

0.2217 g Substanz erforderten nach fünfständigem Kochen mit 50 ccm Zehntelnormschwefelsäure zur Neutralisation 76.1 ccm Zehntelnormalkalilauge, entsprechend 70.63 pCt. Essigsäure, während sich für Octacetyldiglycose 70.79 pCt. berechnen.

Reine Octacetyldiglycose lässt sich durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink in Pentacetyldextrose überführen.

Die einzigen krystallisirten Derivate des Traubenzuckers, welche das Vorhandensein von fünf Hydroxylen in demselben direct beweisen, waren bisher die Acetochlorhydrose,  $C_6H_7O(O C_2H_3O)_4Cl$ , und die Acetonitrose,  $C_6H_7O(O C_2H_3O)_4(ON O_2)$ , welche beide indessen nach den Angaben ihres Entdeckers Colley nicht leicht krystallisirt zu erhalten sind. Diesen beiden Verbindungen schliesst sich nun als weiteres Argument für die Fünfatomigkeit des Traubenzuckers die gut krystallisirende Pentacetyldextrose an. Da dieselbe in befriedigender Ausbeute entsteht und leicht zu reinigen ist, so kann die Bildung derselben wohl in vielen Fällen neben den sonstigen charakteristischen Eigenschaften und Reactionen des Traubenzuckers zur Identificirung dieses wichtigen und weit verbreiteten Kohlehydrats dienen.

### 289. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Erste Mittheilung.

#### Allgemeines.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ist bis jetzt nur wenig und in keiner Weise eingehend untersucht worden.

Die ersten hier zu erwähnenden Versuche haben Hlasiwetz und Habermann<sup>1)</sup> ausgeführt; dieselben arbeiteten mit einer wässrigen Lösung von Phloroglucin und erhielten als einzig fassbares Product Dichloressigsäure. Der stattfindende Vorgang wird durch die Gleichung



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 132.

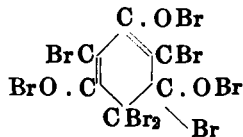
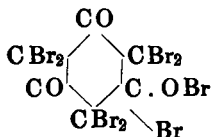
ausgedrückt und dabei der Vermuthung Raum gegeben, dass das Phloroglucin kein Phenol, sondern ein Aldehyd  $C_2H_3(COH)_3$  sei.

Es war in der That damals kaum möglich, die Einwirkung des Chlors richtig zu deuten, um so weniger als das Hauptproduct der Reaction das symmetrische Tetrachloraceton:  $CHCl_2-CO-CHCl_2$  vollständig übersehen wurde.

Später haben Hazura und Benedikt<sup>1)</sup> die Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung untersucht und dabei nur das Trichlorphloroglucin erhalten, wenigstens erwähnen sie kein anderes Reactionsproduct. Zu einem ähnlichen Resultat kam Webster<sup>2)</sup> als er wasserfreies Phloroglucin anwandte und die Einwirkung bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff vor sich gehen liess. Das Trichlorphloroglucin selbst lieferte ihm dann unter dem Einfluss von Chlor gechlorte Essigsäuren namentlich Trichloressigsäure und Chloraldehyde.

Interessanter sind in mancher Beziehung die bei der Einwirkung von Brom erhaltenen Resultate, vor allen verdienen die Beobachtungen von Hazura und Benedikt<sup>3)</sup> Erwähnung. Wie die Genannten fanden, entsteht, wenn Brom auf eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Phloroglucin (1:2000) einwirkt, eine Verbindung  $C_6HBr_3O$  (Phlorobromin), welche ihre Bildung einer tiefer eingreifenden Reaction verdankt und mit dem Phloroglucin nicht mehr in nahem Zusammenhang steht, während bei Anwendung einer concentrirten Lösung (1:100) neben diesem Phlorobromin sich noch zwei andere Körper bilden, von denen der eine nach der Formel  $C_6Br_3O_3$  zusammengesetzt sein soll; bei der Reduction mit schwefliger Säure liefert er Tribromphloroglucin, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine Verbindung  $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ , könnte also noch ein Phloroglucinderivat im engeren Sinne sein.

Ist dieses thatsächlich der Fall, enthält die fragliche Verbindung noch den sechsgliedrigen Ring, so könnte sie als ein Beweis für die Existenz der Halogenoxylverbindungen, an welcher wir bis jetzt noch immer zweifeln, verwendet werden; es würden dann Formeln, wie die folgenden in Betracht kommen:

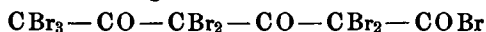


<sup>1)</sup> Monatshefte 6, 702.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 47, 423.

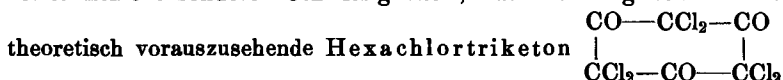
<sup>3)</sup> Monatshefte 6, 702.

Wir halten es indessen für möglich, dass in dieser Verbindung der Ring bereits gesprengt ist und dass bei der Reduction wieder Schliessung eintritt und ein Phloroglucinderivat zurückgebildet wird; unter diesen Voraussetzungen könnte die Formel



in Betracht gezogen werden.

Jedenfalls verdient diese Verbindung ein eingehendes Studium und beabsichtigen wir auch, dieselbe mit in den Kreis unserer Untersuchungen über Ketochloride und -bromide zu ziehen. Zunächst aber haben wir die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin studirt, einerseits weil über Bildung und Verhalten von Ketochloriden aus Phenolen uns bereits manche Erfahrungen zu Gebote stehen, andererseits, weil wir in allen Fällen, wo vergleichende Versuche angestellt werden konnten, fanden, dass die Einwirkung von Chlor rascher und glatter verläuft, als die von Brom. Das ist auch hier der Fall; es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, das Phloroglucin in das

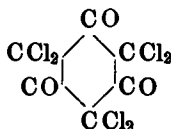


überzuführen, sobald nur die richtigen Bedingungen eingehalten werden; schwieriger ist allerdings die weitere Behandlung dieses interessanten Körpers.

Erschwert wurden unsere Versuche anfangs dadurch, dass wir von reinem Phloroglucin ausgehen mussten, dessen Darstellung in grösseren Mengen aus dem sogenannten reinen Phloroglucin des Handels, welches noch etwa 10 pCt. Verunreinigungen enthält, keineswegs ganz leicht ist; später als wir die Verhältnisse ausreichend übersehen konnten, haben wir stets das Handelsproduct angewandt<sup>1)</sup>.

Die Ueberführung des Phloroglucins in das oben erwähnte

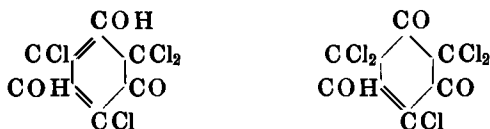
#### Hexachlortriketon



gelingt aber nur bei Ausschluss von Wasser, das Phloroglucin muss sorgfältig getrocknet und die Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen

<sup>1)</sup> Die in diesen Berichten XXI, 491 (Anmerkung) erwähnten vorläufigen Versuche sind mit dem für rein gehaltenen käuflichen Phloroglucin ausgeführt worden und haben zu irrtümlichen Auffassungen geführt. Die erwähnte schwer lösliche Verbindung stammt aus den Verunreinigungen, ein Chlorid  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht nicht.

werden. Als erstes fassbares Product entsteht Trichlorphloroglucin,  $C_6Cl_3(OH)_3$ , welches durch die weitere Einwirkung von Chlor in das Hexachlortriketoderivat übergeht, indem jede Gruppe:  $OHC = CCl$  sich in  $CO - CCl_2$  umwandelt. Ob Bildung von Zwischenproducten:



stattfindet oder ob die Umwandlung der drei C.OH-Gruppen gleichzeitig erfolgt, haben wir bis jetzt nicht constatiren können; entstehen dieselben, so gehen sie jedenfalls sehr leicht in das Endproduct über und werden schwer zu erhalten sein.

Wendet man soviel Chlor an als zur Bildung jener Verbindungen nöthig ist, so bleibt immer Phloroglucin unverändert und es entsteht das Hexachlortriketon<sup>1)</sup>; es beruht dieses jedenfalls darauf, dass das zunächst sich bildende Trichlorphloroglucin leichter in Chloroform löslich ist als das Phloroglucin selbst. Aber auch bei Anwendung von wasserfreiem Trichlorphloroglucin sind wir nicht zum Ziel gelangt, ein Theil desselben blieb unverändert und wir erhielten ein der angewandten Menge Chlor annähernd entsprechendes Quantum Hexachlortriketon; die zunächst entstehenden niederen Ketochloride werden also rascher vom Chlor angegriffen wie das Trichlorphloroglucin.

Die Angaben von Webster (vergl. oben), dass bei der weiteren Chlorirung von Trichlorphloroglucin bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff gechlorte Essigsäuren und Chloraldehyde entstehen, müssen auf irrthümlichen Beobachtungen beruhen; vielleicht hat Webster kein wasserfreies Trichlorderivat angewendet, wodurch sich wenigstens die Bildung der Chloressigsäuren erklären würde.

Selbstverständlich ist auch eine glatte Ueberführung des Phloroglucins in das Trichlorsubstitutionsproduct nicht möglich; gleichgültig welches Lösungsmittel man anwendet, stets bildet sich zugleich die Hexachlortriketoverbindung resp. die Zersetzungsproducte derselben.

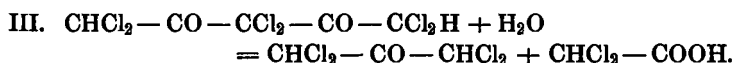
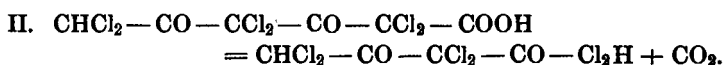
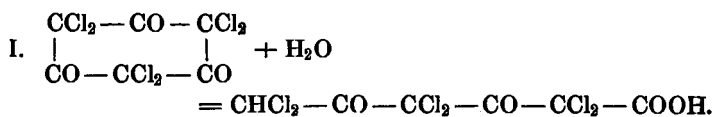
Das Hexachlortriketo-R-hexylen oder Hexamethylen zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass es ausserordentlich leicht zersetzt wird, schon beim Zusammenbringen mit Wasser tritt Spaltung des sechsgliedrigen Ringes ein, aber nicht wie man nach den Ver-

<sup>1)</sup> Aus 20 g Phloroglucin und 45 g Chlor (1 Mol. : 4 Mol.) erhielten wir z. B. 25 g Hexachlortriketon, während sich für die angewandte Menge Chlor 32 g berechnen.

suchen von Hlasiwetz und Habermann glauben sollte, in 3 Mol. Dichloressigsäure; die Spaltung vollzieht sich vielmehr nach der Gleichung:



Der Verlauf dieser Reaction muss wohl in folgender Weise interpretirt werden: der sechsgliedrige Ring wird unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser gespalten, es entsteht eine  $\beta$ -Ketonsäure (Gleichung I), diese verliert sofort Kohlensäure und geht in ein Diketon über (Gleichung II), welches mit Wasser in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerfällt (Gleichung III).



Es ist aber auch möglich, dass die Spaltung des Ringes an zwei Stellen gleichzeitig erfolgt, neben  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2\text{H} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  sich  $\begin{array}{c} \text{OHCO} - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{HCCl}_2 - \text{CO} \end{array}$  bildet und letzteres nun erst in Kohlensäure und Tetrachloraceton zerfällt.

Eine gleichmässige Spaltung des Ringes, sei es, dass 3 Mol. Dichloressigsäure entstehen oder dass Tetrachloraceton neben Dichlormalonsäure sich bildet, scheint auch als Nebenreaction nicht einzutreten. Wir hätten dann entweder eine grössere Menge von Dichloressigsäure erhalten müssen, wie der obigen Gleichung entspricht, was bei den bezüglichen Versuchen nicht der Fall war oder aber bei Anwendung von Alkohol an Stelle von Wasser zur Spaltung die Bildung von Dichlormalonsäureäther beobachten müssen. Denn wenn auch die freie Säure möglicherweise leicht in Kohlensäure und Dichloressigsäure zerfällt, der Aether derselben wird jedenfalls beständig sein.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf das Hexachlortriketon erhielten wir nun, ohne dass Kohlensäure frei wurde, neben kleinen Mengen von Tetrachloraceton und Dichloressigsäureäther eine ätherartige Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, welche aber keinesfalls Dichlormalonsäureäther ist, es liegt hier wahrscheinlich ein weiteres Umwandlungsproduct des Aethers der in Gleichung I erwähnten sechsgliedrigen  $\beta$ -Ketonsäure vor.

Mit Anilin reagirt das Hexachlortriketo-R-hexylen leicht unter Bildung fester, gut krystallisirender Körper, deren Studium vielleicht weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Wirkungsweise des Alkohols geben wird.

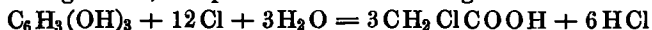
Sehr glatt verläuft die Reaction mit Zinnchlorür, man erhält Trichlorphloroglucin und darf die Bildung desselben neben dem geschilderten Verhalten gegen Wasser als ein wichtiger Beweis für die angenommene Constitutionsformel des Hexachlortriketons angesehen werden.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich auch der Verlauf der Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin in essigsaurer oder in wässriger Lösung, resp. wenn dasselbe in wasserhaltigem Zustande (2 Mol. Wasser = 22 pCt. enthaltend) verwendet wird. In letzterem Falle gelingt es auch bei Anwendung von Chloroform nur schwierig, das Hexachlortriketon zu fassen, noch weniger, wenn in essigsaurer Lösung gearbeitet wird; während des Einleitens von Chlor kann man deutlich das Fortgehen von Kohlensäure bemerken und leicht lassen sich grössere Mengen von Tetrachloraceton aus dem Reactionsproduct isoliren.

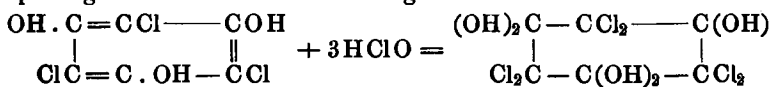
Günstiger sind im letzteren Fall die Ergebnisse bei Anwendung von wasserfreiem Material; die Einwirkung vollzieht sich, da das Phloroglucin in Eisessig ziemlich löslich ist, rasch, aber die im Eisessig enthaltene Menge Wasser reicht doch aus, um die Ausbeute herabzudrücken.

Chlorirt man in wässriger Lösung, so tritt zunächst Abscheidung von Trichlorphloroglucin ein, bei weiterem Einleiten löst sich dasselbe, während Kohlensäure entweicht, und die Lösung enthält nun annähernd auf 1 Mol. Phloroglucin bezogen 1 Mol. Dichloressigsäure und 1 Mol. Tetrachloraceton.

Aus diesen letzteren Beobachtungen darf man gewiss den Schluss ziehen, dass auch in wässriger Lösung als Endproduct der Einwirkung von Chlor das Hexachlortriketo-R-hexylen entsteht, welches aber durch das vorhandene Wasser sofort in der besprochenen Weise zersetzt wird. Von einer Ueberführung des Phloroglucins in Dichloressigsäure, entsprechend der Gleichung:

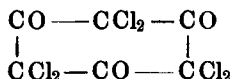


kann nicht mehr die Rede sein. Möglich ist es aber, dass nicht das Keton selbst, sondern ein Hydrat desselben entsteht, indem die Reaction durch Addition von 3 Mol. unterchloriger Säure an das Trichlorphloroglucin und nicht durch Aufnahme von 3 Mol. Chlor und Abspaltung von 3 Mol. Salzsäure erfolgt.



## Experimenteller Theil.

## Hexachlortriketo-R-hexylen,



Zur Darstellung dieser Verbindung kann man das sogenannte reine Phloroglucin des Handels benutzen; dasselbe wird im Vacuum bei 140° getrocknet, mit der zehnfachen Menge Chloroform übergossen und unter Abkühlen ein trockener Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, wobei man den Apparat so einrichtet, dass die Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen wird. Die chlorhaltige Flüssigkeit bleibt mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einige Tage stehen und wird, wenn in dieser Zeit der Geruch nach Chlor verschwunden ist, nochmals mit Chlor behandelt. Hierbei geht nur das Phloroglucin in Lösung, die Verunreinigungen (13 pCt. und mehr der trocknen Substanz), welche Chlor aufnehmen, bleiben ungelöst und können durch Filtriren leicht entfernt werden.

Die chlorhaltige Flüssigkeit wird zunächst, um die grösste Menge des Chloroforms zu entfernen, im Wasserbade der Destillation unterworfen und wenn nichts mehr übergeht, der Rückstand aus dem Oelbade im luftverdünnten Raume (18—20 mm Druck) überdestillirt; die ersten Antheile des Destillates enthalten noch Chloroform und werden getrennt aufgefangen, bei 140—145° wechselt man die Vorlage und destillirt bis zu Ende, im Rückstande bleibt eine geringe Menge dunkelbraunen Oels.

Die Ausbeute ist eine gute, sie beträgt 80—90 pCt. der berechneten. Das so dargestellte Hexachlortriketon bildet eine harte, farblose, aus langen flachen Spiessen und breiten Blättern bestehende strahlige krystallinische Masse von eigenthümlich stechendem Geruch. Es schmilzt bei 48° und kocht unter 18—20 mm Druck bei 150—151°; unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 268—269°; in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich.

Die Analyse ergab:

- I. 0.3259 g gaben 0.2604 g Kohlensäure und 0.0068 g Wasser.  
 II. 0.126 g lieferten 0.3429 g Chlorsilber.

	Ber. für C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	21.62	21.79 pCt.
H	0.00	0.23 »
Cl	63.96	63.74 »

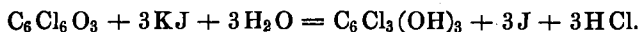
Von Zinnchlorür wird das Hexachlortriketon in essigsaurer Lösung glatt zu Trichlorphloroglucin, C<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, reducirt; wir haben letzteres genau mit dem direct dargestellten verglichen und ausserdem

noch die Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in rautenförmigen, gestreiften Blättern, welche bei 167—168° schmelzen.

0.1590 g lieferten 0.1918 g Chlorsilber.

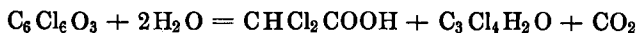
Ber. für $C_6Cl_3(OAc)_3$	Gefunden
Cl 29.96	29.84 pCt.

Aus Jodkalium macht das Triketon Jod frei, indem ebenfalls Trichlorphloroglucin entsteht, entsprechend der Gleichung:



*Verhalten gegen Wasser.* Wie schon im allgemeinen Theil erwähnt worden ist, wird das Hexachlortriketon durch Wasser leicht zersetzt; schon beim Liegen an feuchter Luft tritt diese Zersetzung langsam ein; sie verläuft rasch, wenn die Chlorverbindung mit Wasser übergossen wird; es findet dann Entwicklung von Kohlensäure statt, während die Verbindung allmählich in Lösung geht. Diese Lösung enthält Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton, andere Verbindungen haben wir nicht auffinden können. Zur Trennung der Zersetzungsproducte sättigt man die saure Flüssigkeit mit kohlenurem Kalk und zieht dann mit Aether aus, worin sich das Tetrachloraceton als Hydrat auflöst und beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt. Die Lösung des dichloressigsäuren Kalks wird zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Eine Erklärung für diese Umsetzung haben wir schon oben gegeben, sieht man von den dort hervorgehobenen Zwischenproducten ab, so kann man, da Nebenreactionen ausgeschlossen erscheinen, die Zersetzung durch die Gleichung:



ausdrücken.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch erhielten wir aus 5.2 g des Hexachlortriketons bei der Zersetzung mit Wasser 342 ccm Kohlensäure (berechnet auf 0° und 760 mm Druck), 3.5129 g lufttrockenes Tetrachloracetonhydrat (4 Moleküle Wasser enthaltend) und 2.008 g bei 140° getrockneten dichloressigsäuren Kalk; anstatt 100 Theile also 97.7 Theile Kohlensäure, 87 Theile Tetrachloracetonhydrat und 86 Theile dichloressigsäuren Kalk.

Der dichloressigsäure Kalk aus Alkohol umkrystallisirt und bei 140° getrocknet, ergab 13.40 pCt. Calcium, während sich 13.51 pCt. berechnen.

Da Verluste bei solchen Versuchen unvermeidlich sind, so kann das Resultat als genügender Beweis für die Richtigkeit obiger Gleichung angesehen werden.



*Verhalten gegen Alkohol.* Dasselbe wurde hauptsächlich untersucht, um den Verlauf der Einwirkung von Wasser festzustellen, wobei wir voraussetzten, dass Alkohol auf das Ketochlorid in derselben Weise einwirken werde wie Wasser, nur dass an Stelle der Säure ein Aether sich bilde, wie dieses von Küster und Zincke bei dem Hexachlordiketo-R-penten bereits beobachtet worden ist. Wir hofften den Aether  $\text{CHCl}_2\text{—CO—CCl}_2\text{—CO—CCl}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$  zu erhalten, haben die Bildung desselben aber bis jetzt nicht nachweisen können; was wir unter Händen haben, scheinen Umsetzungsproducte desselben zu sein.

Die Einwirkung von Alkohol verläuft, wenn gut gekühlt wird, ohne Entwicklung von Kohlensäure, stets aber entstehen kleine Mengen von Tetrachloraceton und Dichloressigsäureäther, das Hauptproduct ist eine wasserhelle, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 19—20 mm Druck bei 133—134° siedet; unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt sie bei 239°, doch tritt hierbei eine geringe Zersetzung ein.

Das Tetrachloraceton und der Dichloressigsäureäther finden sich im Vorlauf, wenn die alkoholische Lösung des Hexachlororketons direct destillirt wird; schüttelt man vorher mit Wasser, so geht die erstere Verbindung in Lösung und die Verarbeitung ist leichter.

Der erhaltene Dichloressigäther kochte bei 749.5 mm Druck, bei 154—155° und zeigte alle Eigenschaften, welche für diese Verbindung angegeben werden.

0.1476 g lieferten 0.2711 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	Gefunden
Cl 45.24	45.47 pCt.

Der oben erwähnte im Vacuum bei 133—134° siedende Aether ergab:

30.33 pCt. C, 3.37 pCt. H und 45.42 pCt. Cl,

als er zweimal bei gewöhnlichem Druck destillirt worden war, war die Zusammensetzung

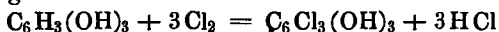
29.92 pCt. C, 3.21 pCt. H und 46.15 pCt. Cl.

Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird der Aether leicht verseift, als einziges Verseifungsproduct erhielten wir Dichloressigsäure. Von der Aufstellung einer Formel müssen wir noch absehen, zumal auch die Moleculargröße nicht hat festgestellt werden können. Aus den Analysen ergibt sich nur soviel, dass die Verbindung zwei Alkoholreste enthalten muss.

Wir kommen später auf diese Verbindung zurück und erwähnen die Versuche nur hier, weil sie doch wohl zeigen, dass die Zersetzung des Hexachlortriketons nicht unter Bildung von Dichlormalonsäure verläuft.

Trichlorphloroglucin,  $C_6Cl_3(OH)_3$ .

Da die Einwirkung des Chlors auf das Phloroglucin entsprechend der Gleichung



weder in essigsaurer noch in Chloroformlösung verläuft, sondern stets Hexachlortriketon entsteht, so führt man zur Darstellung des Trichlorphloroglucins am besten das Phloroglucin durch überschüssiges Chlor in das erstere über und reducirt dann mit Zinnchlorür. Eine Reindarstellung des Hexatrichlorketons<sup>1)</sup> ist nicht nöthig, man destillirt im luftverdünnten Raum im Wasserbade das Chloroform ab, vermischt den Rückstand mit Essigsäure und setzt Zinnchlorür im Ueberschuss zu. Das Ganze erstarrt unter starker Erwärmung nach kurzer Zeit zu einem Brei von Trichlorphloroglucin; durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure wird es gereinigt und bildet dann dicke weisse Nadeln, welche bei 134° schmelzen und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Im wasserfreien Zustand schmilzt es bei 108—109°.

Acetylverbindung,  $C_6Cl_3(OC_2H_5O)_3$ .

Acetylchlorid wirkt auf das wasserhaltige Trichlorphloroglucin heftig ein; man muss des Wassergehaltes wegen einen grösseren Ueberschuss anwenden und führt die Reaction bei 100° zu Ende. Aus verdünnter heisser Essigsäure krystallisirt die Acetylverbindung in rautenförmigen, farblosen, gestreiften Blättchen, welche bei 167—168° schmelzen.

0.1594 g lieferten 0.1928 g Chlorsilber.

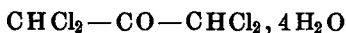
	Berechnet	Gefunden
Cl	29.92	29.96 pCt.

## Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin in wässriger Lösung.

Wir haben zu diesem Versuch reines, mit Hülfe der Carbonsäure gereinigtes Phloroglucin angewendet und dasselbe in verdünnter Lösung, (1:100) also ganz wie Hlasiwetz und Habermann, mit Chlor behandelt. Während des Einleitens wurde abgekühlt; nach einiger Zeit schieden sich kleine Kryställchen aus, welche an ihren Eigenschaften leicht als Trichlorphloroglucin erkannt werden konnten, bei weiterem Einleiten gingen dieselben wieder in Lösung,

<sup>1)</sup> Auch in essigsaurer Lösung lässt sich arbeiten, doch gehen hierbei die Verunreinigungen des Phloroglucins mit in Lösung, was bei der Reinigung zu beachten ist.

doch machte sich Gasentwicklung bemerkbar. Die schwach gelbliche Flüssigkeit wurde durch Stehenlassen von Chlor befreit und dann in der Kälte mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, filtrirt und wiederholt mit Aether ausgezogen. Es hinterblieb eine weisse, krystallinische Substanz, welche sich im Exiccator nach einiger Zeit verflüssigte, auf Zusatz von Wasser aber wieder fest wurde; ohne Schwierigkeiten konnten wir in derselben auf Grund der Eigenschaften das Hydrat des symmetrischen Tetrachloracetons:



erkennen, welches bereits von Levy und Jedlicka beschrieben worden war.

I. 0.3211 g lieferten 0.1608 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.

II. 0.1558 g lieferten 0.3313 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}, 4 \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
C	13.43	13.66	— pCt.
H	3.73	3.96	— »
Cl	52.98	—	52.60 »

Die ausgeschüttelte wässrige, etwas gefärbte Lösung wurde mit Thierkohle digerirt, filtrirt und in gelinder Wärme eingedampft, es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher sich leicht aus heissem Alkohol umkrystallisiren liess. Es wurden feine, weisse, glänzende Nadeln erhalten, welche sich als dichloressigsaurer Kalk herausstellten.

0.3521 g gaben mit Schwefelsäure vorsichtig geglüht 0.1599 g  $\text{CaSO}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Ca	13.51	13.36 pCt.

Quantitativ haben wir diesen Versuch nicht verfolgt, die Menge des erhaltenen Tetrachloracetonydrats (mehr als das angewandte Phloroglucin) spricht aber dafür, dass, wie wir schon oben auseinander gesetzt haben, das Phloroglucin unter diesen Umständen in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerfällt.

Dass Hlasiwetz und Habermann die Bildung des Tetrachloracetons ganz übersehen haben, rührt wesentlich von der von ihnen befolgten Methode her; beim Sättigen der mit Chlor behandelten Flüssigkeit mit Silberoxyd hat dieses jedenfalls auf das Tetrachloraceton eingewirkt und möglicherweise einen Theil desselben zu Dichloressigsäure oxydirt.