

290. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber symmetrisches Tetrachloraceton.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das symmetrische Tetrachloraceton, $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CHCl}_2$, entsteht, wie wir in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt haben, sehr leicht aus dem Phloroglucin; es ist zuerst und zwar vor Aufindung jener Bildungsweise, von Levy und Jedlicka¹⁾ beschrieben worden, welche es durch Einwirkung von chloresaurem Kali und Salzsäure auf Chloranilsäure in anscheinend sehr schlechter Ausbeute gewonnen haben, so dass die Darstellung desselben aus Phloroglucin bei weitem vorzuziehen ist.

Will man auf die Abscheidung der gleichzeitig entstehenden Dichloressigsäure nicht Verzicht leisten, so lässt man die Einwirkung von Chlor in wässriger Lösung vor sich gehen, anderenfalls ist Essigsäure als Lösungsmittel vorzuziehen; man vertheilt das käufliche, wasserhaltige Phloroglucin in 10 Theile Eisessig und leitet Chlor ein, bis dasselbe stark vorwaltet und beim Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet, lässt dann das Chlor und einen Theil der Essigsäure abziehen, verdünnt mit Wasser, um etwa noch vorhandenes Hexachlortriketo-R-hexylen²⁾ zu zersetzen und zieht dann mit Aether aus. Der Aether, welcher viel Essigsäure enthält, wird abdestillirt, der Rückstand nach dem Verdünnen durch Kreide neutralisirt, filtrirt und dann nochmals ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt jetzt Tetrachloracetonhydrat, welches wenn nöthig durch Destillation im Vacuum leicht gereinigt werden kann; es tritt hierbei Dissociation ein, doch vereinigen sich in der Vorlage Wasser und Tetrachloraceton wieder zu dem Hydrat. Die Ausbeute ist eine gute, sie erreicht, wenn man die unvermeidlichen Verluste in Anrechnung bringt, nahezu die berechnete.

Was die Eigenschaften des Tetrachloracetons und seines Hydrates angeht, so haben wir den Angaben von Levy und Jedlicka kaum etwas hinzuzufügen. Der Schmelzpunkt des Hydrats wurde bei 48—49° gefunden; beim Aufbewahren an der Luft bleibt dasselbe unverändert, beim Erhitzen spaltet es sich in Wasser und das gechlorte Aceton, ebenso beim Aufbewahren über Schwefelsäure, es bleibt zuletzt das reine Tetrachloraceton zurück; Beobachtungen, welche von den genannten Chemikern bereits gemacht worden sind.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 319. Ann. Chem. Pharm. 249, 81.

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

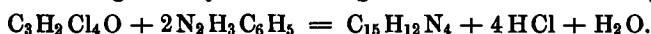
Sehr charakteristisch für das Tetrachloraceton ist die Hydrazinverbindung, welche am leichtesten in essigsaurer Lösung entsteht; man löst das Aceton in Essigsäure auf und fügt unter Abkühlen etwa die dreifache Menge von Phenylhydrazin ebenfalls in Essigsäure gelöst hinzu, das Ganze bleibt einige Zeit stehen und wird dann noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich in verdünnte Salzsäure gegossen. Man erhält einen gelben Körper, welcher aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure in schönen, glänzenden, gelben Blättern oder langen, flachen Nadeln krystallisirt; dieselben schmelzen bei 126° und sind chlor- und sauerstofffrei; die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{12}N_4$.

I. 0.2146 g lieferten 0.5717 g Kohlensäure und 0.0984 g Wasser.

II. 0.2337 g lieferten 35.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$	Gefunden
C	72.58	72.65 pCt.
H	4.84	5.09 »
N	22.57	22.75 »

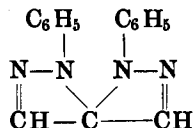
Die Bildung des Hydrazids erfolgt also nach der Gleichung:



Die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ ist schon auf einem anderen allerdings sehr analogen Wege von v. Pechmann und Wehsarg¹⁾ dargestellt worden, nämlich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrosoaceton, $CH.NOH-CO-CH.NOH$, welches dem symmetrischen Tetrachloraceton vollständig entspricht. Pechmann und Wehsarg geben den Schmelzpunkt zu 122° an, bei einem aus Dinitrosoaceton dargestellten Präparat finden wir aber ebenfalls 126° , so dass die Identität beider Verbindungen sicher feststeht.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung haben Pechmann und Wehsarg keine Versuche angestellt, äussern auch keine Vermuthung über dieselbe.

Geht die Reaction in der einfachsten Weise vor sich, treten die 4 Chloratome des Acetonderivats mit 4 Wasserstoffatomen der beiden Phenylhydrazinmoleküle als Chlorwasserstoff aus und findet dann Abspaltung von Wasser statt, so kommt man zu der Formel:



Nach einer kurzen Notiz von Bourcart im letzten Heft dieser Berichte nehmen Levy und Witte, welche über das symmetrische

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2993.

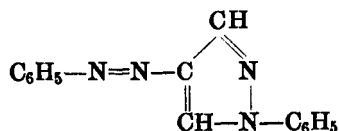
Tetrachloraceton arbeiten, diese Formel auch thatsächlich an; ob es ihnen aber gelungen ist, dieselbe zu beweisen, theilt Bourcart nicht mit und seine eigenen, mit einem analogen Ketonderivat ausgeführten Versuche beschränken sich vorläufig auf die Darstellung der Hydrazinverbindung.

Nach unserer Meinung liegen die Verhältnisse hier nicht so einfach; bildet sich z. B. thatsächlich zuerst eine Verbindung von der Formel $\text{CO} < \begin{matrix} \text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, so wird sich dieselbe doch wohl

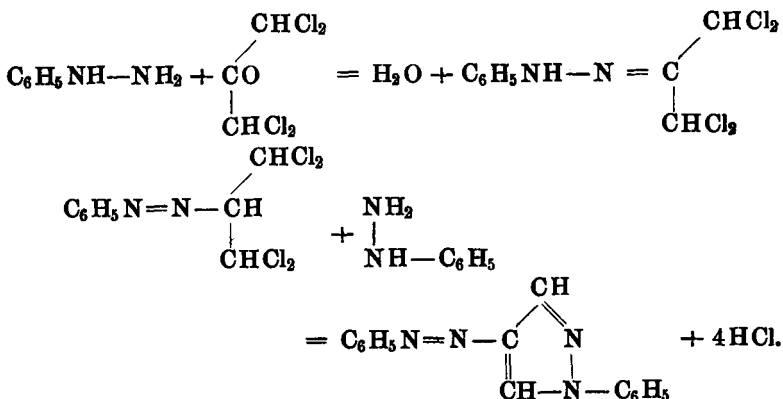
in die isomere Azoverbindung $\text{CO} < \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ umlagern und erst diese ein Molekül Wasser abspalten, man erhielte dann eine

Verbindung $\text{C} \begin{matrix} // \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Sehr nahe liegt auch die Annahme, dass es sich hier um Bildung eines Pyrazolderivates handelt, ein solches kann ja aus Ketonderivaten verhältnissmässig leicht entstehen; man würde dann der Verbindung die Formel



geben müssen und ihre Bildung durch die nachstehenden Gleichungen ausdrücken können:



Wie wir meinen, liegt also in der Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4$ eine complicirtere Azoverbindung vor und haben wir deshalb zunächst Reductionsversuche angestellt, wir hofften auf eine glatte Spaltung in eine Amidoverbindung und Anilin, resp. auf die Bildung einer

Hydrazoverbindung, welche sich dann weiter in ein Benzidin umlagern konnte.

Mit Zinnchlorür lässt sich in der That die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ leicht reduciren, man erhält auch bemerkbare Mengen von Anilin, aber der grösste Theil der angewandten Substanz erleidet keine Spaltung, sondern addirt einfach ein Molekül Wasserstoff, wobei aber nicht ein, sondern zwei verschiedene Verbindungen von gleicher Zusammensetzung entstehen.

Die einfachste und nächstliegende Erklärung, dass es sich hier um Hydrazo- und Benzidinverbindung handle, möchten wir aber nicht ohne weiteres geben; es ist uns noch nicht gelungen, aus einer derselben, obgleich beide sehr leicht oxydirt werden, die Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ zu regeneriren oder die eine in die andere überzuführen, was doch möglich sein müsste, wenn derartige Beziehungen hier obwalten. Beide Verbindungen sind übrigens basischer Natur, was auch nicht für das Vorliegen einer Hydrazoverbindung spricht.

Was die Reduction selbst angeht, so lässt man dieselbe am besten bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme vor sich gehen, beim Erkalten scheidet sich ein salzsaures Salz (Zinn-doppelsalz?) der einen Verbindung fast vollständig aus; nach dem Abfiltriren löst es sich leicht in Wasser auf, fällt aber sofort in weissen, silberglänzenden Blättchen wieder aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen lassen.

Die Analysen dieses Salzes führen zu der Formel: $C_{15}H_{14}N_4HCl$.

- I. 0.1594 g lieferten 0.3693 g Kohlensäure und 0.0783 g Wasser.
 II. 0.2002 g lieferten 34.4 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm Druck.
 III. 0.1684 g lieferten 0.0834 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4HCl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62.82	63.18	—	—
H	5.23	5.45	—	—
N	19.55	—	19.35	—
Cl	12.39	—	—	12.25
				pCt.

Das schwefelsaure Salz ist viel schwerer löslich als das salzsaure, es fällt aus der wässerigen Lösung desselben in dünnen, hellen Metallglanz zeigenden Blättchen aus, welche grosse Aehnlichkeit mit Benzidinsulfat besitzen.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $(C_{15}H_{14}N_4)_2H_2SO_4$.
 0.2056 g lieferten 0.0821 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	16.55	16.79 pCt.

Die freie Base $C_{15}H_{14}N_4$ aus dem salzsauren Salz durch kohlen-saures Natron abgeschieden, ist farblos, verändert sich aber leicht und nimmt einen dunkelgrünen Metallglanz an. Aus Ligroin kry-

stallisirt sie in feinen fächerartigen Blättchen, welche bei 75—77° schmelzen.

Um die zweite basische Verbindung zu gewinnen, wird das Filtrat der ersten Ausscheidung durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und dann eingedampft, es hinterbleibt ein hellgelber Syrup, welcher das entstandene Anilin enthält. Man löst in Wasser, fällt vorsichtig mit kohlensaurem Natron aus und krystallisirt die ausgeschiedene Base aus Alkohol um. Sie bildet farblose, rhombische Blättchen, welche leicht einen Stich ins Röthliche annehmen und bei 192—193° schmelzen.

Die Analyse führt zu der Formel: $C_{15}H_{14}N_4$.

I. 0.1803 g lieferten 0.4724 g Kohlensäure und 0.0958 g Wasser.

II. 0.2631 g lieferten 53.6 ccm Stickstoff bei 18° und 738.5 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	72.00	71.46	—	
H	5.6	5.9	—	»
N	22.4	—	22.85	»

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz der Base sind leicht löslich. Platinchlorid giebt kein Doppelsalz, sondern wirkt oxydirend.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung der Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ vor, falls die Constitution derselben nicht durch die Versuche von Levy und Witte bereits aufgeklärt worden ist.

Das Verhältniss der beiden Reductionsproducte hoffen wir, sobald uns genügend Material zu Gebote steht, leicht klar stellen zu können.

291. E. Erlenmeyer jun.: Ueber das Verhalten von Ammoniak und organischen Basen gegen phenoxyacrylsaures Natron.

(Eingegangen am 12. Juni.)

In meiner Mittheilung¹⁾: Zur Kenntniss der Phenyl- α - und Phenyl- $\alpha\beta$ -oxypropionsäure habe ich gezeigt, dass sich die letztere Säure dem Chlorwasserstoff gegenüber analog verhält wie die Glycidsäure der Fettreihe. Ich habe nun gefunden, dass sich auch Ammoniak und Amine unter geeigneten Bedingungen an die Phenylglycidsäure addiren.

Zunächst habe ich Ammoniak, Piperidin und Anilin je in wässriger Flüssigkeit mit phenylglycidsaurem Natron zusammengebracht

¹⁾ Diese Berichte XX, 2466.