

Alle echte Phenoläther verhalten sich bekanntlich gegenüber Alkalien, selbst wenn sie in denselben löslich sind, ganz stabil. Selbst das stark negative Trinitroanisol, das am ehesten mit der zu untersuchenden Substanz verglichen werden kann, zerfällt erst beim Kochen mit starker Kalilauge in Alkohol und Kaliumpikrat ¹⁾. Wird dagegen in eine Suspension des Esters der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ in Wasser, worin derselbe nur wenig löslich ist, vorsichtig Alkali bis zur vollständigen Lösung zugesetzt, so lässt selbst eine sofort herausgenommene Probe beim Ansäuern keine Fällung mehr erkennen. Wird hierauf die gesammte Flüssigkeit angesäuert, so erbält der ätherische Extract derselben ausschliesslich die regenerirte Säure, welche durch das charakteristische Ammonsalz identificirt wurde.

Auch der bisher noch nicht beschriebene Methylester der Dichlor-R-pentendioxy-carbonsäure verhält sich gegen Alkali genau wie der Ester der chlorreicheren Säure. Er entsteht glatt durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung von Dichlordioxy-säure mit Salzsäuregas, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt $177-178^{\circ}$ und ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

Ber. für $C_5H_5Cl_2O_2 \cdot COOCH_3$	Gefunden
Cl 31.33	31.87 pCt.

Beide Ester sind also im Vergleich mit Phenoläthern ausserordentlich leicht verseifbar; sie documentiren hierdurch die Anwesenheit von $COOCH_3$ und die Säuren selbst sind daher echte Carbonsäuren.

¹⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 259.

im Wasserbade auf 80°. Diese Temperatur darf keinesfalls überschritten werden, denn schon bei 90° tritt theilweise Verkohlung und bei 120° vollständige Zersetzung ein. Den schwach braun gefärbten Rohrinhalt engt man auf dem Wasserbade ungefähr bis zur Syrupconsistenz ein, löst hierauf in wenig heissem Wasser, filtrirt rasch und lässt langsam erkalten. Man erhält alsdann schön ausgebildete rhombische Prismen, die häufig Zwillingbildung zeigen und im lufttrockenen Zustande einen grossen Glanz besitzen. In kaltem Wasser ist diese Substanz nur schwer löslich, leichter jedoch in heissem Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf den Schmelzpunkt 193—194° gebracht, entspricht sie alsdann der Formel: $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$.

Berechnet für $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 23.95	24.53	24.13	—	—	— pCt.
H 4.00	4.21	4.47	—	—	— „
Cl 35.38	—	—	35.33	—	— „
N 4.66	—	—	—	4.56	4.97 „

Bei 70—80° entweichen leicht 3 Moleküle Wasser.

Ber. für $C_6H_6Cl_3O_2N + 3H_2O$	Gefunden	
H_2O 17.98	18.61	18.11 pCt.

Das vierte Molekül Wasser verschwindet indess erst allmählich bei 130—135°. Die Bestimmung desselben gelingt nur mit der durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigten Substanz, da nur diese hierbei unzersetzt bleibt, während minder reine Präparate sich schon unter dieser Temperatur bräunen.

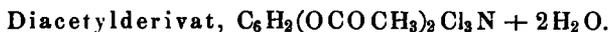
Ber. für $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$	Gefunden	
H_2O 23.98	24.00	24.50 pCt.

Ein wasserhaltiges Amid der Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure würde zwar dieselbe empirische Zusammensetzung haben wie die vorliegende Substanz, indess nur 3, nicht 4 Moleküle Wasser verlieren können. Vor allem besitzt aber der Körper eine Beständigkeit, wie sie einem Säureamid schwerlich zukommen dürfte. In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst er sich in der Hitze auf, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert wieder, ohne auch nur eine Spur Ammonsalz zu bilden. Eine Probe, welche aus heisser concentrirter Schwefelsäure zurückgewonnen wurde, schmolz wieder bei 193—194°. Auch salpetrige Säure ist auf den Körper ohne jede Einwirkung; selbst als dieselbe in seine kochende wässrige Lösung eingeleitet wurde, blieb er intakt, während doch hierbei aus einem Amid die Säure regenerirt werden sollte. Gegenüber Alkalien ist die Substanz ebenfalls merkwürdig stabil; sie wird von denselben zwar leicht zu

salzartigen Verbindungen gelöst, aber erst beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kalilauge langsam unter Bräunung und schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt. Diese Beständigkeit fällt um so mehr auf, als die Muttersubstanz derselben, der Ester, von Kali- oder Natronlauge glatt verseift wird.

Obwohl die Reaction der Lösung neutral ist, so besitzt das Product doch die Eigenschaften einer schwachen Säure, denn seine Lösungen in Natronhydrat oder Ammoniak, welche alkalisch reagiren, erzeugten mit Silbernitrat einen weissen und mit Kupfersulfat einen grünlich-weissen Niederschlag, ganz ähnlich, wie die meisten Oxyridine. Auch erhält man beim Verdunsten der Ammoniaklösung über Schwefelsäure ein festes, krystallisirendes Ammonsalz.

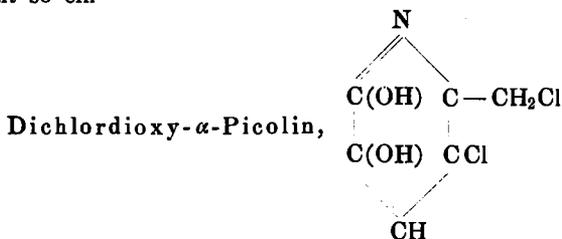
Mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagirt der Körper unter keinen Umständen; er ist vielmehr eine Dioxyverbindung, denn er liefert mit Essigsäureanhydrid ein



Man suspendirt die scharf getrocknete Substanz in Essigsäureanhydrid und kocht längere Zeit, da die Acetylirung nur allmählich geschieht. Mit Ammoniak vorsichtig ausgefällt, stellt der Diacetylkörper undeutlich ovale Aggregate dar, die noch 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Derselbe ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und Alkohol und lässt sich nur schwierig verseifen; mehrmals aus Spirit umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt $184-185^\circ$.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCOCH}_3)_2\text{Cl}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$		
C	34.46	34.39 pCt.
H	3.45	3.52 „

Obwohl dieser stickstoffhaltige Körper aus der Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure sich nicht mehr in dieselbe zurückverwandeln lässt, also schon deshalb eine principiell andere Constitution besitzen muss, so zeigt er doch bei der Reduction ein derselben ähnliches Verhalten insofern, als hierbei ebenfalls von den beiden an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Chloratomen das eine durch Wasserstoff ersetzt wird; man erhält so ein



Die Reduction kann hier wie bei der Carbonsäure entweder durch Natriumamalgam oder vortheilhafter durch Zinkstaub in ammoniak-

haltiger Lösung geschehen. Sobald sich das Gemisch auf weiteren Zusatz von Zinkstaub nicht mehr von selbst erwärmt, steigert man die Temperatur noch auf dem Wasserbade bis auf 50°; aus der vom überschüssigen Zink abfiltrirten Lauge kann alsdann der reducirte Körper direct durch Eindampfen gewonnen werden.

Derselbe gleicht in seinem Aussehen und Verhalten völlig dem Trichlorderivat; er krystallisirt ebenfalls in rhombischen Säulen, zeigt sogar, vollständig gereinigt, denselben Schmelzpunkt (193—194°) wie seine Muttersubstanz und löst sich nur bedeutend leichter in Wasser.

Ber. für $C_6H_3(OH)_2Cl_2N + 2H_2O$	Gefunden
C 31.33	30.94 pCt.
H 3.91	4.09 »

Auch hier kann das chlorärmere Derivat auf einem anderen Wege erhalten werden, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf den oben beschriebenen Ester der Dichlor-R-pentendioxy-carbonsäure. Beide Substanzen wirken aber erst bei 130° auf einander ein, während, wie erwähnt wurde, der Ester der Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure mit Ammoniak schon bei 80° reagirt.

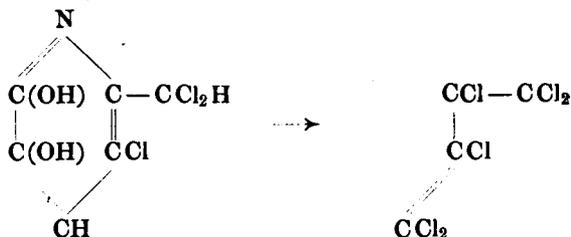
Die bisher mitgetheilten Eigenschaften dieser beiden stickstoffhaltigen Körper beweisen streng genommen nur, dass dieselben von ihrer Ausgangssubstanz, dem leicht veränderlichen Pentamethylen-derivat, in Folge ihrer Beständigkeit ganz verschieden sein müssen und sicher keine Säureamide sein können; ein positiver Beweis für ihre Zugehörigkeit zur Pyridinreihe hat sich trotz vieler Bemühungen leider nicht erbringen lassen.

Bei der Destillation mit Zinkstaub tritt stets unter vollständiger Zerstörung nur Ammoniak und kein Picolin auf, was insofern weniger auffallend ist, als sich auch die stickstoffhaltigen Körper aus Mecon-säure, obgleich sie Pyridinderivate sind, nach Ost nicht auf diese Weise zu Pyridin reduciren lassen; allein auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid ergab kein befriedigendes Resultat. Beim Erwärmen eines Gemenges beider Substanzen entsteht ein heftig riechendes Oel, welches mit Wasser unzersetzt flüchtig ist und sich mit Wasser oder Alkali nicht mehr in das ursprüngliche Product verwandelt. Bei gesteigerter Temperatur erzeugt Phosphorpentachlorid allerdings einen festen Körper und zwar in um so reichlicherer Ausbeute, je höher man erhitzt. Denselben erhält man am besten durch 10stündiges Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 340—350°. Nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorids destillirt man mit Wasserdämpfen und erhält eine in Spiessen krystallisirende Substanz, welche aus Aether mehrmals umkrystallisirt bei 32° schmilzt und bei 268—269° nur unter geringer Zersetzung siedet; sie erwies sich indess als frei von Stickstoff und Wasserstoff und stellt einen Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6 , dar.

	Ber. für C_4Cl_6	Gefunden
C	18.43	18.06 pCt.
Cl	81.57	81.55 „

Man wird denselben wohl anzusprechen haben als ein

Perchlorbutin, $CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2$,
dessen Entstehung sich folgendermaassen andeuten liesse:



und ist die hieraus ersichtliche Abspaltung der beiden hydroxylierten Kohlenstoffatome vielleicht auch die Veranlassung, dass ein chlorirtes Picolin nicht erhalten werden konnte.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

254. A. Jeanrenaud: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther.

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

Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther sind bereits vom Entdecker der erstgenannten Substanz einige Versuche angestellt worden. Aus Oxaläther und Hydroxylamin erhielt Lossen »Oxalohydroxamsäure«¹⁾; d. i. das Hydroxylamin wirkte wie Ammoniak und erzeugte ein hydroxyliertes Säureamid, welches jedoch wegen seines sauren Charakters nicht als Oxyamid, sondern eben als Hydroxamsäure bezeichnet wurde²⁾. Indessen ist dieser erste und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 314.

²⁾ Es wird hier und in folgendem die ältere, neuerdings von Tiemann und Krüger (diese Berichte XVIII, 727) eingehend begründete Auffassung der Hydroxamsäuren als wirklicher hydroxyliertes Säureamide $R - CO - N \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$ bevorzugt vor der zur Erklärung der bekannten eigenthümlichen Isomerie-