

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

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

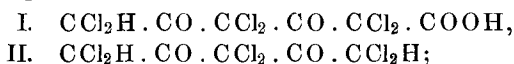
Wie wir in unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand gezeigt haben, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin in Chloroformlösung als Endproduct eine Verbindung $C_6Cl_6O_3$, welche durch die Formel $\begin{matrix} CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 \\ CO \cdot CCl_2 \cdot CO \end{matrix}$ ausgedrückt werden muss; als Zwischenproduct konnten wir nur das Trichlorphloroglucin, $CCl : C.OH.CCl$ $\dot{C}.OH:CCl \cdot \dot{C}.OH$, nachweisen, nicht aber die durch die folgenden Formeln ausgedrückten Ketochloride:



deren Bildung bei dieser Reaction erwartet werden konnte.

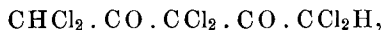
Das Hexachlortriketon, $C_6Cl_6O_3$, welches von Zinnchlorür glatt zu Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3$, reducirt wird, zeichnet sich dadurch aus, dass der in ihm enthaltene Hexylenring ausserordentlich leicht gesprengt wird, es genügt das Zusammenbringen mit Wasser, um eine Spaltung in CO_2 , $CHCl_2 \cdot COOH$ und $CHCl_2 \cdot CO \cdot CHCl_2$ herbeizuführen.

Unserer Meinung nach erfolgt diese Spaltung nicht auf einmal, sondern durch zwei Zwischenproducte hindurch, welche den folgenden Formeln entsprechen:



es ist uns aber nicht gelungen, eines dieser intermediären Zersetzungsproducte isoliren oder auch nur nachweisen zu können.

Bei den fortgesetzten Versuchen sind wir, soweit es die Einwirkung des Wassers angeht, nicht glücklicher gewesen, obgleich dieses Mal jeder Ueberschuss von Wasser vermieden und nur mit feuchter Luft gearbeitet wurde; auch auf diese Weise ist es nicht gelungen, die Verbindung:



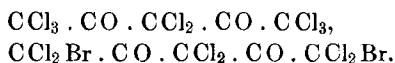
ein Hexachloracetylaceton, zu erhalten, was insofern auffällig ist, als die isomere Verbindung $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_3$ nach den Versuchen

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1467.

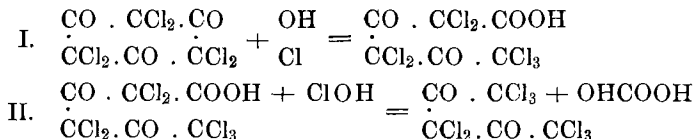
von Combes eine beständige Verbindung ist, welche erst durch Natronlauge zerlegt wird. Die Unbeständigkeit der obigen Verbindung, vorausgesetzt, dass sie wirklich als Zwischenproduct auftritt, muss also wohl auf das Vorhandensein von CCl_2 an Stelle von CH_2 zwischen den beiden Carbonylgruppen zurückgeführt werden.

Der Versuch selbst wurde in der Weise ausgeführt, dass eine grössere Menge des Hexachlortriketons in einem Schälchen neben Wasser unter eine Glocke gestellt wurde; dasselbe fing sehr bald an zu zerfliessen und nun wurde häufig umgerührt, wobei stets eine Menge von Kohlensäurebläschen auftraten. Das Fortschreiten der Zersetzung konnte sehr gut durch Reduction einer Probe mit Zinnchlorür verfolgt werden und wurde der Versuch unterbrochen, als noch eine bemerkbare Menge von unzersetztem Hexachlortriketon in dem Syrup, welcher sich allmählich gebildet hatte, enthalten war. Jetzt wurde im luftverdünnten Raume fractionirt, wobei sich sehr bald herausstellte, dass drei verschiedene, leicht trennbare Producte: Dichloressigsäure, Tetrachloraceton und unverändertes Hexachlortriketon vorlagen; das Resultat war also das gleiche, als wenn von vornherein eine grössere Menge von Wasser angewendet worden wäre.

Ein sehr günstiges Resultat wird dagegen erhalten, wenn man Wasser und Halogen — Chlor oder Brom — gleichzeitig einwirken lässt; hierbei wird nur Kohlensäure abgespalten und es entsteht nun thatsächlich ein Derivat des Acetylacetons, je nach dem angewandten Halogen, ein Octochlor- oder ein Hexachlordibromderivat:



Die Reaction erklärt sich am besten, wenn man Wasser und Halogen als Halogenoxyl (ClOH oder BrOH) ansieht, die Einwirkung von Wasser und Chlor kann dann durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:



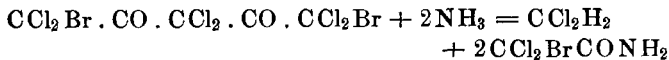
Von Wasser werden die so erhaltenen Acetylacetonderivate in der Kälte oder bei gelinder Wärme nicht angegriffen und könnte dieses Verhalten gegen unsere Annahme sprechen, dass bei der Zersetzung des Hexachlortriketons mit Wasser zunächst ein Acetylacetonderivat sich bildet.

Wir glauben indessen, dass die Beständigkeit von der Löslichkeit abhängt, das hier erwähnte Octochlor- und Hexabromdichlor-

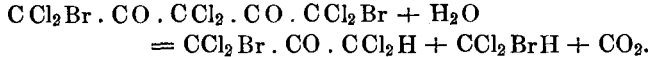
derivat sind in Wasser unlöslich und werden deshalb schwer angegriffen, löst man sie aber in etwas Essigsäure und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich nur bei günstigen Bedingungen ein Theil der Substanz wieder ab, der grösste Theil, unter Umständen auch Alles, wird vom Wasser zersetzt.

Sehr beständig ist keiner der hier in Betracht kommenden Körper, was leicht verständlich erscheint, da das Acetylaceton selbst nach den Versuchen von Combes schon durch verdünnte Natronlauge in Aceton und Essigsäure zersetzt wird.

Die beiden von uns erhaltenen Derivate werden in höherer Temperatur durch Wasser zersetzt, ebenso durch kalten Alkohol, durch concentrirtes Alkali, durch Ammoniak und Anilin. Im Ganzen verlaufen diese Reactionen glatt, wenn auch nicht immer nach demselben Schema, so wird z. B. das Hexachlordibromacetylaceton durch Ammoniak in Dichlorbromacetamid, $\text{CCl}_2\text{BrCONH}_2$, übergeführt, so dass die Zersetzung durch die Gleichung:



ausgedrückt werden muss; mit Wasser entsteht dagegen Tetrachlorbromaceton, Dichlorbrommethan und Kohlensäure:



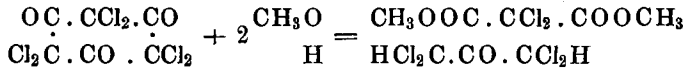
Die als Zwischenproduct auftretende Dichlorbromessigsäure ist unter diesen Umständen nicht beständig.

Complicirt verläuft die Einwirkung des Anilins; in reinem Zustande konnten wir aus den Einwirkungsproducten nur das Dichloracetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{Cl}_2\text{HO}$, abscheiden; neben diesem entsteht noch ein bromhaltiges Acetanilid, bromwasserstoffsäures Anilin und, wie es scheint, auch gebromtes Anilin.

Das Anilin hat also nicht allein spaltend, sondern auch gleichzeitig bromenziehend gewirkt; bei einer einfachen Spaltung hätten — entsprechend dem Verlauf der Ammoniakreaction — 2 Mol. Dichlorbromacetanilid oder ein Gemenge von 1 Mol. desselben mit 1 Mol. Dichloracetanilid entstehen müssen, die Menge des bromhaltigen Anilides ist aber gering.

Auch die in unserer ersten Mittheilung kurz erwähnten Versuche über die Einwirkung von Aethylalkohol auf das Hexachlortriketohexen haben wir wiederholt und zugleich Parallelversuche mit Methylalkohol angestellt. Merkwürdigerweise verläuft die Einwirkung dieses letzteren in anderer Weise wie die des Aethylalkohols, die entstehenden Verbindungen correspondiren nicht in ihrer Zusammensetzung und geben verschiedene Zersetzungsproducte. Bei beiden Alko-

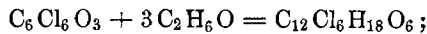
holen verlaufen jedenfalls mehrere Reactionen neben einander; bei dem Methylalkohol glauben wir die Hauptreaction durch folgende Gleichung:



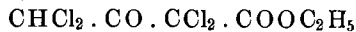
ausdrücken zu dürfen, d. h. das Hexachlortriketon zerfällt mit Methylalkohol in Dichlormalonsäure (es entsteht der Methyläther derselben) und Tetrachloraceton, ein Reactionsverlauf, welchen wir sonst nicht beobachtet haben. Gleichzeitig tritt noch Dichloressigsäureäther auf, sowie eine chlorreichere Verbindung, welche dem Dichlormalonsäuremethyläther hartnäckig anhaftet und die Reindarstellung desselben vereitelte. Den Beweis für das Vorhandensein dieses Aethers haben wir durch die Ueberführung desselben in Dichlormalonsäureamid, $\text{CCl}_2 < \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{array}$, erbracht. Da diese Verbindung zur Zeit noch unbekannt war, so mussten wir sie, um Irrthümer auszuschliessen, zum Vergleich aus der Malonsäure darstellen, was auch gelungen ist.

Bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf das Hexachlortriketon entstehen keine nachweisbaren Mengen von Dichlormalonsäureäther, neben etwas Tetrachloraceton und Dichloressigäther bildet sich als Hauptproduct eine ätherartige Flüssigkeit, welche mit Ammoniak nur Dichloracetamid, mit Kali nur dichloressigsäures Kali liefert.

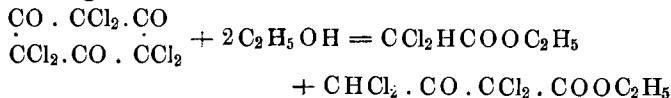
Die Zusammensetzung dieses Aethers entspricht nahezu der Formel $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{ClO}$, er könnte also durch Addition von 3 Mol. Alkohol an 1 Mol. des Hexachlortriketons entstanden sein:



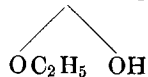
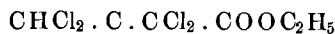
Moleculargewichtsbestimmungen deuten aber auf einen Körper mit 6 At. Kohlenstoff hin, so dass es sich hier um eine Verbindung:



handeln könnte. Die Einwirkung des Aethylalkohols würde dann durch die Gleichung:



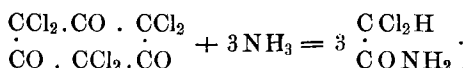
auszudrücken sein, der Aether aber noch 1 Mol. Alkohol addiren und in die Verbindung:



übergehen, welche unter Umständen wieder Alkohol abgeben könnte (vergl. den experimentellen Theil).

Dass ausser dieser Reaction noch eine andere stattfindet, beweist das Auftreten von Tetrachloraceton; am wahrscheinlichsten ist natürlich eine Spaltung wie bei der Einwirkung von Methylalkohol, doch ist, wie schon gesagt, der Nachweis von Dichlormalonsäureäther nicht gelungen.

In ganz anderer Weise verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlortriketon, hierbei findet eine Spaltung des Moleküls in drei Essigsäurereste statt, man erhält einzig und allein Dichloracetamid, entsprechend der Gleichung:



In ähnlicher Weise wirkt Anilin, die Reaction verläuft aber nicht so glatt; neben dem Hauptproduct, dem Dichloracetanilid, entsteht stets Monochloracetanilid.

Auch die Einwirkung von Alkali verläuft nicht ganz einfach, jedenfalls führt sie keine glatte Spaltung in 3 Mol. Dichloressigsäure herbei und ist es am wahrscheinlichsten, dass die Reaction ebenso verläuft wie die Einwirkung von Wasser, nur dass das Tetrachloraceton sich unter dem Einfluss des Alkalis weiter zersetzt.

Nachweisen konnten wir das Auftreten von Kohlensäure und Dichloressigsäure, auch machte sich deutlich ein Geruch nach gechlortem Methan bemerkbar, doch müssen noch andere Körper entstanden sein, da die Flüssigkeit auch einen sehr stechenden Geruch besass.

Endlich haben wir noch Phosphorpentachlorid auf das Triketon einwirken lassen, hierbei aber nicht die Verbindung C_6Cl_{12} erhalten, sondern Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , welches auch aus anderen Ketochloriden des Benzols auf dieselbe Weise dargestellt wurde.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, spaltet sich der 6gliedrige Ring des Hexachlortriketohexens je nach der einwirkenden Substanz in verschiedener Weise. Wasser spaltet ihn in drei ungleichmässige Stücke: es entsteht CO_2 , $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$ und $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, während, wenn Halogen zugegen ist, nur zwei Verbindungen: Kohlensäure und ein Acetylacetonderivat, auftreten.

Von Methylalkohol wird eine Spaltung in 2 Mol. mit 3 At. Kohlenstoff herbeigeführt: Dichlormalonsäure und Tetrachloraceton entstehen, während Aethylalkohol so zu wirken scheint, dass Moleküle mit 4 und mit 2 At. Kohlenstoff sich bilden. Eine Spaltung in drei ganz gleichartige Stücke führt endlich Ammoniak herbei, hier entsteht nur Dichloracetamid.

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Brom und Wasser.

Hexachlordibromacetylaceton,



Unsere ursprüngliche Absicht war, das Hexachlortriketon, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_3$, durch Aufnahme von Br_2 in eine Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{Br}_2\text{O}_3$ überzuführen, deren Existenz auf Grund der von Benedikt bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Phloroglucin¹⁾ gemachten Beobachtungen nicht unmöglich schien. Die Untersuchung derselben konnte dann auch Licht auf die von Benedikt erhaltene, aber jedenfalls sehr schwer zugängliche Verbindung $\text{C}_6\text{Br}_6\text{O}_3$ werfen.

Es findet indessen in dem gewünschten Sinne keine Einwirkung statt; reines trockenes Brom wirkt auf das Hexachlortriketon auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht ein, das Triketon löst sich nur auf und bleibt, wenn das Brom im Vacuum in gelinder Wärme verdampft wird, völlig rein zurück. Lässt man Brom bei Gegenwart von Wasser einwirken, so macht sich sofort Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar und man erhält nun eine Verbindung $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{Br}_2\text{O}_2$, welche nichts anderes als ein Persubstitutionsproduct des Acetylacetons sein kann.

Bei vorsichtiger Ausführung verläuft die Reaction, welche, wenn von Zwischenproducten abgesehen wird, durch die Gleichung:

$$\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_3 + 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{Cl}_6\text{Br}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HBr}$$

ausgedrückt werden kann, recht glatt.

Man löst das Hexachlortriketon in der gleichen Menge Eisessig auf, fügt überschüssiges Brom — etwa die $1\frac{1}{2}$ fache Menge — hinzu und verdünnt nun langsam unter stetigem Umschütteln mit der 50—60fachen Menge Eiswasser. Die Entwicklung von Kohlensäure tritt sofort ein und gleichzeitig scheidet sich eine körnig-krystallinische Masse aus, welche durch das überschüssige Brom gelb oder röthlich gefärbt ist. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird abfiltrirt, zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Sodalösung gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zur vollständigen Reinigung destillirt man ein- oder zweimal im luftleeren Raume.

Das Hexachlordibromacetylaceton kocht unter einem Druck von 25—26 mm bei $200—201^\circ$, es erstarrt zu einer aus harten weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche bei $57—58^\circ$ schmilzt; unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, zersetzt es sich unter Abgabe von Brom. In den meisten Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich,

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1468.

kann aber aus Petroleumäther, sowie aus einem Gemisch von Salpetersäure und Essigsäure umkrystallisirt werden. Aus dem ersten Lösungsmittel erhält man es beim Verdunsten in dicken, farblosen Nadeln oder gut ausgebildeten grossen, prismatischen Krystallen, aus dem letzteren beim Erkalten in weissen Nadeln.

Die Analysen von Producten verschiedener Darstellung ergaben:

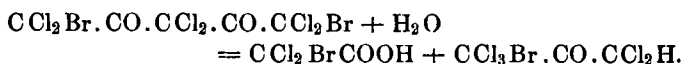
- I. 0.2281 g lieferten 0.1089 g Kohlensäure und 0.0051 g Wasser.
- II. 0.2864 g lieferten 0.1365 g Kohlensäure und 0.0052 g Wasser.
- III. 0.1391 g lieferten 0.3716 g Halogensilber, welche im Chlorstrome 0.0264 g verloren.
- IV. 0.1408 g lieferten 0.3758 g Halogensilber, welche im Chlorstrome 0.0272 g verloren.
- V. 0.1226 g lieferten 0.3269 g Halogensilber, welche im Chlorstrome 0.0235 g verloren.

	Berechnet ¹⁾ für C ₅ Cl ₆ Br ₂ O ₂	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	12.90	13.02	12.99	—	—	— pCt.
H	0.00	0.25	0.20	—	—	»
Br	34.41	—	—	33.95	34.72	34.43 »
Cl	45.80	—	—	46.26	45.82	45.92 »

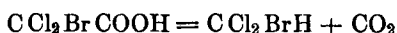
In der Kälte wird das Hexachlordibromacetylaceton von Wasser, verdünnter Soda und Aetznatronlösung nicht angegriffen, in höherer Temperatur wird es dagegen schon durch Wasser zersetzt; in Essigsäure ist es ohne Zersetzung löslich und kann durch Zusatz von Wasser theilweise zum Ausrystallisiren gebracht werden, der in Lösung bleibende Antheil zersetzt sich rasch. Sehr leicht wird es von Alkohol, Ammoniak, Anilin und concentrirtem Alkali zersetzt. Die hier eintretenden Zersetzungen verlaufen nicht gleichmässig, die Spaltung des Moleküls findet nicht immer an derselben Stelle statt. So führt Wasser z. B. die Bildung von Dichlorbromessigsäure resp. deren Zersetzungsproduct: Kohlensäure und Dichlorbrommethan neben Tetrachlorbromaceton herbei; ähnlich scheint Alkohol zu wirken, während bei Anwendung von Ammoniak nur Dichlorbromacetamid erhalten wird, und Alkali Dichloressigsäure neben Dichlorbromessigsäure entstehen lässt. Anilin führt zu schwer trennbaren Gemengen von Chlor- und Chlorbromacetaniliden. Alle diese Umsetzungen sprechen für die von uns angenommene Constitution der Verbindung; genauer untersucht haben wir die Einwirkung von Wasser, von Ammoniak, von Anilin und von Alkali.

¹⁾ Bei den Analysen sind die abgerundeten Atomgewichte benutzt, ebenso bei unseren früheren Arbeiten.

Einwirkung von Wasser. Tetrachlorbromaceton. Beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur erhält man neben Kohlensäure und Dichlorbrommethan ein Acetonderivat: Tetrachlorbromaceton. Die Reaction verläuft also zunächst nach der Gleichung:



Die entstehende Dichlorbromessigsäure bleibt aber unter den obwaltenden Bedingungen nicht bestehen, sondern zerfällt nach der Gleichung:



in Dichlorbrommethan und Kohlensäure.

Die Zersetzung wird am besten mit nicht zu grossen Mengen auf einmal vorgenommen; wir wandten je 5 g an und erhitzen mit der gleichen Menge Wasser 8 Stunden auf 150—160°. Die Röhren zeigen dann starken Druck, sie enthalten unter der wässerigen Schicht ein stark lichtbrechendes Oel, Gemisch von Tetrachlorbromaceton und Dichlorbrommethan, welches durch fractionirte Destillation im Vacuum in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

Das Tetrachlorbromaceton, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$, bildet ein farbloses, lichtbrechendes Oel von stechendem Geruch, in Wasser nur wenig löslich; es siedet unter 30 mm Druck bei 112—114°, das specifische Gewicht ist 1.9582 bei 15°; mit Wasser konnte kein festes Hydrat erhalten werden.

- I. 0.2903 g lieferten 0.1359 g Kohlensäure und 0.0141 g Wasser.
- II. 0.2426 g lieferten 0.1167 g Kohlensäure und 0.0110 g Wasser.
- III. 0.1620 g lieferten 0.4534 g Halogensilber, welches beim Glühen im Chlorstrome 0.0263 g an Gewicht verlor.
- IV. 0.2033 g lieferten 0.5682 g Halogensilber, welches mit Chlor behandelt 0.0333 g an Gewicht verlor.

Ber. für $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{BrH}$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 13.10	12.77	13.12	—	— pCt.
H 0.36	0.54	0.50	—	— »
Br 29.10	—	—	29.01	29.43 »
Cl 51.64	—	—	52.33	52.03 »

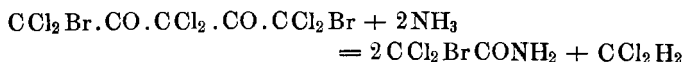
In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Pentachloraceton, welches ebenfalls flüssig ist, aber mit Wasser ein bei 15 bis 17° schmelzendes Hydrat bildet.

Das neben dem Tetrachlorbromaceton entstehende Dichlorbrommethan, CCl_2BrH , kann aus dem Vorlauf leicht durch fractionirte Destillation gewonnen werden: wir erhielten es als ein farbloses, bei 89° siedendes Oel von bekanntem Chloroformgeruch, während der Siedepunkt zu 91—92° angegeben wird.

0.1586 g lieferten 0.4578 g Halogensilber, welches im Chlorstrome erhitzt 0.0480 g an Gewicht verlor.

	Ber. für CCl_2BrH	Gefunden
Br	48.78	48.70 pCt.
Cl	43.30	43.10 »

Einwirkung von Ammoniak. Das Hexachlordibromacetylaceton wird von Ammoniak sehr leicht zersetzt, wir bekamen als einziges Product Dichlorbromacetamid, das erwartete Dichloracetamid war nicht nachzuweisen. Demnach muss die Zersetzung durch die Gleichung:



ausgedrückt werden, und findet die Spaltung des Moleküls wohl gleichzeitig an zwei Stellen statt, da sonst Dichloracetamid sich hätte bilden müssen. Die Zersetzung kann durch einfaches Lösen in alkoholischem Ammoniak oder noch besser durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung des Acetylacetonderivats in Benzol erreicht werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Dichlorbromacetamid gereinigt; wir erhielten es auf diese Weise je nach der Concentration der Lösung in grösseren quadratischen Tafeln oder dicken weissen Nadeln, welche bei 139^0 schmolzen. Denselben Schmelzpunkt giebt auch Neumeister an.

- I. 0.2510 g lieferten 0.1080 g Kohlensäure und 0.0347 g Wasser.
- II. 0.1781 g lieferten 0.4070 g Halogensilber, welches im Chlorstrome erhitzt 0.0374 g an Gewicht verlor.
- III. 0.1865 g lieferten 0.4291 g Halogensilber, welches, ebenso behandelt, 0.0403 g verlor.

	Ber. für $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{BrONH}_2$	I.	Gefunden		
			II.	III.	
C	11.60	11.74	—	—	pCt.
H	0.97	1.54	—	—	»
Br	38.65	—	37.73	38.85	»
Cl	34.30	—	34.60	34.34	»

Einwirkung von Anilin. Dieselbe ist schon ausreichend in der Einleitung besprochen worden, so dass hier die Angabe einiger experimenteller Daten genügt. Einen einfachen Verlauf der Reaction haben wir nicht erreichen können, obgleich unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet wurde. Am besten löst man das Hexachlordibromacetylaceton in Benzol und setzt überschüssiges Anilin zu. Die Lösung bleibt dann einige Zeit stehen: sie setzt einen krystallinischen Körper ab, welcher im Wesentlichen aus bromwasserstoffsauerm Anilin und Bromanilin besteht, derselbe wird abfiltrirt und das Benzol verdunsten gelassen, wobei sich stets ein intensiver Isonitritgeruch bemerkbar

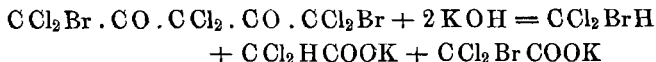
macht. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus heissem Benzin umkrystallisirt, wodurch farblose, bei 119° schmelzende Nadeln erhalten werden, welche sich durch Eigenschaften und eine Halogenbestimmung als Dichloracetanilid zu erkennen geben.

0.1670 g lieferten 0.2303 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5NHCCl_2HO$	Gefunden
Cl 34.80	34.12 pCt.

Eine niedriger schmelzende Krystallisation, dem Aussehen nach ein Gemenge, enthielt 30.58 pCt. Chlor und 11.27 pCt. Brom, dieselbe enthält demnach neben viel des Dichloracetanilids nur wenig des Dichlorbromderivats.

Einwirkung von Alkali. Dieselbe verläuft in anderer Weise wie die des Ammoniaks; man erhält augenscheinlich ein Gemenge von Dichlor- und Dichlorbromessigsäure; gleichzeitig macht sich ein intensiver Geruch nach Chloroform bemerkbar und scheidet sich in geringer Menge ein weisser amorpher, die Augen zu Thränen reizender Körper aus. Die Natur dieses letzteren konnten wir nicht feststellen, er entsteht nur in geringer Menge. Die Hauptreaction lässt sich jedenfalls durch die Gleichung:



ausdrücken und muss man wohl annehmen, dass zunächst Spaltung in $CCl_2Br-CO-CCl_2H$ und $CCl_2BrCOOH$ erfolgt, und dann ersteres sich weiter in CCl_2BrH und CCl_2HCOOH zersetzt.

Die Säuren haben wir nicht trennen können, dürfen aber auf das Vorhandensein derselben aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung eines Kalksalzes schliessen. Wir haben das Hexachlordibromacetylaceton in concentrirte Kalilauge (30 pCt.) eingetragen, worin es sich ziemlich rasch löst, die verdünnte Lösung wurde filtrirt, mit Aether ausgezogen, dann mit Schwefelsäure angesäuert und nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die Säuren nach dem Verdunsten mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, zur Trockene eingedampft und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Wir hofften so den gut krystallisirenden dichloressigsäuren Kalk rein erhalten zu können, was aber nicht gelang.

Das aus der stark eingengten Lösung sich abscheidende Kalksalz zeigte ganz andere Löslichkeitsverhältnisse als der dichloressigsäure Kalk; es konnte auch nicht dichlorbromessigsäurer Kalk sein, da dieses Salz nach Neumeister¹⁾ nicht krystallisirbar ist.

¹⁾ Diese Berichte XV, 602.

Einmal abgeschieden, löste sich unser Salz nur langsam wieder in Alkohol auf und so konnten wir es durch Ausziehen mit kleinen Mengen von Alkohol leicht reinigen. Es bildete dann weisse, wenig charakteristische kleine Nadeln und Krusten, welche sich sehr leicht in Wasser lösten; es war bromhaltig und ergab 11.11 pCt. Calcium (0.2959 g lieferten 0.1118 g CaSO_4), während sich für ein Doppel-

salz: $\begin{matrix} \text{C Cl}_2 \text{H COO} \\ \text{C Cl}_2 \text{Br COO} \end{matrix} > \text{Ca}$ 11.02 pCt. Calcium berechnen.

2. Einwirkung von Chlor und Wasser.

Octochloracetylaceton, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$.

Die Einwirkung von Chlor und Wasser auf das Hexachlortriketo-*R*-hexylen verläuft nicht so glatt wie die von Brom und Wasser; ein Theil des Triketons wird stets vom Wasser in der früher beschriebenen Weise zerlegt und geht für die Reaction verloren. Löst man das Triketon in Eisessig, sättigt mit Chlor und setzt nun Chlorwasser hinzu, so erhält man nur eine geringe Ausbeute; dadurch, dass man gleichzeitig Chlor einleitet, lässt sich dieselbe etwas steigern, doch sind die Resultate noch immer unbefriedigend, bei Anwendung von Chlorhydrat fallen sie dagegen gut aus, man erhält bis zu 50 oder 60 pCt. der berechneten Ausbeute.

Das Hexachlortriketon wird in dem gleichen Gewicht vorher mit Chlor gesättigter Essigsäure gelöst und nun unter guter Abkühlung Chlorhydrat, welches man durch Abpressen möglichst vom Wasser befreit hat, in kleinen Quantitäten zugesetzt, die Zersetzung beginnt sofort, das Chlor verschwindet rasch, während sich viel Kohlensäure entwickelt; man fährt mit dem Zusetzen des Chlorhydrats fort, bis die Flüssigkeit reichlich freies Chlor enthält und die Entwicklung von Kohlensäure nachlässt, verdünnt mit Eiswasser und filtrirt das in feinen weissen Nadeln ausgeschiedene Octochloracetylaceton ab; nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird es durch Destillation im luftleeren Raum gereinigt.

Das Octochloracetylaceton siedet unter 30—32 mm Druck bei 165—168°, beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen strahlkrystallinischen Masse, welche bei 42—43° schmilzt. Es ist noch leichter löslich wie die oben beschriebene Chlorbromverbindung, lässt sich aber doch aus einem Gemisch von Eisessig und Salpetersäure, sowie aus Petroleumäther umkrystallisiren, aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in dicken Nadeln oder Prismen.

I. 0.2216 g lieferten 0.1296 g Kohlensäure und 0.0087 g Wasser.

II. 0.1927 g lieferten 0.5882 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_3O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 15.96	15.95	— pCt.
H 0.00	0.44	— »
Cl 75.57	—	75.51 »

In seinem Verhalten gleicht das Octochlorderivat durchaus dem Hexachlordibromderivat; während es von kaltem Wasser und kalter Sodalösung nicht angegriffen wird, zersetzt es sich bei längerem Erhitzen mit Wasser vollständig, wobei jedenfalls Trichloressigsäure resp. deren Zersetzungsproducte und Pentachloraceton entstehen, auch von Alkohol, von Alkali und von Ammoniak wird es leicht zersetzt und jedenfalls genau in derselben Weise wie die Chlorbromverbindung. Untersucht haben wir nur die Einwirkung von Ammoniak.

Einwirkung von Ammoniak. Leitet man gasförmiges Ammoniak in eine Lösung der Octochlorverbindung in Benzol, so tritt sofort Zersetzung ein, es bildet sich Trichloracetamid; in gleicher Weise verläuft die Reaction, wenn man in alkoholischem Ammoniak löst.



Das Trichloracetamid krystallisirte aus Wasser in dicken farblosen Nadeln oder tafelförmigen Krystallen, welche bei 141° schmolzen, während in der Literatur der Schmelzpunkt zu $135-136^{\circ}$ angegeben wird. Wir haben deshalb Trichloracetamid aus Trichloressigsäure dargestellt, aber auch hier den Schmelzpunkt bei 141° gefunden. Die Reinheit des aus dem Acetylaceton dargestellten Präparates wurde durch eine Chlorbestimmung festgestellt.

0.1396 g lieferten 0.3698 g Chlorsilber.

Ber. für CCl_3CONH_2	Gefunden
Cl 65.54	65.53 pCt.

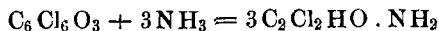
Ausser den hier beschriebenen Perhalogenderivaten des Acetylacetons sind noch zwei andere Halogenderivate desselben durch die Versuche von Combes¹⁾ bekannt geworden: ein Hexachlor- und ein Hexabromderivat, welche der Formel $CX_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CX_3$ entsprechen; sie sind durch directe Einwirkung von Halogen auf Acetylaceton erhalten worden.

3. *Einwirkung von Ammoniak.*

Ammoniak wirkt sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung sehr heftig auf das Hexachlortriketo-*B*-hexylen ein, es entstehen braune humusartige Producte. Löst man aber das Triketon

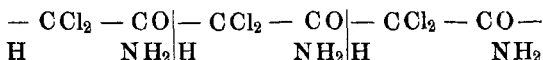
¹⁾ Bull. Soc. chim. XLXVIII, 474. Diese Berichte XXI, 82.

in viel Benzol auf und leitet in die gut abgekühlte Lösung trocknes Ammoniak ein, so verläuft die Einwirkung sehr ruhig; als einziges Product erhielten wir Dichloracetamid und kann man die Reaction daher durch die Gleichung:



ausdrücken.

Nebenproducte treten jedenfalls in erheblicher Menge nicht auf und könnte man demnach hier von einer glatten Spaltung des Phloroglucins in 3 Mol. Essigsäure reden. Ob dieselbe aber nach dem Schema:



verläuft oder ob Zwischenproducte entstehen, können wir mit Sicherheit nicht sagen, doch ist es wohl das Wahrscheinlichste, dass das Molekül des Hexachlortriketons direct in 3 Stücke zerfällt.

Das Dichloracetamid bleibt beim Verdunsten der Benzollösung als weisse blättrige Masse zurück und kann leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Wir erhielten es so in harten, säulenförmigen Krystallen, welche bei 98—99° schmolzen, während Pinner und Fuchs¹⁾, welche die Verbindung aus Chloralacetylcyanid darstellten, 98° angeben.

Die Analyse ergab:

I. 0.2249 g lieferten 0.1560 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.

II. 0.1648 g lieferten 0.3691 g Chlorsilber.

	Ber. für C ₂ Cl ₂ HONH ₂	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	18.75	18.91	—	
H	2.34	2.65	—	»
Cl	55.47	—	55.41	»

4. Einwirkung von Anilin.

Der Hauptsache nach verläuft die Einwirkung von Anilin auf das Hexachlortriketo-*R*-hexylen in derselben Weise wie die des Ammoniaks d. h. das Molekül des Triketons zerfällt in drei Reste: —CCl₂—CO—, welche sich mit 3 Mol. Anilin zu Dichloracetanilid, C₆H₅NHC₂Cl₂HO vereinigen.

Gleichzeitig vollzieht sich aber noch eine andere Reaction, denn neben dem Dichloracetanilid entsteht in bemerkenswerther Menge Monochloracetanilid, es muss also eine Reduction durch das Anilin stattgefunden haben. Aehnliche Beobachtungen sind von Fuchs

¹⁾ Diese Berichte X, 1062.

und Pinner¹⁾ bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralacetylcyanid gemacht worden, neben dem Hauptproduct, dem Dichloracetanilid erhielten sie Monochloracetanilid, dessen Schmelzpunkt sie aber viel zu niedrig angeben.

Die Einwirkung des Anilins auf das Triketon ist eine sehr heftige, sie wird am besten dadurch gemässigt, dass man dasselbe in Eisessig löst, die Lösung in einer Kältemischung abkühlt und dann das Anilin (ebenso viel als Triketon) zufließen lässt; die Mischung wird zunächst noch einige Zeit in der Kälte, hernach bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, worauf man sie in salzsäurehaltiges Wasser giesst; es scheidet sich ein rasch erstarrendes Oel ab. Zur Reinigung resp. zur Trennung der beiden Anilide eignet sich am besten Benzol; das in grösserer Menge entstehende Dichloracetanilid erhält man so sehr leicht rein, während das Monochloracetanilid schwer zu reinigen ist; nur sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren der leichter löslichen Antheile des Rohproductes aus Benzol und aus Eisessig, zuletzt aus Benzin führt zum Ziel.

Das Dichloracetanilid krystallisirte aus Benzol in derben farblosen Nadeln, welche bei 119° schmolzen, während Fuchs und Pinner 117—118° angeben.

I. 0.1902 g lieferten 0.3269 g Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.

II. 0.3895 g lieferten 23.1 ccm Stickstoff bei 18° und 749 mm Druck.

III. 0.1387 g lieferten 0.1952 g Chlorsilber.

Ber. für C ₈ H ₇ Cl ₂ NO		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47.06	46.87	—	— pCt.
H	3.43	3.59	—	»
N	6.86	—	6.75	— »
Cl	34.80	—	—	34.81 »

Das Monochloracetanilid krystallisirte aus heissem Benzin in feinen weissen Nadeln, ebenso aus heissem Wasser, worin es schwer löslich ist; es sublimirte leicht ohne Zersetzung und schmolz bei 134°.

0.1103 g lieferten 0.0954 g Chlorsilber.

Ber. für C ₈ H ₈ ClNO		Gefunden
Cl	20.94	21.4 pCt.

Der Sicherheit wegen haben wir zum Vergleich aus Chloressigsäure und Anilin das Chloracetanilid dargestellt und völlige Uebereinstimmung constatiren können.

¹⁾ Diese Berichte X, 1066.

Charakteristisch für das Dichloracetanilid ist, dass beim Auflösen desselben in Natronlauge ein intensiver Geruch nach Isonitril auftritt¹⁾, während die Monochlorverbindung unter denselben Bedingungen nur Anilin erkennen lässt.

5. Einwirkung von Methylalkohol.

Die Einwirkung von Methylalkohol verdient besonders Interesse, weil sie eine Spaltung des Hexachlortriketohexylens im Sinne der folgenden Formel herbeiführt: $\frac{\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2}{\text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}}$; es entsteht der Methyläther der Dichlormalonsäure und symmetrisches Tetrachloraceton. Letztere Verbindung ist leicht rein zu erhalten, während dieses bei dem Aether nicht der Fall war, doch konnten wir das bis jetzt noch nicht bekannte Dichlormalonsäureamid in reinem Zustand darstellen.

Wir haben in der Hoffnung, den Aether doch noch rein erhalten zu können, die Versuche mehrfach variirt und unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet, das Resultat war aber im Wesentlichen dasselbe, so wurde z. B. die Einwirkung einmal ganz in der Kälte vollzogen, nun mit Wasser verdünnt, der abgeschiedene Aether getrocknet und destillirt, ein anderes Mal wurde nicht mit Wasser ausgefällt, sondern direct im luftverdünnten Raum fractionirt, endlich wurde auch einige Zeit am umgekehrten Kühler gekocht und dann erst fractionirt.

Die Einwirkung verläuft sehr ruhig und ohne dass bemerkbare Mengen von Kohlensäure frei werden; wir wandten gleiche Theile von Methylalkohol und Hexachlortriketon an und trugen letzteres in grossen Stücken auf einmal in den mit Eis gekühlten Alkohol ein; nach erfolgter Auflösung, welche durch zeitweiliges Schütteln beschleunigt wird, lässt man noch 10—12 Stunden stehen, destillirt dann den überschüssigen Methylalkohol ab und schüttelt zur Entfernung des Tetrachloracetons den Rückstand mehrere Mal gut mit Wasser durch, trocknet das Oel mit Chlorcalcium und fractionirt, am besten erst im luftverdünnten Raum, dann unter gewöhnlichem Druck. Man erhält hierbei neben kleinen Mengen von Dichloressigsäuremethyläther eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welche bei 20 mm Druck bei 110—120° siedet, bei gewöhnlichem Druck kocht sie bei 214—216°.

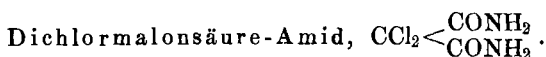
Die Analysen sind mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt worden, I. und III. mit Aether, welcher ohne Anwendung von Wärme dargestellt wurde, II. und IV. mit einem nach der oben angegebenen Methode bereiteten.

¹⁾ Fuchs und Pinner erwähnen dieses Verhalten auch.

- I. 0.2422 g lieferten 0.2545 g Kohlensäure und 0.0588 g Wasser.
 II. 0.3065 g lieferten 0.3185 g Kohlensäure und 0.0763 g Wasser.
 III. 0.1286 g lieferten 0.1945 g Chlorsilber.
 IV. 0.1622 g lieferten 0.2601 g Chlorsilber.

	I.	II.	III.	IV.	
C	28.66	28.34	—	—	pCt.
H	2.69	2.77	—	—	»
Cl	—	—	39.9	39.67	»

Eine irgend wahrscheinliche Formel lässt sich daraus nicht berechnen, für dichlormalonsaures Methyl ist zu wenig Kohlenstoff und zuviel Chlor gefunden (ber. 29.85 C, 2.98 H, 35.32 Cl); mit Ammoniak giebt nun aber der Aether das Amid der Dichlormalonsäure neben kleinen Mengen von Dichloracetamid, woraus jedenfalls folgt, dass er zum grössten Theil aus dem Methyläther jener Säure besteht, dem eine kleine Menge einer chlorreicheren Verbindung beigemischt ist, welche beim Behandeln mit Ammoniak in Dichloracetamid übergeht. Am wahrscheinlichsten ist wohl das Vorhandensein eines Aethers, welcher der unten erwähnten Aethylverbindung entspricht, ein solcher enthält 25.17 C, 49.65 Cl und 2.79 H und kann mit Ammoniak nur Dichloracetamid geben.



Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man den oben erwähnten Methyläther mit etwa dem doppelten Volum 25 pCt. Ammoniak zusammen; die Einwirkung geht rasch vor sich, das Amid scheidet sich körnig krystallinisch ab, während Dichloracetamid in Lösung bleibt. Eine besondere Reinigung des Methyläthers ist hierfür nicht einmal nöthig, man kann dazu den rohen, nur mit Wasser behandelten Aether verwenden. Bei einem solchen Versuch wurden aus 20 g Hexachlortriketohexylen 13—14 g des Aethers erhalten, während gleichzeitig 7.5 g Tetrachloracetonhydrat aus dem Wasser, womit der Aether behandelt worden war, ausgeschüttelt werden konnten; der Aether lieferte dann mit Ammoniak behandelt, 5 g Dichlormalonsäureamid und 3.5 g Dichloracetamid.

Die Reinigung des Dichlormalonsäureamids kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder heissem Alkohol geschehen. Es krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, sie gleichen in der Form den bekannten Schwerspathkrystallen, häufig vereinigen sie sich zu langen, breiten, dicken Blättern oder Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 203°; in Aether, Benzol und Benzin ist die Verbindung nur wenig löslich.

- I. 0.2728 g lieferten 0.2162 g Kohlensäure und 0.0582 g Wasser.
 II. 0.2523 g lieferten 0.1995 g Kohlensäure und 0.0559 g Wasser.
 III. 0.2069 g lieferten 28.7 cbm Stickstoff bei 743 mm und 11°.
 IV. 0.1329 g lieferten 0.2214 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
für $C_3Cl_2O_2N_2H_4$						
C	21.05	21.61	21.56	—	—	pCt.
H	2.34	2.37	2.46	—	—	»
N	16.38	—	—	16.16	—	»
Cl	41.52	—	—	—	41.20	»

Die Analyse¹⁾ stimmt ausreichend für das vorausgesetzte Amid, ebenso die beobachteten Eigenschaften, so dass wir auch dann die Verbindung für Dichlormalonsäureamid hätten ansprechen dürfen, wenn ihre Darstellung aus Malonsäure nicht gelungen wäre. Dieselbe bietet aber gar keine Schwierigkeiten, man verwandelt Malonsäureäther in Malonylamid und behandelt das letztere in concentrirter wässriger Lösung mit Chlor. Zu beachten ist, dass man nicht in der Wärme einleiten und keinen grösseren Ueberschuss von Chlor anwenden darf. Man arbeitet am sichersten mit einer abgewogenen Menge von Braunstein — 1½ mal soviel als die Theorie verlangt — und leitet das Chlor recht langsam ein; beim Stehen der Flüssigkeit krystallisirt dann in reichlicher Menge das Dichlormalonsäureamid aus.

Bei einem Vergleich dieses Präparats mit dem aus dem Phloroglucinderivat erhaltenen konnten wir keine Verschiedenheit auffinden; eine Chlorbestimmung zeigte die Reinheit (gefunden 41.22 Cl, berechnet 41.52 Cl).

Von diesem Amid ausgehend dürfte auch wohl die Dichlormalonsäure zugänglich sein, doch haben wir nach dieser Richtung keine Versuche angestellt.

6. Einwirkung von Aethylalkohol.

Die Einwirkung von Aethylalkohol auf Hexachlortriketon haben wir schon früher erwähnt und tragen an dieser Stelle nur einiges nach. Aeusserlich verläuft die Einwirkung wie beim Methylalkohol, aber es entsteht viel weniger Tetrachloraceton, welches ebenfalls durch Wasser aus dem Rohproduct entfernt wird.

¹⁾ Die Verbrennungen sind mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführt; bei Anwendung einer Silberspirale wurde stets Untersalpetrigsäure beobachtet und die Kohlenstoffbestimmung fiel zu hoch aus; bei anderen Amidem genügte dagegen die Silberspirale.

Die Trennung des Dichloressigäthers von der zweiten Verbindung ist dann leicht, diese kochte unter 19—20 mm Druck bei 133—134°, bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei 239°.

Die Analyse derselben ergab:

	I.	II.	III.	IV.	
C	30.33	29.92	—	—	pCt.
H	3.37	3.21	—	—	»
Cl	—	—	45.42	46.15	»

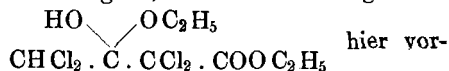
I. und III. ist im Vacuum destillirt, II. und IV. bei gewöhnlichem Druck.

Diese Zahlen kommen der empirischen Formel C_2H_3ClO am nächsten, welche 30.56 pCt. Kohlenstoff, 3.80 pCt. Wasserstoff und 45.22 pCt. Chlor verlangt. Darnach schien uns ein Additionsproduct von $C_6Cl_6O_3$ mit 3 Mol. Alkohol, welches dreimal die Gruppe $C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{<} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ enthält, vorzuliegen, aber die Moleculargewichtsbestimmungen ergeben für einen solchen Körper viel zu niedrige Werthe. Zuerst versuchten wir die Bestimmung nach Hofmann auszuführen, doch trat merkwürdiger Weise im Anilindampf Zersetzung ein, und benutzten wir daher die Methode von Raoult:

	Substanz	Eisessig	Depression	Moleculargewicht
I.	0.8562 g	} 29.988 g	0.433°	266
II.	1.4277 g		0.712°	250
III.	2.0489 g		1.000°	268
IV.	2.6545 g		1.289°	266
V.	3.7190 g		1.771°	275

Diese Ziffern stimmen gut mit der Formel $CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$ überein, welche aber ganz andere analytische Resultate verlangt; denkt man sich aber in derselben Weise wie oben ein Mol. Alkohol addirt, so kommt man wieder zu der Formel C_2H_3ClO .

Wir halten es in der That für möglich, dass eine allerdings noch nicht ganz reine Verbindung:



liegt, und dass bei den Bestimmungen nach Raoult eine Abspaltung von Alkohol erfolgt ist. Das chemische Verhalten steht jedenfalls mit der obigen Formel im Einklang; mit Kali erhält man, wie schon früher angegeben, Dichloressigsäure, mit Ammoniak, wovon wir uns jetzt überzeugt haben, nur Dichloracetamid, mit Anilin Dichloracetanilid.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht eine chlorreichere Verbindung, welche wir aber nicht völlig reinigen konnten; es wurde im Vacuum destillirt und mit verschiedenen Fractionen Chlorbestimmungen ausgeführt: die bei 126—138° siedende Fraction (30 mm Druck) enthielt 23.78 pCt. Kohlenstoff, 2.08 pCt. Wasserstoff und 58.85 pCt. Chlor, die höher siedende (138 bis 150°) 51.44 pCt. Chlor, während sich für $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 22.29 pCt. Kohlenstoff, 1.85 pCt. Wasserstoff und 65.9 pCt. Chlor berechnen. Diese chlorreichen Aether werden durch Anilin und durch Ammoniak nicht mehr gespalten.

Grosse Bedeutung können wir all diesen Versuchen mit der Aethylverbindung natürlich nicht beilegen; die obige Formel für dieselbe muss mit Vorbehalt gegeben werden.

Berichtigung:

Jahrg. XXIII, No. 1, S. 9, Z. 4 v. u. lies: »Walbaum« statt »Kahlbaum«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Februar 1890, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
