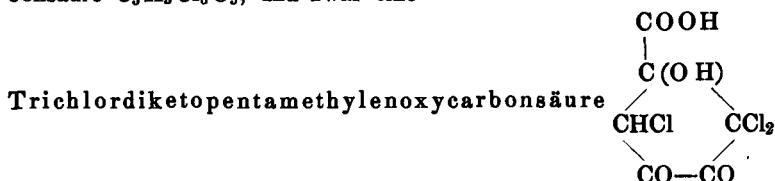


505. A. Hantzsch: Ueber die Spaltungsproducte der Chloranilsäure.

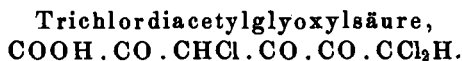
[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

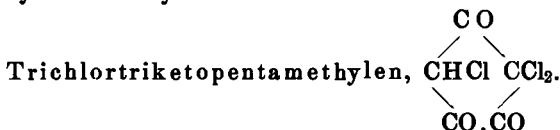
Das Molekül der Chloranilsäure ist bekanntlich, entsprechend seinem grösseren Reichthum an negativen Elementen, noch leichter durch Oxydation unter Sprengung des Kohlenstoffringes spaltbar, als dasjenige des Phenols. Das durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure gebildete primäre Umwandlungsproduct ist zufolge der ersten Mittheilung ¹⁾ ebenfalls eine vom Pentamethylen derivirende Oxycarbonsäure $C_5H_3Cl_3O_5$, und zwar eine



Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht aus derselben die ihr isomere, offene



Erstere bildet sich quantitativ aus gleichen Molekülen von chloresurem Kali und Natriumhypochlorid; nur muss, wie bereits damals bemerkt, die Anwesenheit von freiem Chlor vermieden worden; denn dasselbe oxydirt die Oxysäure sehr leicht zu



Allein, wie ebenfalls bereits bei Beginn dieser Untersuchung wahrgenommen und nur vorläufig damals nicht weiter verfolgt wurde, auch ein Ueberschuss von unterchlorigsurem Salz wirkte bisweilen ungünstig; es entstand alsdann eine von der ursprünglichen verschiedene Säure, also jedenfalls ein weiteres Oxydationsproduct derselben, welches sich durch sein sehr charakteristisches Ammonsalz am leichtesten nachweisen liess. Ueber die Natur dieses Körpers, sowie überhaupt über das Verhalten der beiden isomeren Säuren $C_6H_3Cl_3O_5$ gegen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2421.

Hypochlorit und gegen Reductionsmittel soll in dieser zweiten Mittheilung berichtet werden.

I. Einwirkung überschüssigen Hypochlorits auf Chloranilsäure resp. auf Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.

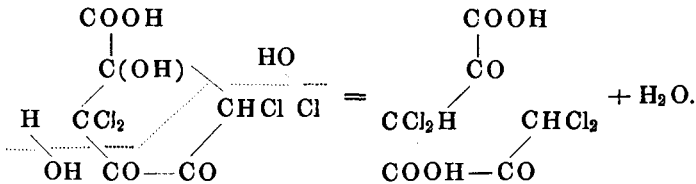
Bei Feststellung der Bedingungen, unter welchen die neue Säure entsteht, wurde zunächst gefunden, dass sich dieselbe sowohl aus 1 Molekül Chloranilsäure und 2 Moleküle Natriumhypochlorit als auch aus 1 Molekül Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure und 1 Molekül Hypochlorit bildet; in beiden Fällen jedoch nur in neutraler Lösung und im Gegensatze zur ursprünglichen Säure nicht augenblicklich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen. Wenn man z. B. unmittelbar nach dem Zusatze des Hypochlorits Natriumbisulfit zugeibt und ansäuert, so enthält der ätherische Extract nur Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure; unterlässt man den Zusatz des schwefligsauren Salzes, so wird natürlich beim Versetzen mit Salzsäure Chlor frei und infolge dessen erhält man im Aetherextract das durch Oxydation der Säure gebildete Trichlortriketopentamethylen. Lässt man dagegen die Flüssigkeit über Nacht stehen, so ist sämtliches unterchlorigsaures Salz verschwunden, und die neue Säure quantitativ entstanden.

Zur bequemen Darstellung derselben kann man übrigens auch mit unbekanntem Mengen der Ausgangsmaterialien folgendermaassen arbeiten: Eine beliebige Menge reinen chloranilsauren Kaliums wird in warmem Wasser gelöst, und nach dem Erkalten aus einer Bürette chlorfreies, aus Chlorkalk und Soda bereitetes Natriumhypochlorit bis zur Entfärbung zuzufliessen gelassen. Alsdann setzt man noch ein gleiches Volum derselben Hypochloritlösung zu; ja, da die neue Säure gegen Chlor und Unterchlorigsäure weit weniger empfindlich ist, als die ursprüngliche, empfiehlt es sich sogar, um den Process sicher zu vollenden, einen kleinen Ueberschuss der Salzlösung anzuwenden. Auch dann lässt sich, wenn nur reines chloranilsaures Salz angewandt worden war, Oxalsäure nicht einmal in Spuren nachweisen. Nach 24 Stunden säuert man mit concentrirter Salzsäure an, schüttelt mindestens vier Mal mit Aether aus und destillirt ab. Alsdann erstarrt der Rückstand meist freiwillig zu einer weissen, undeutlich krystallinischen Masse, welche, am Thonteller abgepresst, bereits nahezu reine Säure darstellt. Nur für die Analyse wurde sie noch durch ihr gut krystallisirendes Ammonsalz gereinigt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_2Cl_2O_3$ oder $C_6H_4Cl_4O_6$; sie könnte, letztere Auffassung als richtig vorausgesetzt, aus der ursprünglichen Säure $C_6H_3Cl_3O_3$ durch Anlagerung von 1 Mol. $HOCl$ abgeleitet werden.

Berechnet		Gefunden	
für $C_3H_2Cl_2O_3$ resp. $C_6H_4Cl_4O_6$			
C	22.9	22.8	— pCt.
H	1.3	1.4	— „
Cl	45.2	—	44.8 „

Diese Säure bildet schöne, weisse Nadelchen, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether ein wenig schwieriger löslich und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 216° . Sie besitzt stark saure Eigenschaften. In der Regel krystallisirt sie mit 2 Mol. Wasser; über Schwefelsäure wird sie langsam wasserfrei. Ber. für $2H_2O$ 10.3 pCt., gef. 10.3 pCt.

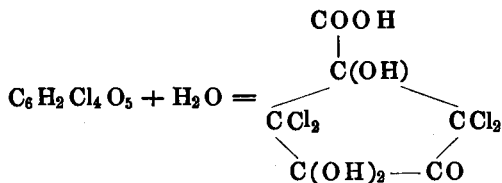
Bezüglich der Constitution dieser Säure waren drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Wäre die erstere, einfachste Formel $C_3H_2Cl_2O_3$ die richtige, so konnte sie nur als Dichlorbrenztraubensäure, $CCl_2H.CO.CO$, gedeutet werden; dieselbe liesse sich aus der Trichlor-diketopentamethylenoxycarbonsäure durch Chlorirung und nachherige Spaltung des Moleküles vermittelst Wasser ableiten wie folgt:



Allein eine derartige Annahme war aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. Erstens widersprach eine Spaltung der ursprünglichen Säure durch Oxydation im Sinne der obigen Formulirung vollständig dem Verhalten aller analog constituirten Säuren unter ähnlichen Bedingungen; dieselben liefern vielmehr Kohlensäure, Oxalsäure und ein Halogenaceton. Aber auch die Eigenschaften der neuen Säure sind nicht solche, wie sie der Dichlorbrenztraubensäure zukommen müssten. Denn obwohl dieselbe bisher noch nicht bekannt ist, so kennt man doch die direct darstellbare Dibrombrenztraubensäure, welche bereits unter 100° schmilzt und ein schwer lösliches Phenylhydrazon bildet. Dem gegenüber schmilzt die vorliegende Säure erst über 200° und liefert trotz aller Bemühungen mit Phenylhydrazin keine Fällung. Entscheidend gegen diese erste Möglichkeit ist aber endlich der Umstand, dass die wirkliche Dichlorbrenztraubensäure unten beschrieben werden wird und, wie zu erwarten, ganz andere Eigenschaften besitzt.

Die vorliegende Säure entspricht also jedenfalls der Formel $C_6H_4Cl_4O_6$, und könnte nunmehr, da sie aus der Trichloroxysäure im Sinne der Gleichung $C_6H_3Cl_3O_5 + HOCl = C_6H_4Cl_4O_6$ entsteht, am

einfachsten gedeutet werden als Hydrat der Tetrachlordiketo-
pentamethylenoxycarbonsäure,



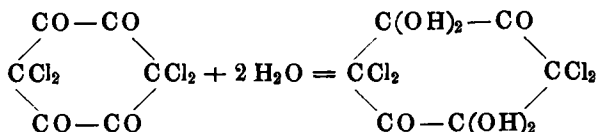
Für diese zweite Auffassung sprachen mehrere Eigenschaften der neuen Säure; abgesehen von ihrer äusseren Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Trichlorsäure verhält sie sich auch ähnlich wie diese gegen Alkali. Concentrirte Natronlauge spaltet selbst beim Erwärmen kein Chloroform ab, sondern erzeugt nur, und zwar langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, eine reichliche Abscheidung von Natriumoxalat, während die Lösung viel Kochsalz enthält, bewirkt also vollständige Zerstörung. Auch die Indifferenz der neuen Säure gegen Phenylhydrazin spricht insofern indirect für die obige Formel, als auch die Trichlorsäure trotz ihrer beiden Ketoncarbonyle kein Hydraton erzeugt.

Allein in manchen anderen Punkten weicht die neue Säure von der ursprünglichen viel mehr ab, als man von einem Tetrachlorderivat gegenüber einem Trichlorderivat von analoger Constitution erwarten sollte. Mit Orthotoluyldiamin liefert die erstere selbst in concentrirtesten Lösungen kein Azin, und während die Trichloroxysäure sich sehr leicht zum Trichlortriketon oxydirt, ist die neue Säure gegen Oxydationsmittel sehr beständig und vor allem nicht in Tetrachlortriketopentamethylen zu verwandeln. Sie wird ferner von Bromwasser selbst beim Kochen gar nicht, von Kaliumchlorat und Salzsäure nur sehr schwierig angegriffen, und lässt sich sogar aus heisser concentrirter Salpetersäure unverändert umkrystallisiren. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Tetrachlorsäure sehr widerstandsfähig; sie löst sich in derselben selbst bei starkem Erhitzen kaum auf und wird keinesfalls, wie man dies nach Analogie der Trichlorsäure erwarten sollte, in die isomere offene Tetrachlordiacetylglyoxylsäure gespalten.

Wegen dieses abweichenden Verhaltens musste noch eine dritte Constitutionsformel wenigstens als möglich erachtet werden. Es konnten bei der Einwirkung der Unterchlorigsäure auf das Spaltungsproduct der Chloranilsäure ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei der Einwirkung des Broms auf das Spaltungsproduct des Phenols; d. i. es konnte die Oxycarbonsäure des Pentamethylens in ein Hexamethylenderivat übergegangen sein¹⁾. So würde das Dihydrat der

¹⁾ Vergl. die vorige Mittheilung.

Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $C_6H_2Cl_4O_5 + H_2O$, sich umwandeln können in ein isomeres Tetrahydrat des Tetrachlortetraketoexamethylens, $C_6Cl_4O_4 + 2H_2O$:



Diese Säure wäre alsdann ganz analog dem Producte, welches ich zuerst aus Bromanilsäure und Brom erhielt und als Bromadditionsproduct $C_6H_2Br_2O_4$, Br_2 auffasste¹⁾, bis ihm Nef die zweifellos richtige Formel eines Tetrabromtetraketoexamethylens, $C_6Br_4O_4$, zuertheilte²⁾. Allein eine derartige Auffassung der vorliegenden Säure wird gerade durch ihren Vergleich mit diesem Bromderivate unwahrscheinlich. Letzteres ist selbst gegen verdünntestes Alkali in der Kälte überaus empfindlich und wird nach meinen Versuchen sofort in Tribromtriketopentamethylen verwandelt³⁾; erstere wird erst durch concentrirtes Alkali langsam, dann aber vollständig zerstört. Letzteres verliert freiwillig Brom und bildet Bromanilsäure zurück, erstere kann weder freiwillig, noch durch Reduction in Chloranilsäure zurückverwandelt werden, sondern liefert hierbei einen neuen, unten zu besprechenden Körper.

Immerhin kennt man aber auch Beispiele dafür, dass Chlor- und Bromderivate sich verschieden verhalten, und so ist denn auch hier bestimmend gewesen derselbe Versuch für die Constitution, der das Product der Einwirkung des Broms auf Trichlor-*B*-pentendioxycarbonsäure der Hexamethylenreihe zugewiesen hat, d. i. der Vergleich der ursprünglichen Säure und der secundär gebildeten hinsichtlich ihrer

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2439.

²⁾ Americ. Chem. Journ. II, 17.

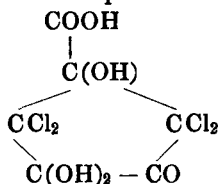
³⁾ Gerade diese Reaction lässt sich mit der Nef'schen Formel sehr gut empirisch formuliren: $C_6Br_4O_4 + H_2O = C_5HBr_3O_3 + HBr + CO_2$, während meine ältere Formel $C_6Br_4O_4H_2$ über den Verbleib des angeblich vorhandenen Wasserstoffs keine Auskunft ertheilen konnte. Bei dieser Gelegenheit sei nur noch bemerkt, dass aber auch eine von Hrn. Nef erhaltene Substanz zwei Wasserstoffatome weniger enthalten dürfte, als dieser ihr zuschreibt. Das aus Hydrochinoutetracarbonsäureäther, $C_6(OH)_2(COOR)_4$, durch Erhitzen mit Phenylhydrazin entstehende Dipyrazolon leitet Nef von der »Pseudoform«, $C_6O_2(COOR)_4, H_2$, des unveränderten Esters ab. Nachdem aber Hr. Böniger in meinem Laboratorium beobachtet hat, dass der Tetraoxyterephthalsäureäther, $C_6(OH)_4(COOR)_2$, mit Phenylhydrazin unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome das Derivat des Dioxychinondicarbonsäureäthers liefert, wird wohl auch das Nef'sche Product 2 Wasserstoffatome weniger enthalten, d. i. vom Chinontetracarbonsäureäther abzuleiten sein.

Affinitäten; Messungen, welche Hr. Ostwald durch Hrn. Bethmann in seinem Laboratorium freundlichst hat ausführen lassen.

Wie bereits durch die unten folgenden Analysen von Salzen festgestellt worden war, verhält sich das Tetrachlorderivat gleich der ursprünglichen Trichlorsäure als zweibasische Säure und lässt sich auch mit Barytwasser und Phenolphthalein scharf als Dicarbonsäure titrieren. Schon dies spricht insofern gegen die Natur der Säure $C_6H_4Cl_4O_6$ als ein Hexamethylderivat, als selbst die Nitranilsäure, die doch zu den stärksten zweibasischen Säuren gerechnet wird, die Abwesenheit von Carboxyl in ihrem Molekül dadurch zu erkennen giebt, dass sie bei dieser Titration keine scharfen Farbenübergänge erzeugt. In Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung des Hrn. Bethmann wurde auch bei Messung des elektrischen Leitvermögens von demselben gefunden, dass hier, im Gegensatze zum Bromirungsproducte der Säure aus Phenol, das halogenreichere Tetrachlorderivat viel besser leitet, als die ursprüngliche Säure. Es liegt also hier der normale Fall vor: das Chlor ist einfach substituierend eingetreten, und das Carboxyl ohne Aenderung der Atomgruppierung erhalten geblieben; dadurch ist die saure Natur erheblich verstärkt worden.

Die Säure $C_6H_4Cl_4O_6$ ist also trotz ihrer auffallenden Beständigkeit im Vergleich mit der ursprünglichen Trichlorsäure derselben analog constituirt, mithin das

Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



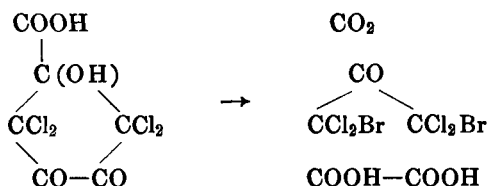
Die Salze derselben entsprechen, wie schon erwähnt, der Formel $C_6H_2Me_2Cl_4O_6$; das charakteristischste derselben ist das

Ammonsalz, $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$, wird durch vorsichtiges Sättigen der Säure mit alkoholischem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten an der Luft (nicht über Schwefelsäure) in grossen, stark glänzenden, kurzen Prismen erhalten; es reagirt neutral und schmilzt bei $147-148^\circ$ unter vollständiger Zersetzung. Das additionell geschriebene Wassermolekül lässt sich nicht beim Erhitzen austreiben; einmal wurde auch ein an der Luft verwitterndes wasserreicheres Salz erhalten.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$					
C	19.6	19.7	—	—	— pCt.
H	3.3	3.4	—	—	›
N	7.6	—	7.8	—	›
Cl	38.8	—	—	37.6	37.6 ›

Durch concentrirtes Barytwasser wird die Säure besonders leicht, wenn ersteres im Ueberschuss vorhanden ist und gelinde erwärmt wird, als ein gut krystallisirendes Barytsalz gefällt, welches in reinem Wasser ziemlich leicht, sehr leicht in Essigsäure löslich ist. Auch schwer löslich, aber amorph sind Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalz. Das Quecksilberoxydulsalz krystallisirt dagegen gut. Eisenchlorid erzeugt eine rothe Färbung.

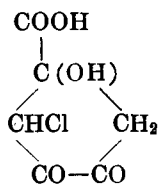
In gewisser Uebereinstimmung mit der oben festgestellten Formel der Säure steht auch ihr Verhalten gegen Brom und Wasser bei höherer Temperatur. Wenn auch so nicht das zuerst zu erwartende Tetrachlortriketopentamethylen erhalten werden konnte, so bildet sich doch, wohl indem dieses geschlossene Triketon bei der verhältnissmässig hohen Temperatur sogleich weiter gespalten wird, neben Oxalsäure Tetrachlordibromaceton,



Erhitzt man die Säure mit überschüssigem Brom und Wasser auf 130° — eher tritt keine Reaction ein — so hinterbleibt nach dem Vertreiben des Broms ein bald erstarrendes Oel; die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heisser concentrirter Salpetersäure bei 53° und zeigt alle Eigenschaften eines Perhalogenacetons, insbesondere die Spaltbarkeit durch Ammoniak in ein Trihalogenmethan und ein Perhalogenacetamid vom Schmp. 130°. Freilich ergaben die Halogenbestimmungen sowohl des Acetons als auch des Säureamids etwas abweichende Werthe, insbesondere zu hohen Brom- und zu niedrigen Chlorgehalt. Man muss daher wohl annehmen, dass bei der verhältnissmässig hohen Einwirkungstemperatur des Broms auf die Tetrachlorsäure zugleich das Chlor partiell durch das in grossem Ueberschusse vorhandene Brom verdrängt worden sei. Jedenfalls ist aber durch die Bildung eines Perhalogenacetons wenigstens nachgewiesen, dass sich auch diese Säure wie alle ähnlich constituirten Pentamethylen-derivate spalten lässt.

Die Reduction der Tri- und der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verläuft in beiden Fällen ganz gleichartig und führt zu Säuren, in welchen 2 Chloratome durch 2 Wasserstoffatome ersetzt sind. Sowohl die Trichlorsäure als auch die Tetrachlorsäure werden selbst durch die gelindesten Reducionsmittel überaus heftig angegriffen und, wenn man nicht sehr vorsichtig arbeitet, in schwierig fassbare Körper übergeführt. Am besten setzt man zur

ammoniakalischen Lösung langsam kleine Mengen Zinkstaub unter guter Kühlung so lange hinzu, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr erwärmt, filtrirt, säuert an und extrahirt mit Aether. Der so erhaltene Rückstand krystallisirt sehr schwierig; man fügt daher Ammoniak hinzu, lässt langsam bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren und isolirt aus dem durch Abpressen am Thonteller gereinigten Ammonsalz die nunmehr fast reine Säure durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether. So erhält man aus der Trichlordiketopentamethylenoxycarbon-säure, $C_6H_3Cl_3O_5$, indess nur in unbefriedigender Ausbeute Mono-chlordiketopentamethylenoxycarbon-säure, $C_6H_5ClO_5$,



Dieselbe scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein weisses Pulver, aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehend, ab, zeigt das gewöhnliche Verhalten dieser Säuren gegen Lösungsmittel und schmilzt bei 147° unter Zersetzung.

Ber. für $C_6H_5ClO_5$		Gefunden		
C	37.4	37.8	—	— pCt.
H	2.6	2.7	—	— »
Cl	18.4	—	18.4	18.4 »

Das Ammonsalz, $C_6H_3(NH_4)_2ClO_5$, die Dibasicität der Säure erweisend und, wie erwähnt, zur Reinigung derselben dienend, ist zwar leicht löslich in Wasser, krystallisirt aber ohne Schwierigkeit in kurzen, dicken Prismen. In feuchtem Zustande bräunt es sich leicht und wird am besten rein weiss erhalten, wenn es, mit wenig stark verdünntem Alkohol befeuchtet, auf Thonplatten getrocknet wird. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 140° , ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Ber. für $C_6H_5ClO_5 + 2NH_3$		Gefunden		
C	31.8	31.1	—	— pCt.
H	4.9	4.8	—	— »
N	12.4	—	12.2	— »
Cl	15.7	—	—	15.5 »

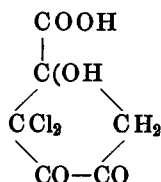
Von den Schwermetallsalzen erzeugen nur Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulnitrat in neutraler Lösung eine Fällung.

Die reducirte Säure verhält sich in jeder Beziehung der ihr oben beigelegten Constitutionsformel entsprechend; die concentrirte Lösung ihres Ammonsalzes scheidet beim Versetzen mit salzsaurem Orthotoluyldiamin, besonders bei gelindem Erwärmen, ein gelbliches Azin

aus, und giebt sogar, was die ursprüngliche Trichlorsäure auffallender Weise nicht thut, mit Phenylhydrazinacetat sofort ein erst öliges, indess langsam erstarrendes Hydrazon. Auch concentrirte Schwefelsäure scheint die typische Umwandlung zu einer isomeren offenen Säure hervorzurufen. Die zu erwartende Monochlordiacetylglyoxylsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, war indess nur als nicht krystallisirender Syrup zu erhalten, und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Brom wirkt ebenfalls in normaler Weise. Anfangs scheint es die Säure zu einem Triketon zu oxydiren; erwärmt man die Säure in wässriger Lösung gelinde mit überschüssigem Brom, so trübt sich die Flüssigkeit rasch und scheidet alsdann in reichlicher Menge gelbliche Nadeln ab; dieselben schmelzen bei $91-92^\circ$, erfahren durch Ammoniak die bekannte Spaltung in Trihalogenmethan und Trihalogenacetamid, und sind daher mit dem Chlorpentabromaceton, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$, identisch, welches zuerst aus der Dichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure auf dieselbe Weise erhalten wurde¹⁾. Da auch hier neben dem Aceton noch Kohlen- und Oxalsäure auftreten, so hat sich also die für alle analog entstandenen Pentamethylen-Oxycarbonsäuren als typisch erkannte Spaltung auch hier vollzogen.

Das Reductionsproduct der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$) ist eine Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$, wahrscheinlich von der Formel



Dieselbe entsteht auch auf analoge Weise, indess in noch geringerer Ausbeute, wurde ebenfalls mittelst ihres Ammonsalzes gereinigt, indess auch so nur als nicht erstarrender Syrup erhalten. Aus der Chlorbestimmung dieses Salzes vom Zersetzungspunkte 232° ersieht man, dass auch bei Reduction der Tetrachlorsäure zwei Chloratome durch 2 Wasserstoffatome ersetzt worden sind.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Cl 22.5	22.3 pCt.

Durch concentrirtes Natronhydrat liefert sie schon in der Kälte viel Oxalsäure, dagegen wird sie bei gleicher Temperatur durch Brom noch nicht in Dichlortetrabromaceton übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1255.

Nachdem bis hierher das ursprüngliche Spaltungsproduct der Chloranilsäure durch unterchlorige Säure, die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure auf ihr weiteres Verhalten gegen Hypochlorit studirt worden war, war es von Interesse, auch die der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure isomere offene Diketonsäure in derselben Hinsicht zu untersuchen.

II. Die Einwirkung des Hypochlorits auf Trichlordiacetyl-glyoxylsäure

ist der eben besprochenen insofern ähnlich, als bei Anwendung gleicher Moleküle die Trichlordiacetyl-glyoxylsäure, $C_6H_3Cl_3O_5 = COOH.CO.CHCl.CO.CO.CHCl_2$, in eine der oben behandelten Tetrachlorsäure isomere Säure, $C_6H_4Cl_4O_6$, und zwar ebenfalls unter denselben Bedingungen, d. i. nur allmählich und nur bei gewöhnlicher Temperatur, übergeht. Allein im Gegensatze zu dem gegen überschüssiges Hypochlorit nicht empfindlichen Pentamethylenderivat wird die isomere offene Säure hierbei sehr leicht zu einer Säure mit nur 3 Kohlenstoffatomen oxydirt.

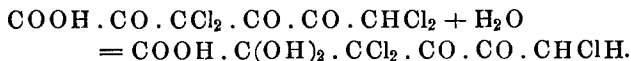
Man löst trockene Trichlordiacetyl-glyoxylsäure in Sodalösung, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, fügt die der abgewogenen Säure gleichmoleculare Menge chlorfreien Natriumhypochlorites hinzu, lässt 1 Tag lang stehen, säuert dann an, und extrahirt mit Aether. Alsdann gewinnt man eine gut krystallisirende, luftbeständige, aber in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Säure in Form weisser Nadelchen, welche bei $146 - 147^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zur Formel $C_6H_4Cl_4O_6$:

	Ber. für $C_6H_4Cl_4O_6$	Gefunden
C	22.9	23.1 pCt.
H	1.3	1.6 »
Cl	45.2	44.9 »

erwies also ihre Isomerie mit dem bei 216° schmelzenden Hydrate der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Sie ist das

Hydrat der Tetrachlordiacetyl-glyoxylsäure

und zwar, da sie mit Alkalien kein Chloroform abspaltet, nicht nach der Formel $COOH.CO.CHCl.CO.CO.CCl_3$, sondern folgendermaassen constituirt:



Die offene Tetrachlorsäure bildet auch, wie die Trichlordiacetyl-glyoxylsäure, mit Leichtigkeit ein Azin und sogar ein krystallisirendes Hydrazon; von der isomeren Oxysäure des Pentamethylens unterscheidet sie sich, wie bereits oben bemerkt, sehr wesentlich dadurch, dass sie

als offene Säure gegen überschüssiges Hypochlorit weit empfindlicher ist, als jene. Behandelt man Tetrachlordiacetylgyoxylsäure in neutraler Lösung nochmals mit 1 Mol. Natriumhypochlorit, oder, was natürlich bequemer ist, Trichlordiacetylgyoxylsäure von vornherein mit 2 Mol. Natriumhypochlorit genau auf die eben beschriebene Weise, so enthält der Aetherextract wieder eine andere, noch leichter erstarrende Säure. Dieselbe krystallisiert ebenfalls in Nadeln und ist sehr leicht löslich in Wasser, wird aber aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure fast vollständig in dünnen Nadeln ausgefällt, und kann auf diese Weise von der unveränderten Säure getrennt und sofort vom constanten Schmp. 78—79° erhalten werden.

Die Zusammensetzung der lufttrockenen Säure entsprach der empirischen Formel $C_6H_6Cl_4O_7$; hiernach könnte es scheinen, als ob das Molekül der ursprünglichen Säure $C_6H_4Cl_4O_6$ gar keine Veränderung durch Oxydation erfahren, sondern einfach 1 Mol. Wasser aufgenommen hätte. Allein, wie unten gezeigt werden wird, enthält die Säure nur noch drei Kohlenstoffatome, besitzt also die Formel $C_3H_2Cl_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, und ist nichts anderes als die bisher noch nicht bekannte

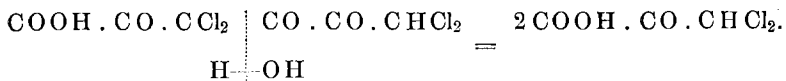
Dichlorbrenztraubensäure, $CCl_2H.CO.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$.

Ber. für $C_3H_2Cl_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C 21.7	22.0 — pCt.
H 1.7	1.6 — »
Cl 42.8	— 42.7 »

Entsprechend dieser Auffassung verliert die Säure über Schwefelsäure Wasser, indem sie hierbei anfangs zusammenbackt und dann erst wieder pulvrig wird. Der nach obiger Formel berechnete Wassergehalt beträgt 5.4 pCt.; gefunden wurden 5.9 pCt.

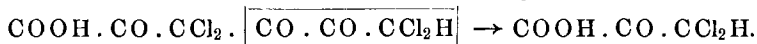
Phenylhydrazin erzeugt fast augenblicklich eine Fällung; das so gebildete Hydraxon ist chlorhaltig, also wohl normal zusammengesetzt, während aus der längst bekannten Dibrombrenztraubensäure nach Nastvogel bekanntlich ein halogenfreies Dihydraxon unter Austritt von 2 Mol. Bromwasserstoff erzeugt wird.

Die Dichlorbrenztraubensäure konnte aus der Tetrachlordiacetylgyoxylsäure auf zweierlei Weise entstanden sein: erstens durch wirkliche Oxydation, wie bereits angenommen worden ist; zweitens aber auch durch einfache Spaltung der Tetrachlordiacetylgyoxylsäure unter dem Einflusse des Wassers, resp. Alkalis.



Allein diese letztere, an sich gar nicht unwahrscheinliche Annahme hat die experimentelle Prüfung nicht bestanden. Tetrachlordiace-

tylgyoxylsäure wird durch überschüssige Sodalösung nicht verändert; beim Stehenlassen mit reiner Natronlauge lässt sich zwar bald, und zwar mit zunehmender Einwirkungsdauer immer mehr und mehr Chlormetall nachweisen, allein daneben ist immer noch ursprüngliche Säure vom Schmp. 146° und nie Dichlorbrenztraubensäure vom Schmp. 78° vorhanden. Letztere entsteht also doch nur durch das unterchlorigsaure Salz, indem die eine Hälfte des Moleküles der Tetrachlordiacetylgyoxylsäure zu nicht weiter ermittelten Producten oxydirt wird:



Wie bereits oben bemerkt, ist die Dichlorbrenztraubensäure noch nicht dargestellt worden, und es musste daher erst bewiesen werden, dass in diesem Oxydationsproduct wirklich die betreffende Säure vorlag. Dies hätte wohl am einfachsten durch Ueberführung in die längst bekannte, und ähnlich, d. i. durch Chlorirung von Gallussäure erhaltene Trichlorbrenztraubensäure, die sogenannte Iso-trichlorglycerinsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, geschehen können. Allein, alle Chlorirungsversuche waren erfolglos; bei gewöhnlicher Temperatur wirkte weder Chlor noch Sulfurylchlorid, und bei höherer Temperatur wurde die Säure vollständig verbrannt. Auch entstand die letztere nicht aus Brenztraubensäure und Chlor. Dagegen gelang der gesuchte Nachweis durch Anwendung des Broms. Dasselbe erzeugte, zwar noch nicht bei 100°, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit der wässrigen Säure auf 120° ein Bromderivat, welches zufolge seines Verhaltens nichts anderes sein konnte als

Dichlorbrombrenztraubensäure, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.

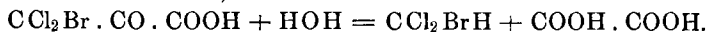
Dieselbe wird nach Vertreiben des Broms und Entfärben mit Schwefligsäure durch Aether extrahirt, und so, freilich nur in schlechter Ausbeute, in Form schöner, glänzender Spiesse erhalten, welche aus Wasser umkrystallisirt werden. Alsdann enthält die Säure 3 Moleküle Wasser, welche langsam über Schwefelsäure fortgehen:

Ber. für 3H ₂ O	Gefunden
18.1	17.6 pCt.

Die Halogenbestimmung der lufttrockenen Säure ergab:

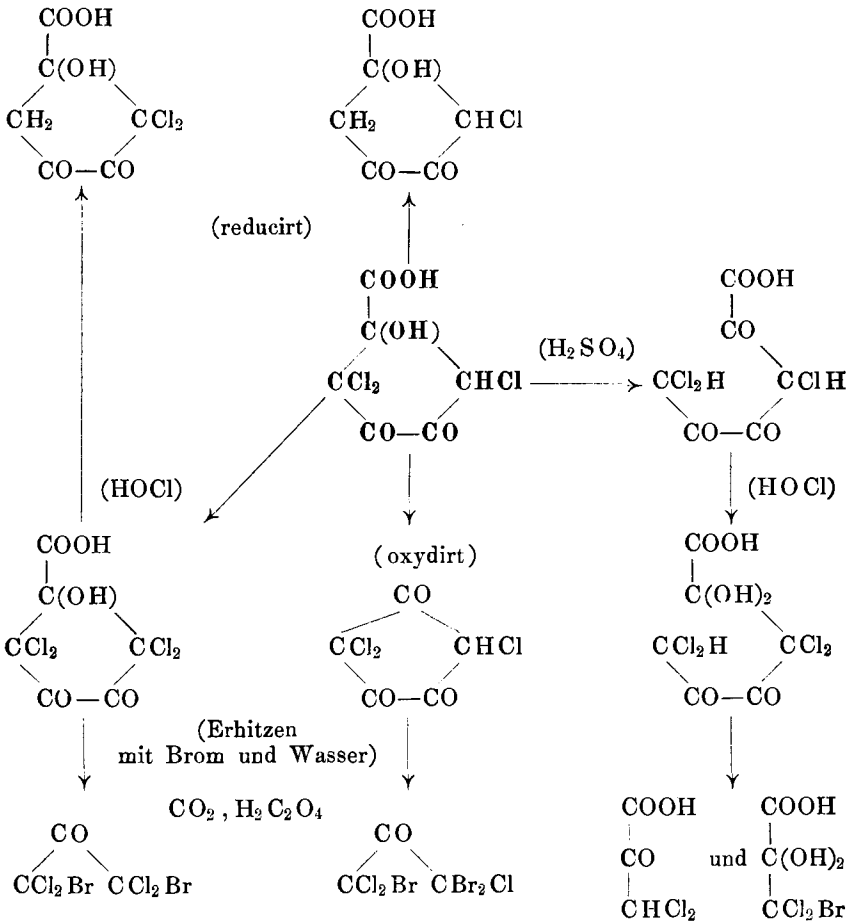
	Berechnet	Gefunden
Cl	24.5	24.0 pCt.
Br	27.6	27.5 »

Am schärfsten ist die Säure als Trihalogenbrenztraubensäure durch ihre Spaltungsproducte charakterisirt. In neutraler und saurer Lösung beständig, zerfällt sie durch überschüssiges Alkali oder Ammoniak schon in der Kälte augenblicklich und vollständig glatt in Dichlorbromform und Oxalsäure, ganz entsprechend der Trichlor- und Tri-brombrenztraubensäure,



Damit ist natürlich bewiesen, dass das Oxydationsproduct der Tetrachloriacetylglyoxylsäure wirklich Dichlorbrenztraubensäure ist.

Den Schluss dieser Untersuchung, bei welcher ich zuerst durch Hrn. Dr. O. Bally und sodann durch Hrn. Dr. E. Hagenbach in verdankenswerthester Weise unterstützt worden bin, bilde eine Uebersicht über sämmtliche directe und indirecte Spaltungsproducte der Chloranilsäure:



Zürich, im October 1889.