

**Analyse:**

0.1629 g Substanz gaben 0.4998 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.55	83.6 pCt.
H	5.15	5.40 »

Das  $\beta$ -Dinaphtylharnstoffchlorid reagirt ferner mit Nitroaminen, Phenolaten und Nitrophenolaten. Wir sind mit den Untersuchungen noch beschäftigt, wollten uns durch diese Notiz nur das Arbeitsgebiet offenhalten.

Berlin, den 12. März 1890. Laboratorium des Hrn. Dr. Kühn.

### 119. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. März.)

Umlagerung der Säure  $C_5Cl_6(OH)COOH$  und des Ketons  $C_5Cl_6O$ .

#### Einleitung.

Wie bereits in unserer ersten Mittheilung <sup>1)</sup> erwähnt worden ist, geht die aus dem Hexachlordiketo-*B*-hexen  $C_6Cl_6O_2$ ,  $H_2O$  erhaltene Oxyssäure  $C_5Cl_6(OH)COOH$ , welche unseren Versuchen <sup>2)</sup>

zufolge durch die Formel:

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl} = \text{CCl} \end{array} \text{C} - \text{COOH} \text{ ausgedrückt}$$

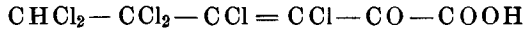
werden muss, beim Erhitzen leicht und vollständig in eine andere bedeutend höher schmelzende Säure von gleicher Zusammensetzung über.

Diese neue Säure hat aber nicht allein die gleiche Zusammensetzung, es kommt ihr auch, wie Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult gezeigt haben, dieselbe Molecularformel zu; die Wärme hat also nicht polymerisirend gewirkt, sondern es ist eine isomere Verbindung entstanden, welche aber noch in sehr naher Beziehung zu der ursprünglichen Säure stehen und eine ähnliche Constitution wie diese besitzen muss, da sie in ihrem Verhalten grosse Uebereinstimmung mit derselben zeigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2723.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 486.

So giebt die neue Säure genau wie diejenige, aus welcher sie erhalten worden ist, eine Acetylverbindung, die ihrerseits in Salze und Aether übergeführt werden kann, woraus ohne Weiteres auf das Vorhandensein von OH und COOH geschlossen werden darf. Die Säure ist also keine Ketonsäure, es kommt ihr nicht die sonst sehr naheliegende Formel:



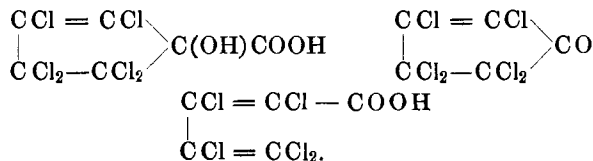
zu, sie ist wie das Ausgangsproduct eine Oxyssäure, von der Formel  $\text{C}_5\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH}$ .

Bei der Oxydation geht sie ebenso wie die ursprüngliche Säure in ein Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  über, welches sich durch höheren Schmelzpunkt von dem früher beschriebenen unterscheidet, in chemischer Beziehung demselben aber wieder gleicht, indem es ebenfalls durch Alkali in eine Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  übergeführt werden kann. Diese Säure selbst verhält sich indessen ganz anders, wie die aus dem niedrig schmelzenden Keton dargestellte. Während, um nur das Wichtigste und in die Augen Fallendste hervorzuheben, die früher beschriebene Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  recht beständig ist, hat man es hier mit einer leicht zersetzlichen Verbindung zu thun; es genügt schon ein gelindes Erwärmen der wässerigen Lösung um eine Zersetzung der Säure herbeizuführen, Kohlensäure spaltet sich ab und man erhält eine Verbindung von der Formel:  $\text{C}_4\text{HCl}_5$ .

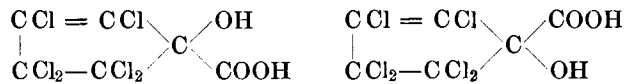
Wir haben den hier erwähnten drei Verbindungen: der Oxyssäure, dem Keton und der aus letzterem dargestellten Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  wegen ihrer Isomerie mit den bereits beschriebenen drei Verbindungen ein grosses Interesse entgegengebracht und uns sehr eingehend mit ihnen beschäftigt; die gegenseitigen Beziehungen der beiden Reihen von Verbindungen dürften auch wohl ausreichend erforscht worden sein, wir sind aber noch nicht in der Lage, alle von uns gemachten Beobachtungen in befriedigender Weise erklären zu können.

Unter Hinweis auf die oben mitgetheilten Beobachtungen schicken wir eine kurze Erörterung der Isomeriefrage voraus, wesentlich um den Gedankengang anzudeuten, welcher uns bei diesen keineswegs einfachen und leichten Untersuchungen geleitet hat.

Wir gehen davon aus, dass den in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Verbindungen  $\text{C}_5\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH}$ ;  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  und  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  die folgenden Structurformeln zukommen:



Trägt man nun jeder Möglichkeit Rechnung, so kann die Isomerie entweder eine geometrische (stereochemische) — im Sinne von van't Hoff und Wislicenus — sein oder aber eine chemische durch die gewöhnlichen Formeln ausdrückbare. Da ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in den Oxysäuren vorhanden ist, so liegt der Gedanke an eine Isomerie der ersteren Art sehr nahe, man würde dann die beiden folgenden räumlich zu denkenden Formeln aufstellen müssen:



Die beiden Säuren wären nichts anderes als verschiedene Formen derselben chemischen Verbindung, vergleichbar mit den beiden Modificationen der Mandelsäure oder den beiden Milchsäuren.

Derartige Verbindungen müssen aber identische Oxydationsproducte (Ketone  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ ) liefern, was nicht der Fall ist; die entstehenden Ketone sind verschieden, nicht nur physikalisch, wie die beiden Modificationen des Benzophenons, deren Verhalten Zincke<sup>1)</sup> eingehend untersucht hat, sondern auch chemisch; beide Ketone lassen sich zwar wie wir weiter unten zeigen werden, in einander überführen, liefern aber, und das ist hier das Ausschlaggebende, zwei Säuren  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  von durchaus verschiedenem Verhalten. Eine sogenannte geometrische Isomerie ist daher nach unserer Ueberzeugung ausgeschlossen.

Was den zweiten Punkt angeht, also das Vorhandensein einer einfachen chemischen Isomerie, so sind hier verschiedene Fälle in Betracht zu ziehen; es ist möglich, dass sich die Verbindungen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_5\text{H}_6$  ableiten, es ist aber auch möglich, dass die Grundkohlenwasserstoffe identisch sind. Im letzteren Falle muss die Isomerie der Oxysäuren auf der gegenseitigen Stellung der OH- und COOH-Gruppe oder auf der Stellung der Chloratome gegenüber der C.OH-Gruppe beruhen und in entsprechender Weise ist dann die Isomerie der Ketone zu erklären.

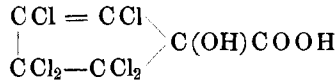
Liegen den isomeren Verbindungen verschiedene Kohlenwasserstoffe zu Grunde, so können die neue Oxysäure und das neue Keton selbstverständlich keine Derivate eines ringförmigen Pentens sein, sie müssen offene Ketten oder vier- resp. dreigliedrige Ringe mit einer oder zwei Seitenketten enthalten. Dass letzteres durchaus unwahrscheinlich ist, bedarf keiner Erwähnung und weiteren

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 576; Ann. Chem. Pharm. 159, 381.

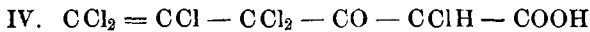
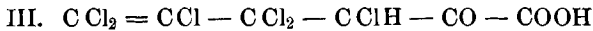
Auseinandersetzung; anders ist es mit den offenen Ketten, hier kann man an die beiden folgenden Formeln denken:



von denen dann die erstere die wahrscheinlichste sein würde. Eine solche Verbindung könnte aus der Oxysäure:



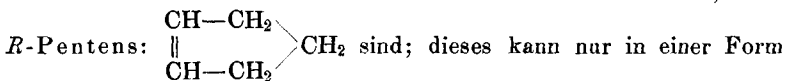
durch Öffnen des Ringes und Verschiebung der Chloratome leicht entstehen, man sollte aber meinen, dass sowohl sie, wie auch die Verbindung II nicht Oxysäuren bleiben, sondern sofort in Keton-säuren:



übergehen würden. Die Formel II schliesst überdies die Bildung eines Ketons  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  bei der Oxydation gänzlich aus, nach der Formel I erscheint sie allerdings möglich, aber das Keton müsste dann die eigenartige Structur:  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl}_2 - \text{CCl} = \text{CO}$  besitzen. Die Möglichkeit der Existenz eines solchen Ketons kann nicht in Abrede gestellt werden und wird auch zugegeben werden müssen, dass dasselbe durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von  $\text{HCl}$  in eine Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  übergehen kann, also ebenso gegen Alkali reagiren wird wie ein *R*-Pentenketon, aber die entstehende Säure muss nothwendigerweise identisch sein mit der früher beschriebenen durch die Formel:  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COOH}$  ausgedrückten.

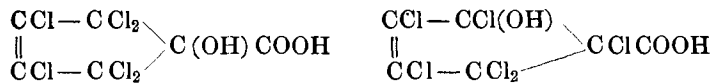
In der That entsteht diese Säure bei der Einwirkung von Alkali auf das neue Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ , aber doch nur in geringer Menge; als Hauptproduct bildet sich immer die in ihrem Verhalten so ganz verschiedene isomere Säure. Demnach will es scheinen, als ob jene Formeln weder für die Oxysäure noch für das Keton in Betracht kommen können.

Ist dieses thatsächlich der Fall, so bleibt nur noch die zuletzt gemachte Annahme übrig, dass die beiden Oxysäuren und die beiden Ketone Derivate ein und desselben Kohlenwasserstoffes, eines



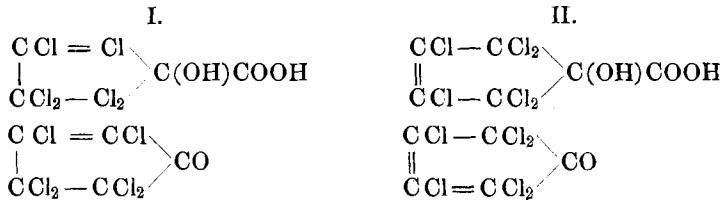
existiren und die Isomerie muss daher in einer verschiedenen Gruppierung der an dem Pentenring stehenden Atome oder Atomgruppen ihren Grund haben. Die gegenseitigen Beziehungen der OH-

und COOH-Gruppe müssen indessen in beiden Säuren dieselben sein, man kann nicht die beiden Formeln

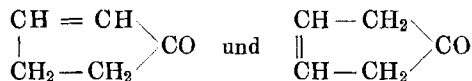


gegenüberstellen wollen, die letztere lässt die Bildung eines Ketons  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  als unmöglich erscheinen, ganz abgesehen davon, dass eine derartige Verbindung wohl sofort Salzsäure verlieren und in eine Ketonsäure übergehen würde.

Die Chloratome können dagegen der C(OH)- oder CO-Gruppe gegenüber eine verschiedene Stellung einnehmen, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



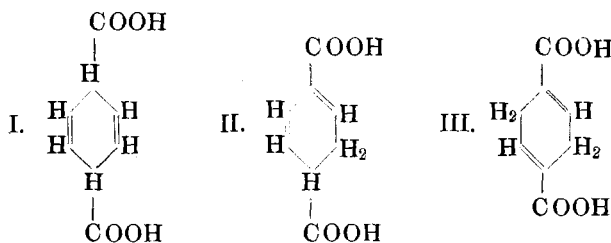
Die Formeln I kommen den früher beschriebenen Verbindungen zu, während die Formeln II den hier in Rede stehenden isomeren Verbindungen zu geben sein werden. Wir haben es in den letzteren mit einer zweiten Reihe von Abkömmlingen des *R*-Pentens zu thun, welche sich von den ersten durch die Stellung der C(OH)- und CO-Gruppe zu der doppelten Bindung unterscheiden; auch die diesen Derivaten zu Grunde liegenden halogenfreien Verbindungen müssen isomere sein, z. B.



Der Vorgang beim Erhitzen der Oxysäure würde also in einer Aenderung der Lage der Chloratome bestehen; das eine Chloratom löst sich von einem Kohlenstoffatom los und wird von einem anderen gebunden, wodurch natürlich auch die Lage der doppelten Bindung eine Aenderung erfährt.

Dass eine solche Wanderung verhältnissmässig leicht eintritt, beruht wohl darauf, dass die Atomgruppierung in der Oxysäure II die stabilere ist; das Molekül derselben ist symmetrischer construiert wie das der Oxysäure I, letztere würde die labilere, erstere die stabilere der beiden Verbindungen  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{OH} - \text{COOH}$  sein. Deshalb gelingt es auch nicht, die Umwandlung in umgekehrter Richtung herbeizuführen; auch stellt sich kein Gleichgewichtszustand her, die Umwandlung geht vielmehr bei genügendem Erhitzen völlig zu Ende.

Es treten hier also ähnliche Umlagerungen ein, wie sie v. Baeyer in seinen Mittheilungen über die hydrirten Terephtalsäuren schildert<sup>1)</sup>, nur mit dem Unterschied, dass bei diesen letzteren die Umwandlung in wässeriger oder alkalischer Lösung erfolgt, möglicher Weise also durch Addition und Abspaltung von Wasser zu Stande kommt. Nach den Beobachtungen v. Baeyer's geht die als  $\Delta$  2—5 bezeichnete Dihydroterephtalsäure (I) durch Kochen mit Wasser in eine  $\Delta$  1—5 Säure (II) und diese durch Kochen mit Natronlauge in eine  $\Delta$  1—4 Säure (III) über:



v. Baeyer bezeichnet I als doppelt labil, II als einfach labil, III als stabil.

Ob auch bei unserer Säure in wässeriger Lösung die Umwandlung eintritt, haben wir nicht entscheiden können, da die Säuren sich in Lösung leicht zersetzen, unmöglich ist es nicht, da beide Säuren beim Kochen mit Wasser ein und dasselbe Zersetzungsproduct liefern, den schon in unserer ersten Abhandlung erwähnten chinonartigen Körper.

In anderen Lösungsmitteln — Benzol, Chloroform, Eisessig — konnte eine Umlagerung der Oxysäure nicht erzielt werden, es tritt bei etwas stärkerem Erhitzen Verharzung oder Bildung von braunen Producten ein. Leicht gelingt aber die Ueberführung in die zweite Säure beim Erhitzen mit viel trockenem Brom auf  $100^\circ$ , die Umwandlung geht hier genau wie beim Erhitzen für sich vollständig zu Ende; eine rückläufige Reaction hat nicht beobachtet werden können.

Anders stellen sich die Verhältnisse bei den beiden Ketonen; anfangs glaubten wir allerdings auch hier eine labile Verbindung gegenüber einer stabilen unterscheiden zu können



es gelang leicht, das niedrig schmelzende Keton durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in das hochschmelzende überzuführen, aber die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 268 u. f.

Ueberführung war, wie sich bald herausstellte, nur eine partielle, sie konnte auch durch längeres Erhitzen nicht zu Ende geführt werden, das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes war unverkennbar. Dementsprechend liess sich auch das höher schmelzende Keton durch Erhitzen theilweise in das niedrig schmelzende verwandeln.

An der Zulässigkeit unserer Erklärung der Isomerie können diese Beobachtungen aber nichts ändern, wir dürfen hier nicht, worauf schon oben hingewiesen wurde, das Vorhandensein zweier Zustände ein und derselben Substanz annehmen, nicht an eine besondere Art von physikalischer Isomerie bei den Ketonen denken.

Bei den Oxyssäuren findet allerdings eine rückläufige Reaction beim Erhitzen nicht statt, während dieselbe bei den Ketonen eintritt, aber dieses verschiedene Verhalten kann in der verschiedenen Natur der betreffenden Verbindungen seinen Grund haben, also in dem Vorhandensein von C.OH in der einen Verbindung gegenüber dem Vorkommen von CO in der anderen; im Sinne der von Wislicenus entwickelten Lehren wird man sagen können, das C.OH sei positiver und beeinflusse die Chloratome mehr als das CO und der Platzwechsel dieser letzteren erfolge daher in den Oxyssäuren leicht und nur in einer Richtung, ähnlich wie nach Wislicenus die bevorzugte Stellung aus der weniger bevorzugten hervorgeht.

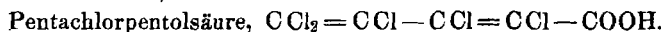
Wie erinnerlich sein wird, haben wir den Beweis für die Constitution der ersten Reihe von Pentenderivaten dadurch erbracht, dass wir die Säure  $C_4Cl_5COOH$  zu Propylidenessigsäure:  $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$  reducirten und sie auf diese Weise als  $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$  feststellten. Angesichts der von Baeyer <sup>1)</sup> und von Rupe <sup>2)</sup> über die Verschiebung von doppelten Bindungen in ungesättigten Säuren speciell der Hydromuconsäure gemachten Beobachtungen können unsere Versuche an ihrer Beweiskraft verloren haben; es kann jetzt einerseits als fraglich erscheinen, ob die von uns durch Reduction erhaltene Säure  $C_4H_7COOH$  wirklich Propylidenessigsäure und nicht etwa Aethylidenpropionsäure,  $CH_3-CH=CH-CH_2COOH$  ist, andererseits, wenn wirklich die erstere Säure vorliegt, ob dieselbe nicht durch Umlagerung aus Aethylidenpropionsäure entstanden ist.

Derartige Fragen sind um so berechtigter, als die Verhältnisse bei der Muconsäure oder Dichlormuconsäure denjenigen unserer Säure merkwürdig ähnlich sind; nach v. Baeyer und Rupe ent-

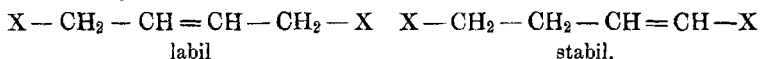
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 268.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 256, 1.

halten erstere Säuren die beiden doppelten Bindungen an derselben Stelle, wo wir sie in der Pentachlorpentolsäure annehmen:



Bei der Reduction liefert nun nach Rupe's Angaben Muconsäure und Dichlormuconsäure die labile Form der Hydromuconsäure, welche beim Kochen mit Natronlauge in die stabile Form übergeht <sup>1)</sup>).



In gleicher Weise könnte die Reduction der Pentachlorpentolsäure verlaufen, es würde die Säure  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ , also Aethylidenpropionsäure, entstehen, welche nach den Untersuchungen von Fränkel und Fittig <sup>2)</sup> sich dadurch charakterisirt, dass sie leicht in Valerolacton übergeführt werden kann.

Eine Identificirung unserer Säure mit der von Fränkel und Fittig untersuchten unterliegt darnach keinen Schwierigkeiten; wir würden uns auch, wenn schon damals die Umlagerungen der Hydromuconsäure bekannt gewesen wären, eingehender mit der durch Reduction erhaltenen Säure beschäftigt haben, so aber schien uns zur Feststellung der Natur derselben ein genauer Vergleich mit der aus Propionaldehyd und Malonsäure erhaltenen Säure völlig ausreichend zu sein.

Jedenfalls soll die Untersuchung jener Säure wieder aufgenommen werden, und stellt sie sich dann thatsächlich als eine Propylidenessigsäure heraus, so wollen wir versuchen, ob diese letztere aus der Aethylidenessigsäure durch Erhitzen in alkoholischer Lösung sich bilden kann; dieser Versuch ist unerlässlich, da wir die Reduction im Dampfbade zu Ende geführt haben.

Die Verhältnisse liegen hier jetzt sehr complicirt, und erscheinen uns deshalb die oben geschilderten Umwandlungen der Oxysäure und

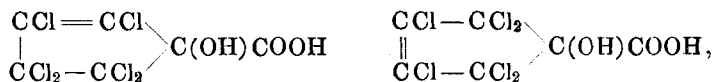
<sup>1)</sup> Um den Uebergang der Muconsäure,  $\text{X} - \overset{\alpha}{\text{C}} = \overset{\beta}{\text{C}} - \overset{\beta}{\text{C}} = \overset{\alpha}{\text{C}} - \text{X}$ , in die labile Hydromuconsäure,  $\text{X} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{X}$ , zu erklären, nimmt Rupe an, dass sich der Wasserstoff an die beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatome anlagere und dadurch eine doppelte Bindung zwischen den beiden  $\beta$ -Kohlenstoffatomen hervorgerufen werde. Eine Lösung der einen doppelten Bindung (die Formel der Muconsäure als richtig vorausgesetzt) kann allerdings nicht eintreten, da sonst sofort die stabile Hydromuconsäure sich gebildet haben würde; aber sollte man nicht Angesichts derartiger Beobachtungen überhaupt auf die Annahme von doppelten Bindungen in der Muconsäure Verzicht leisten und dieselbe durch die Formel:  $\text{X} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{X}$  ausdrücken müssen? Th. Z.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 255, 18.



des Ketons um so werthvoller, wir glauben in ihnen eine Bestätigung der früher angenommenen Formeln erblicken zu dürfen.

Vergleicht man die beiden folgenden Formeln:



so wird man die Gruppierung der Atome in der ersteren für weniger stabil halten dürfen und bei einem so construirten Körper leichter eine Umwandlung verstehen, als bei einem, welcher die Atome so enthält, wie es die zweite Formel angiebt.

Mit Hülfe der gegebenen Formeln lassen sich also die Beziehungen der Oxysäuren und der Ketone ohne Schwierigkeiten in ausreichender Weise erklären, und sollte man demnach meinen, dass auch die Beziehungen der beiden Säuren  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  sich leicht feststellen lassen müssten, zumal, wenn die Constitution der einen Säure als bereits bekannt angesehen wird. Hier bieten sich aber eigenthümliche Schwierigkeiten, welche in der grossen Zersetzbarkeit der neuen Säure und der Schwierigkeit, charakteristische Umwandlungsproducte darstellen zu können, ihren Hauptgrund haben. Schon die Ueberführung des zweiten Ketons,  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ , in die Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$  ist nicht leicht, man muss bei Temperaturen unter  $0^\circ$  arbeiten, darf auch das Keton resp. die daraus entstehende Säure nicht direct in Lösung bringen, da in der alkalischen Lösung rasch theilweise Verharzung eintritt. Auch in wässriger Lösung ist die Säure sehr unbeständig; wie schon erwähnt, genügt gelindes Erwärmen, um die Zersetzung — Abscheidung einer indifferenten Verbindung  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{H}$  und Freiwerden von Kohlensäure — herbeizuführen. Von irgend einer Aehnlichkeit der beiden Säuren kann keine Rede sein und sollte man von vornherein eine durchaus verschiedene Constitution derselben voraussetzen.

Man kann aber nicht daran zweifeln, dass die Einwirkung von Alkali auf das Keton  $\begin{array}{ccc} \text{CCl} - \text{CCl}_2 & \left. \vphantom{\text{CCl} - \text{CCl}_2} \right\} & \text{CO} \\ || & & \\ \text{CCl} - \text{CCl}_2 & & \end{array}$  ebenso verläuft, wie bei dem isomeren Keton, es werden zunächst die Elemente von Wasser aufgenommen, wodurch die Säure  $\text{CCl}_2\text{H} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CCl}_2 - \text{COOH}$  entsteht, welche aber sofort Salzsäure verliert, wodurch — einfache Reaction vorausgesetzt — eine der drei folgenden Säuren entstehen muss:

- I.  $\text{CCl}_2 = \text{C} = \text{CCl} - \text{CCl}_2 - \text{COOH},$
- II.  $\text{CCl}_2 - \text{CCl} = \text{C} - \text{CCl}_2 - \text{COOH},$
- III.  $\text{CCl}_2 - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CCl} - \text{COOH}.$

Von keiner dieser Säuren wird man aber die geschilderte leichte Zersetzbarkeit erwarten können.

In derselben Weise wie bei der schon beschriebenen Säure  $C_4Cl_5COOH$  haben wir auch hier versucht, durch Reduction eine Säure  $C_4H_7COOH$  darzustellen, wir hofften zu einer bekannten oder ihrer Constitution nach leicht aufklärbaren Säure zu gelangen. Wir haben auch eine mit Wasserdämpfen flüchtige, stark nach Fettsäuren riechende Säure erhalten, deren Kalksalz dem der Propylidenessigsäure sehr ähnlich sieht und in der Zusammensetzung annähernd der Formel  $C_4H_7COO$  ca entspricht, aber diese Säure besitzt höchst merkwürdige Eigenschaften, sie wirkt stark reducirend, scheidet z. B. aus Silber- und Quecksilbernitrat die Metalle aus, fällt aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul, kurz verhält sich genau wie ein Aldehyd, mit welchem sie auch die Eigenschaft theilt, rosanilinschweflige Säure zu röthen.

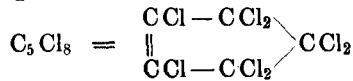
Dieses Verhalten lässt sich vor der Hand in keiner Weise erklären; Annahmen, wie das Vorhandensein einer dreifachen Bindung oder einer Gruppe  $-CO-COH$  an Stelle von  $=CH-COOH$  in der Säure dürfen ohne experimentelle Begründung nicht gemacht werden und zu einer solchen haben wir von dem sehr mühsam darstellbaren Material noch nicht genügend in Händen.

Dass bei der Spaltung des Ketons mit Alkali neben der neuen, ihrer Constitution nach unbekanntem Säure immer die isomere Säure  $C_4Cl_5COOH$  entsteht, wurde schon oben erwähnt; die Bildung derselben kann darauf beruhen, dass bei der Einwirkung von Alkali ein Theil des symmetrischen Ketons in das unsymmetrische verwandelt wird. Für wahrscheinlich halten wir dieses aber nicht, uns scheint die Säure  $CCl_2=C=CCl-CCl_2-COOH$ , welche durch Abspaltung von  $HCl$  aus dem ersteren Spaltungsproduct entstehen kann, die Muttersubstanz für die in Rede stehende Säure zu sein; in derselben sind die Chloratomen sehr ungleich vertheilt, die Säure wird unbeständig sein und sehr leicht in die beständige:  $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$  übergehen können. Daraus würde dann allerdings mit einiger Wahrscheinlichkeit folgen, dass die neue leicht zersetzliche Säure nicht durch jene Formel ausgedrückt werden kann, thatsächlich haben wir dieselbe auch noch nicht in die isomere Säure umwandeln können.

In der Erwartung, die oben entwickelten Beziehungen der Oxy-säuren und Ketone experimentell in sicherer Weise begründen zu können, haben wir auf die genannten Verbindungen Phosphor-pentachlorid einwirken lassen.

Wir hofften aus den Oxy-säuren zwei isomere Säuren  $C_5Cl_7COOH$  zu erhalten, welche einerseits, wenn unsere Ansicht über die Natur

der ersteren die richtige war, durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zwei verschiedene Chlorverbindungen  $\text{C}_5\text{Cl}_7\text{H}$  und weiter ein und dasselbe Chlorid:

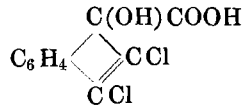


liefern mussten, andererseits durch Erhitzen eine Ueberführung in einander gestatten konnten. Aus den beiden Ketonen musste dagegen ein identischer Körper, nämlich das erwähnte Chlorid  $\text{C}_5\text{Cl}_8$  sich bilden.

Bei den Oxysäuren hat leider das Experiment ein ganz anderes Resultat ergeben, beide Oxysäuren gaben isomere Phosphorsäureaether —  $\text{C}_5\text{Cl}_6 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{OPO(OH)}_2 \end{array}$ , bei den Ketonen ist unsere Erwartung

eingetroffen, beide liefern dasselbe Chlorid  $\text{C}_5\text{Cl}_8$ , aber der Versuch ist für den gedachten Zweck nicht beweisend, weil die Reaction eine hohe Temperatur beansprucht, bei welcher eine Umlagerung nicht ausgeschlossen erscheint.

Auch mit Schwefelsäure haben wir die Oxysäuren behandelt, in der Hoffnung, sie dadurch in Ketonsäuren  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{OCCOOH}$  überführen zu können, eine Reaction, welche dem Einen von uns schon vor längerer Zeit bei der Dichloroxyindencarbonsäure

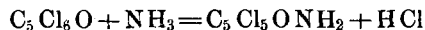


gelingen ist; diese verliert Salzsäure und geht in die Ketonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{ClOCCOOH}$  über und ganz ähnlich verhalten sich nach den Versuchen von Hantzsch zwei Oxysäuren der Pentenreihe. Beide Säuren  $\text{C}_5\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH}$  haben sehr unbefriedigende Resultate ergeben, was vielleicht an der Unbeständigkeit der entstehenden Ketonsäure liegt.

Besonderes Interesse verdient noch das Verhalten der Ketone gegen Ammoniak und gegen Cyanwasserstoff.

Auf Grund zahlreicher bei der Untersuchung der Ketochloride gemachten Beobachtungen erwarteten wir bei der Einwirkung von Ammoniak die Bildung von zwei Säureamiden, aus dem Keton  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl} - \text{CCl} \end{array} \text{CO}$ , also das Amid der Säure  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COOH}$ , welche aus jenem Keton durch Alkali gewonnen wird.

Beide Ketone reagiren in der That mit Ammoniak nach der Gleichung:



aber das obige Keton liefert nicht das Amid der zugehörigen Säure, sondern eine Verbindung, welche überhaupt kein Amid ist, und aus welcher die Säure  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COOH}$  nicht dargestellt werden kann. In Alkali löst sie sich unter Verbreitung eines Geruches nach Isocyanverbindungen auf und wird bei längerer Berührung damit zersetzt, Säuren greifen sie dagegen nicht an.

Möglicherweise liegt hier eine Verbindung  $\begin{array}{c} \text{CCl} = \text{ClC} - \text{CO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CCl}_2 - \text{ClHC} - \text{NH} \end{array}$  vor, deren Bildung leicht verständlich sein würde.

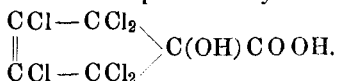
Durchaus anders verhält sich das zweite Keton (Schmelzpunkt  $92^\circ$ ); dasselbe liefert ein Säureamid und zwar das Amid derjenigen Säure, welche aus dem bei  $31^\circ$  schmelzenden Keton durch Alkali in glatter Reaction entsteht. Dass jenes Amid vorliegt, haben wir dadurch bewiesen, dass wir einerseits die Ammoniakverbindung aus dem Keton von  $92^\circ$  Schmelzpunkt durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali in die Säure  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COOH}$  überführten, andererseits dieselbe Verbindung aus der Säure, welche aus dem Keton von  $31^\circ$  Schmelzpunkt erhalten worden war, darstellten.

Es lässt sich somit in leidlich glatter Reaction das Keton  $\begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl}_2 \\ || \\ \text{CCl} - \text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$  in ein Derivat aus dem Keton  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \\ | \qquad | \\ \text{CCl} \qquad \text{CCl} \end{array} \text{CO}$  überführen, jedenfalls ein Beweis für die nahen Beziehungen der beiden Verbindungen, sonst aber nicht gerade leicht verständlich und wohl geeignet, Zweifel zu erwecken, ob unsere Anschauungen über die beiden Ketone richtig sind, ob hier nicht vielleicht Verbindungen vorliegen, zu deren Erklärung die jetzige Theorie nicht ausreicht. Auf keinen Fall ist einzusehen — die Reaction mag verlaufen wie sie will — warum sich die beiden Ketone verschieden verhalten.

Was die Einwirkung von Cyanwasserstoff angeht, so giebt das höher schmelzende Keton mit grosser Leichtigkeit ein gut charakterisiertes Cyanid, dasselbe löst sich ohne Veränderung in kohlensaurem Natron, spaltet sich aber beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure in Blausäure und das Keton, während kalte concentrirte Salzsäure keine Einwirkung zeigt. Die Ueberführung in die Oxysäure, welche von Wichtigkeit sein könnte, ist in Folge dessen noch nicht gelungen, aber die Löslichkeit in Soda zeigt, dass jedenfalls ein Oxycyanid und nicht etwa ein Ketocyanid vorliegt.

## Experimenteller Theil.

$\gamma:\gamma$ -Hexachlor-*R*-pentenoxy-carbonsäure<sup>1)</sup>,

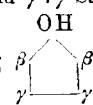


Die Umwandlung der  $\beta:\gamma$ -Hexachlor-*R*-pentenoxy-carbonsäure in die isomere  $\gamma:\gamma$ -Säure vollzieht sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur — bei 120 bis 130° — beansprucht aber zur Vollendung eine längere Zeit; sie verläuft rascher bei höherer Temperatur, doch ist die Ausbeute dann häufig eine schlechtere; über 170° darf in keinem Fall erhitzt werden, da sonst weitgehende Zersetzungen eintreten.

Das Erhitzen der Säure nimmt man am besten in grossen flachen Uhrschaalen vor, welche mit etwa 10 g Substanz beschickt zu mehreren in einem Trockenschrank einer Temperatur von 120—140° ausgesetzt werden. Die Säure schmilzt und bleibt scheinbar unverändert einige Zeit in flüssigem Zustand, plötzlich aber tritt Krystallisation ein — meist nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde — und die schwach bräunlich oder gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrt rasch zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird gepulvert und mit kaltem Benzin ausgezogen, um die entstandenen Nebenprodukte, braune schmierige Oele, zu entfernen, dann der Rückstand zur weiteren Reinigung aus heissem Benzol-Benzin umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel die Säure in grossen klaren, rasch verwitternden Krystallen erhalten wird.

Die Ausbeute ist eine gute, man erhält in der Regel 80 pCt. der angewandten  $\beta:\gamma$ -Säure. Im Anfang unsrer Versuche, als wir die Bedingungen der Umwandlungen noch nicht genau kannten, ist es wohl vorgekommen, dass ein Theil der Säure unverändert blieb, meist aber ist die Umwandlung eine vollständige und die Reinigung der neuen Säure daher leichter zu erreichen.

Von der  $\beta:\gamma$ -Säure unterscheidet sich die  $\gamma:\gamma$ -Säure ganz wesentlich durch den höheren Schmelzpunkt, sie schmilzt bei 186° unter stürmischer Zersetzung, kann also in höherer Temperatur nicht etwa in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich löslich, während die  $\beta:\gamma$ -Säure schwer löslich ist; die Lösung reagirt stark sauer und scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure die gelöste Säure in weissen Nadeln unverändert aus.

<sup>1)</sup> Wir unterscheiden die beiden Säuren als  $\beta:\gamma$ - und  $\gamma:\gamma$ -Säuren, wo durch die Stellung der doppelten Bindung in dem Fünfring  bezeichnet wird.

In Benzin ist die  $\gamma:\gamma$ -Säure nicht leicht löslich, in heissem Benzol leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt sie daraus in weissen feinen Nadeln, welche kein Benzol enthalten, während aus einer Lösung in Benzin-Benzol grosse, farblose, klare Prismen anschliessen, welche an der Luft verwittern und Benzol enthalten. Auch aus einer Lösung in Aether und Benzin werden grosse, gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche aber an der Luft unter Verlust von Aether rasch zu einem weissen Pulver zerfallen. In Essigsäure ist die Säure leicht löslich, Zusatz von Wasser fällt sie nicht aus.

I. 0.2565 g lieferten 0.1992 g Kohlensäure und 0.0160 g Wasser.

II. 0.1158 g lieferten 0.2970 g Chlorsilber.

		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Ber. <sup>1)</sup> für $C_6Cl_6HO_3$				
C	21.51	21.18	—	»
H	0.60	0.69	—	»
Cl	63.55	—	63.42	»

Eine Moleculargewichtsbestimmung<sup>2)</sup> nach Raoult ergab:

Substanz	Eisessig	Depression	Moleculargewicht
0.4965 g	28.0710 g	0.2090 <sup>0</sup>	330
0.6580 »	28.0710 »	0.2720 <sup>0</sup>	336
1.1545 »	28.0710 »	0.4810 <sup>0</sup>	334

Berechnet: Moleculargewicht = 334.

In ihrem allgemeinen Verhalten gleicht die beschriebene Säure durchaus der ursprünglichen bei 111<sup>0</sup> schmelzenden; sie ist beständig

<sup>1)</sup> Bei der Berechnung der Analysen sind ebenso wie in unseren beiden vorhergehenden Mittheilungen der Atomgewichte von L. Meyer und Seubert benutzt werden.

<sup>2)</sup> Zum Vergleich wurde auch eine Moleculargewichtsbestimmung der ursprünglichen Oxysäure  $C_5Cl_6(OH)COOH$ ,  $H_2O$  ausgeführt.

Substanz	Eisessig	Depression	Moleculargewicht
0.5262 g	31.1654 g	0.357	184
0.3871 »	31.1654 »	0.266	182
1.1121 »	31.1654 »	0.709	196
0.8320 »	31.1654 »	0.519	201
1.8786 »	31.1654 »	1.154	204

Moleculargewicht für die Concentration 0 (durch graphische Extrapolation gefunden) 177. Daher für die wasserfreie Säure  $2 \cdot 177 - 18 = 336$ .

gegen concentrirte Salpetersäure, nimmt in Eisessig oder Chloroform gelöst kein Chlor auf; von Schwefelsäure wird sie unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt, doch konnte kein charakteristisches Zersetzungsproduct erhalten werden. Sehr leicht tritt Zersetzung in wässriger Lösung ein, beim Erwärmen trübt sich dieselbe, Kohlensäure entweicht und es scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, während sich ein intensiver Geruch nach den gechlorten Ketonen bemerkbar macht; der so erhaltene gelbe Körper ist identisch mit dem aus der isomeren Oxysäure erhaltenen.

Mit Acetylchlorid giebt die Säure leicht eine Acetylverbindung, durch Phosphorpentachlorid kann sie in eine Phosphorsäureverbindung übergeführt werden; Chromsäure oxydirt zu dem zugehörigen Keton  $C_5Cl_6O$  (Schmelzpunkt  $92^\circ$ ), gleichzeitig entsteht eine Verbindung von der Formel  $C_{10}Cl_{10}H_2O_3$ , Chlor oxydirt in wässriger Lösung zu dem Keton  $C_5Cl_6O$ , Brom zu einem Keton  $C_5Cl_5BrO$ . Verbindungen mit 10 Atomen treten beim Behandeln mit Halogen nicht auf.

*Salze der Säure.* In reinem Zustande haben wir nur das Baryumsalz dargestellt. Die Alkalisalze sind leicht zersetzlich, ihre Lösungen bräunen sich sehr bald, noch leichter zersetzt sich das Ammonsalz, eine Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak scheidet sehr bald braune humusartige Flocken aus.

Das Baryumsalz,  $(C_5Cl_6OH.COO)_2Ba, 2H_2O$ , wird durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit in Wasser aufgeschlämmten Barythydrat dargestellt; es scheidet sich dabei in feinen verfilzten Nadeln aus.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

- I. 0.1472 g lieferten 0.0407 g Baryumsulfat.  
 II. 0.3117 g lieferten 0.0863 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_5Cl_6OHCOO\text{Ba}, H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
Ba 16.32	16.26	16.28 pCt.

Eine Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, da schon bei  $40^\circ$  Zersetzung eintrat.

Mit Silbernitrat entsteht in der wässrigen und alkoholischen Lösung des Baryumsalzes ein weisser Niederschlag; derselbe war chloresilberhaltig.

*Aether der Säure.* Während sich die Aether der isomeren Säure sehr leicht darstellen lassen, ist hier die Darstellung derselben auf dem gewöhnlichen Wege — Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure — nicht geglückt.

*Acetylverbindung,*  $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOH$ , entsteht sehr leicht beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid und kann sowohl in Salze als auch in Aether übergeführt werden. Sie krystallisirt aus Aether-

benzin in dicken, klaren Krystallen, welche bei 65° schmelzen, an der Luft rasch verstäuben und nun bedeutend höher schmelzen; aus einer Lösung in Soda durch Zusatz von Säure abgeschieden, nimmt die Verbindung Wasser auf, sie schmilzt jetzt bei 100° unter Gasentwicklung, nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 130°, denselben Schmelzpunkt besitzen die aus heissem Benzin erhaltenen und im Vacuum getrockneten Krystalle.

Analyse der wasserfreien Verbindung:

0.2924 g lieferten 0.2734 g Kohlensäure und 0.0314 g Wasser.

Ber. für $C_5Cl_6(O C_2H_3O)COOH$	Gefunden
C 25.48	25.50 pCt.
H 1.06	1.20 »

Das Baryumsalz der Acetylsäure erhält man, wenn man dieselbe in etwas Soda löst, mit Essigsäure schwach ansäuert und dann Chlorbaryum zufügt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in weissen glänzenden Flittern aus; in Wasser ist es ziemlich löslich, viel leichter aber in Alkohol und Aether.

Mit wenig Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde es analysirt.

0.3448 g lieferten 0.0900 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_5Cl_6(O C_2H_3O)COO ba$	Gefunden
Ba 15.44	15.35 pCt.

Aus dem Baryumsalz kann durch Fällen mit salpetersaurem Silber leicht das Silbersalz dargestellt werden; aus concentrirter Lösung fällt es käsig flockig, aus verdünnter Lösung scheidet es sich langsam in feinen oft verzweigten Nadeln aus.

Der Methyläther der Acetylsäure,  $C_5Cl_6(O C_2H_3O)COOCH_3$ , aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus Methylalkohol in weissen, büschelig gestellten Prismen, welche bei 119° schmelzen.

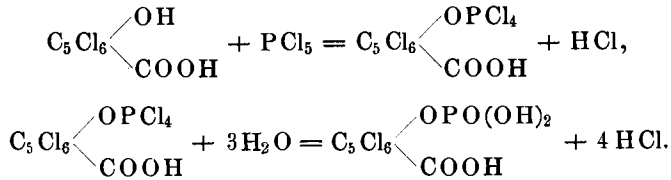
#### *Einwirkung von Phosphorpentachlorid.*

Phosphorsäureäther der  $\gamma:\gamma$ -Hexachlor-R-pentenoxy-carbonsäure,  $C_5Cl_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Phosphorpentachlorid führt die  $\gamma:\gamma$ -Oxysäure nicht, wie wir gehofft hatten, in ein Chlorid  $C_5Cl_7H$  über, es entsteht vielmehr eine Chlorphosphorverbindung der Oxysäure, welche mit Wasser in den entsprechenden Phosphorsäureäther übergeht; ausserdem bildet sich eine Verbindung  $C_5Cl_6O$ , welche identisch ist mit der durch Oxydation der  $\gamma:\gamma$ -Oxysäure erhaltenen.



Die Bildung des Phosphorsäureäthers erklärt sich leicht, die Oxy-säure wirkt hier als Alkohol, es entsteht zunächst eine Verbindung vom Typus  $\text{PCl}_4\text{OR}'$ , welche durch Wasser in  $\text{PO}(\text{OH})_2\text{OR}'$  übergeht:



Weniger leicht erklärt sich die Reaction, welche zu dem Oxydationsproduct der Oxyssäure:  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  führt; von einer eigentlichen Oxydation kann keine Rede sein, um so weniger als nicht Kohlensäure sondern Kohlenoxyd frei wird, auch Phosphortrichlorid nicht nachgewiesen werden konnte. Wahrscheinlich verläuft die Reaction so, dass zunächst das Chlorid der Oxyssäure:  $\text{C}_5\text{Cl}_6 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COCl} \end{array}$  entsteht, welches sich bei weiterem Erhitzen in  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{CO}$  zersetzt. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids würde dann durch die Gleichung:

$\text{C}_5\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH} + \text{PCl}_5 = \text{C}_5\text{Cl}_6\text{O} + \text{CO} + 2\text{HCl} + \text{POCl}_3$   
auszudrücken sein.

Bei der Ausführung der Reaction haben wir die diesen Gleichungen entsprechenden Mengen (8 g Säure, 6 g Phosphorpentachlorid) angewandt und rasch im offenen Gefäss auf  $120^\circ$  erhitzt. Die Masse verflüssigt sich, während gasförmige Producte in Menge entweichen; an der Luft verursachten dieselben nur geringes Rauchen, trotzdem enthalten sie grössere Mengen von Salzsäure, während Kohlensäure resp. Kohlenoxychlorid nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; ausserdem tritt in beträchtlicher Menge ein indifferentes Gas auf, welches mit schön blauer Farbe brennt, und sich dadurch als Kohlenoxyd zu erkennen giebt.

Die Temperatur wird langsam bis  $180^\circ$  gesteigert und mit dem Erhitzen fortgefahren bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist, dann erkalten gelassen und das erstarrte Reactionsproduct zur Zersetzung der vorhandenen Chloride mit etwas Eis oder Schnee versetzt.

Der saure Phosphorsäureäther kann leicht von dem Keton,  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ , durch wiederholtes Ausziehen des Reactionsproductes mit wenig kaltem Wasser getrennt werden; er wird aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in prächtigen, silberglänzenden Schuppen gefällt, welche lufttrocken bei  $170^\circ$  schmolzen, nach dem Trocknen im Vacuum aber schon bei  $152^\circ$  zusammensinterten und dann bei  $215^\circ$  unter Zersetzung sich verflüssigten.

Beim Trocknen im Vacuum verlor die Substanz 9.3 pCt. an Gewicht, was auf einen Gehalt von 2 resp.  $2\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser schliessens lässt (berechnet 8 resp. 9.8 pCt.).

Die bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurde analysirt.

- I. 0.2904 g lieferten 0.1862 g Kohlensäure und 0.0227 g Wasser.
- II. 0.1428 g lieferten 0.2966 g Chlorsilber.
- III. 0.2118 g lieferten 0.0548 g Pyrophosphorsaure Magnesia.

Berechnet		Gefunden		
für $C_5Cl_6 \begin{matrix} <OP \\ <COOH \end{matrix} O_3H_2$		I.	II.	III.
C	17.36	17.49	—	—
H	0.73	0.87	—	—
Cl	51.29	—	51.36	—
P	7.48	—	—	7.23

In kaltem Wasser ist der Phosphorsäureäther ziemlich leicht löslich, in salzsäurehaltigem Wasser dagegen schwer löslich, beim Stehen der Lösungen tritt langsame Verseifung ein, wobei sich die  $\gamma$ : $\gamma$ -Oxysäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit in grossen, dünnen, rhombischen Tafeln abscheidet; beim Kochen der wässrigen Lösung tritt die Verseifung sofort ein.

Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes wurde nach dem Trocknen in Aether-Benzin gelöst: beim Verdunsten dieser Lösung schieden sich dann grosse, wasserhelle Krystalle aus, welche sich durch Schmelzpunkt, Krystallform, Flüchtigkeit und andere Eigenschaften als identisch mit dem durch Oxydation der  $\gamma$ : $\gamma$ -Oxysäure erhaltenen Keton,  $C_5Cl_6O$ , herausstellten.

In kleiner Menge entstehen noch andere Producte, abscheiden konnten wir einen bei  $145^\circ$  schmelzenden Körper, welcher sich in Soda nicht löste, in Natronlauge dagegen löslich war; zu einer Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die isomere Oxysäure (Schmelzpunkt  $110^\circ$ ) giebt ebenfalls einen Phosphorsäureäther; die Einwirkung von Phosphorpentachlorid erfolgt hier sehr leicht, ein Erwärmen ist nicht nöthig, es genügt beide Substanzen in einer Schale innig zusammenzureiben und die flüssig gewordene Masse einige Zeit stehen zu lassen. Dass die Reaction hier ohne Zufuhr von Wärme vor sich geht, ist insofern wichtig, als sonst wohl Umlagerung der Säure eingetreten wäre und man den Phosphorsäureäther der anderen Säure erhalten hätte.

Das Auftreten von Keton  $C_5Cl_6O$  und von Kohlenoxyd konnte nicht beobachtet werden, die Reactionsmasse löste sich bis auf etwas unveränderte Säure in Wasser auf. Durch Salzsäure wird auch hier, wenn schon weniger leicht, der Phosphorsäureäther gefällt; durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Benzin kann er gereinigt werden; zuerst scheiden sich lange, klare Krystallblättchen aus, welche sich später in weisse, zu Krusten vereinigte Nadeln

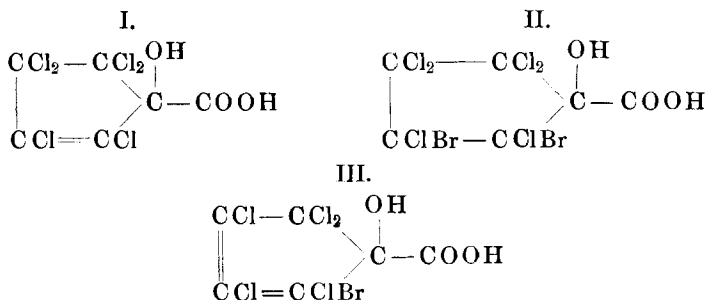
*Umlagerung der  $\beta$ : $\gamma$ -Oxysäure in die  $\gamma$ : $\gamma$ -Oxysäuren bei Gegenwart von Brom.*

Da es uns von Interesse schien, die Umlagerung der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure auch in Lösung durchzuführen, so haben wir die Säure mit den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmittel auf 100° und höher erhitzt, aber ohne jeden Erfolg; entweder tritt keine Einwirkung ein oder es findet weitergehende Zersetzung statt.

Sehr leicht und glatt gelingt aber die Umlagerung, wenn die Säure mit viel trockenem Brom kurze Zeit ( $\frac{3}{4}$ —1 Stunde) auf 100° erhitzt wird; bei viel niedrigerer Temperatur scheint dieselbe nicht mehr einzutreten, wenigstens konnten wir beim Kochen mit Brom keine Veränderung bemerken.

Auf die Anwendung von Brom zu dem angegebenen Zweck sind wir durch Oxydationsversuche gekommen; wie bei der  $\gamma$ : $\gamma$ -Oxysäure erwähnt wurde oxydirt sich dieselbe bei Gegenwart von Wasser durch Brom glatt zu dem Keton,  $C_5Cl_5BrO$ . Es lag nahe denselben Versuch auch mit der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure anzustellen, um ein correspondirendes Keton der ersten Reihe zu erhalten. Ein solches bildet sich aber nicht, sondern wir erhielten — bei kleineren Mengen und günstigen Bedingungen in recht guter Ausbeute, dasselbe Keton,  $C_5Cl_5BrO$ , welches wir aus der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure erhalten hatten.

Diesen Verlauf der Reaction glaubten wir durch Aufnahme von  $Br_2$ , Abspaltung von  $BrCl$  und nachherige Oxydation erklären zu können:



verwandeln, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt. Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysirt:

I. 0.3476 g lieferten 0.2183 g Kohlensäure und und 0.0262 g Wasser.

II. 0.2051 g lieferten 0.4232 g Chlorsilber und 0.0557 g Pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_5Cl_6(OPO_3H_2)COOH$		I.	II.
C	17.36		17.13	— pCt.
H	0.73		0.93	— »
Cl	51.29		—	51.02 »
P	7.48		—	7.59 »

wir hofften durch Ausschluss von Wasser zu der Säure III gelangen zu können, was aber nicht der Fall war; beim Behandeln mit Brom in der oben erwähnten Weise geht die  $\beta$ : $\gamma$ -Säure glatt in die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure über, ohne dass Brom aufgenommen wird, wir erhielten etwa 90 pCt. der angewandten Säure vom Umlagerungsproduct.

0.2725 g lieferten 0.6954 g Halogensilber, welches im Chlorstrom nicht an Gewicht abnahm, also frei von Bromsilber war.

Berechnet	Gefunden
für $C_5Cl_6(OH)COOH$	
Cl    65.55	65.31 pCt.

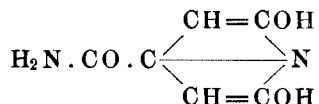
Nebenbei wurde eine kleine Menge des Ketons,  $C_5Cl_6O$  erhalten, welches vorhandenen Spuren von Wasser seine Entstehung verdankt.

(Fortsetzung folgt.)

## 120. S. Ruhemann: Zur Constitution des Citrazinamids.

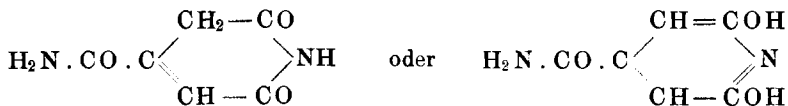
(Eingegangen am 4. März.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich über die Bildung des Amids der Citrazinsäure berichtet und aus seiner Entstehung die Formel



für dasselbe abgeleitet.

In einer kürzlich erschienenen Notiz spricht Hr. Lovén<sup>2)</sup> die Ansicht aus, dass »die Entstehung des Citrazinamids aus Aconitäther weit ungezwungener, seine Bildung aus Acetylcitronensäureäther« wenigstens ebenso leicht zu erklären sei, wenn man für jenes die Formel



annimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 799, 3366.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3053.