

264. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Einleitung.

Nach den Angaben von Benedikt<sup>1)</sup>, der zuerst eingehender die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin untersucht hat, entsteht bei energischer Bromirung desselben in wässriger Lösung eine Verbindung  $C_6Br_2HO$ , welche Phlorobromin genannt wird. Später beobachtete Benedikt<sup>2)</sup>, dass neben diesem Phlorobromin sich öfters eine zweite, nach der Formel  $C_6Br_6O_3$  zusammengesetzte Verbindung bilde, also ein Hexabromphloroglucin.

Das Phlorobromin wurde der Einwirkung von Alkohol und von Ammoniak unterworfen und gefunden, dass es durch Alkohol in Pentabromaceton,  $C_3Br_5HO$ , übergeht, während unter dem Einfluss von Ammoniak neben Bromoform eine Verbindung  $C_6Br_6H_4N_2$  sich bildet.

In Gemeinschaft mit Hazura<sup>3)</sup> hat Benedikt diese Untersuchung einige Jahre später wieder aufgenommen und gezeigt, dass das Phlorobromin fast quantitativ entsteht, wenn die Einwirkung von Brom in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung vor sich geht (1 Theil Phloroglucin, 2000 Theile Wasser, 7 Theile Brom), während bei Anwendung einer concentrirten Lösung und Bromiren in gelinder Wärme (1 Theil Phloroglucin, 100 Theile Wasser von  $40^\circ$  und 9.6 Theile Brom in vier Portionen) neben dem Phlorobromin zwei weitere Verbindungen sich bilden: das schon erwähnte Hexabromphloroglucin,  $C_6Br_6O_3$  und ein Octobromphloroglucin,  $C_6Br_8O_3$ . Das Hexabromphloroglucin wurde auch diesmal in ungenügender Menge und nicht hinreichend rein erhalten, um eine genaue Untersuchung zu gestatten, doch konnten Benedikt und Hazura nachweisen, dass es noch ein Phloroglucinderivat sei, da es sich durch Zinn und Salzsäure wieder in Phloroglucin verwandeln liess. Ein gleiches Verhalten zeigte das Octobromid und wurde dasselbe daher als Hexabromphloroglucindibromid:  $C_6Br_3(OBr)_3.Br_2$  aufgefasst. Das Phlorobromin liess sich dagegen nicht in Phloroglucin zurückverwandeln.

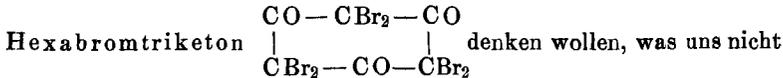
Im Hinblick auf unsere Versuche über die Chlorderivate des Phloroglucins und anderer Phenole verdient jedenfalls die Verbindung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 165.

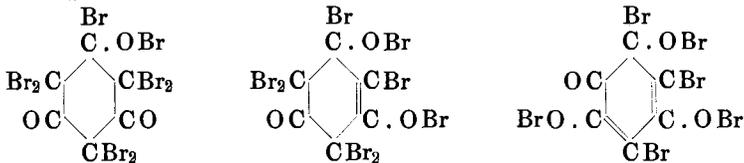
<sup>2)</sup> Jahresber. 1880, 645.

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

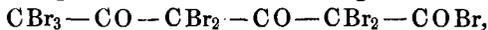
$C_6Br_8O_3$  ein besonderes Interesse; ist dieselbe noch ein Phloroglucin-derivat, enthält sie noch den sechsgliedrigen Ring, so muss sie als ein Bromoxylderivat oder mit anderen Worten als ein Derivat der unterbromigen Säure aufgefasst werden. Von einem Ketobromid im Sinne unserer Auffassung kann hier nicht die Rede sein, man müsste denn an eine Addition von 1 Molekül Brom mit 1 Molekül



zulässig erscheint; unter diesen Verhältnissen wird vielmehr eine der drei folgenden Formeln in Betracht kommen:



Es ist aber auch möglich, dass die Verbindung  $C_6Br_8O_3$  dem Phloroglucin nicht mehr nahe steht, dass sie bereits eine offene Kette enthält, welche sich unter dem Einfluss von Reduktionsmitteln durch Abspaltung von Brom wieder schliesst, wodurch ein Phloroglucinderivat zurückgebildet wird, zunächst das oben formulierte Hexabromtriketon. Die einzig zulässige Formel ist dann die folgende:



welche allerdings ein Säurebromid darstellt, im Uebrigen aber nicht als durchaus unwahrscheinlich hingestellt werden darf, namentlich nicht im Hinblick auf die von Benedikt und Hazura ermittelten Beziehungen jener Verbindung zum Phlorobromin; durch Behandeln mit Brom und Wasser geht das Octobromid in dieses letztere über, welches seinerseits eine offene Kette zu enthalten scheint, da es bei der Reduction kein Phloroglucin zurück bildet. Ist aber in dem Phlorobromin, welches nach Benedikt und Hazura ebenfalls sechs Kohlenstoffatome enthält, eine offene Kette vorhanden, so kann auch das Octobromid eine solche enthalten.

Schwer verständlich ist allerdings, wie durch Einwirkung von Brom und Wasser das Octobromid  $C_6Br_8O_3$  in eine nach der Formel  $C_6Br_9HO$  zusammengesetzte Verbindung übergehen soll; auch die Bildung von Phlorobromin,  $C_6Br_9HO$  aus Phloroglucin,  $C_6H_6O_3$  ist garnicht zu erklären.

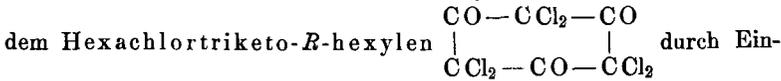
Diese verschiedenen Erwägungen haben uns veranlasst, die Versuche von Benedikt und Hazura zu wiederholen; vor Allem lag uns daran, über die Natur der Verbindung  $C_6Br_8O_3$  in's Reine zu kommen, um eventuell unsere bis jetzt geäußerten und durch zahlreiche Versuche gestützten Ansichten über die Halogenderivate von Phenolen modificiren zu können.

Unsere Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Phloroglucin hat aber ganz andere Resultate ergeben, wie die von Benedikt und Hazura ausgeführte, sowohl was die Zusammensetzung und das Verhalten des Phlorobromins angeht, als auch bezüglich des ganzen Verlaufes der Reaction. Wir haben keine Beobachtung gemacht, welche uns zwingen könnte, die von uns untersuchten Halogenderivate der Phenole anders zu interpretiren, als dieses bis jetzt geschehen ist.

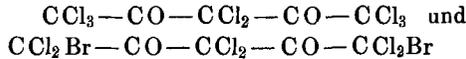
Das Phlorobromin, für welches Benedikt und Hazura die Formel:  $C_6Br_3HO$  aufstellen, besitzt nach unseren Untersuchungen die Zusammensetzung:  $C_5Br_3O_2$ ; es ist seinem Verhalten nach zu urtheilen, nichts anderes als ein Perbromacetylaceton, entsprechend der Formel:



es gehört derselben Reihe von Verbindungen an, wie die beiden aus



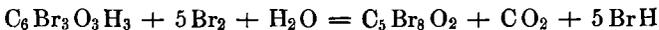
wirkung von Chlor und Brom erhaltenen Producte:  $C_5Cl_8O_2$  und  $C_5Cl_6Br_2O_2$ , für welche wir die Formeln:



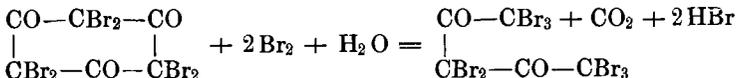
aufgestellt haben.

Bei der Bildung des Phlorobromins — der Kürze wegen behalten wir den Namen bei — aus dem Phloroglucin resp. dem zunächst entstehenden Tribromphloroglucin wird also ein Atom Kohlenstoff abgespalten, welches nur in Form von Kohlensäure austreten kann. In der That ist das Freiwerden von Kohlensäure, wenn man die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin in gelinder Wärme und bei der Concentration von 1:100 vor sich gehen lässt, sehr leicht zu erkennen; Benedikt und Hazura scheinen das Auftreten derselben aber übersehen zu haben oder als unwesentlich zu betrachten, wenigstens erwähnen sie nicht, dass Kohlensäure frei wird.

Dass das Phlorobromin aber direct aus dem Tribromphloroglucin nach der Gleichung:



entsteht, ist wenig wahrscheinlich, die Bildung desselben wird wohl in derselben Weise verlaufen, wie die der beiden oben erwähnten Acetylacetonderivate, d. h. es entsteht zunächst ein Hexabromtriketo-*R*-hexylen, welches durch Brom und Wasser genau so zersetzt wird, wie die correspondirende Chlorverbindung:



Zu erwarten war nun, dass Tribromphloroglucin, welches, wie schon erwähnt, als erstes Product der Bromeinwirkung auftritt, mit Chlor behandelt, ein gemischtes Acetylacetonderivat:



geben würde, während aus Trichlorphloroglucin beim Behandeln mit Brom ein Derivat:

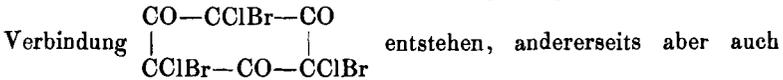


entstehen musste.

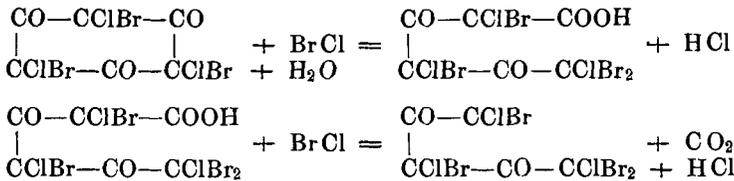
Die erstere Muthmaassung hat sich nicht bestätigt, wohl aber die letztere; bei der Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin bildet sich in der That eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ , welche nur durch die zuletzt gegebene Formel ausgedrückt werden kann.

Merkwürdigerweise wird dieselbe Verbindung auch bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromphloroglucin erhalten, hier aber neben verschiedenen anderen Verbindungen, welche zum Theil ölig waren und deren Natur nicht sicher aufgeklärt werden konnte.

Der Verlauf der Reaction ist jedenfalls verwickelt, einerseits wird durch Aufnahme von Chlor und Abspaltung von Salzsäure die



Brom in Freiheit gesetzt werden, letzteres oder auch Bromchlor führt nun eine Spaltung und Oxydation des obigen Triketons herbei, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken:



Ein solcher Verlauf der Reaction fordert aber, dass gleichzeitig chlorreichere Verbindungen entstehen; das ist nun auch der Fall, ein in geringer Menge erhaltenes Nebenproduct entsprach annähernd der Formel:  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{Br}_2\text{O}_2$  und gab mit Ammoniak ein Zersetzungsproduct, in welchem auf 1 At. Brom 4 At. Chlor enthalten waren (vergl. den experimentellen Theil).

Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin verläuft die Reaction in ähnlicher Weise, zunächst entsteht das gemischte Triketon:  $\text{C}_6\text{Br}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$ , welches dann durch Brom und Wasser zerlegt wird.

Die oben gegebene Constitutionsformel des Phlorobromins glauben wir aus der Zersetzung desselben mit Wasser, mit Alkohol

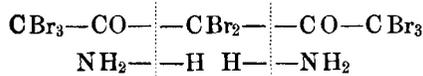
und mit Ammoniak herleiten zu dürfen. Schon Benedikt<sup>1)</sup> hat das Verhalten des Phlorobromins gegen Alkohol und gegen Ammoniak untersucht, bezüglich des ersteren ist er auch zu richtigen Resultaten gekommen, während er sich, was die Erklärung der Einwirkung von Ammoniak angeht, gründlich geirrt hat. Benedikt glaubt beim Behandeln des Phlorobromins mit Ammoniak eine Verbindung  $C_5Br_6H_4N_2$  erhalten zu haben und giebt folgende Zersetzungsgleichung:



Phlorobromin

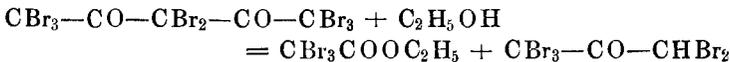
Von der Verbindung  $C_5Br_6H_4N_2$  sagt Benedikt, dass sie bei Behandeln mit Kalilauge Bromoform und Ammoniak gebe und leicht in eine bromhaltige Säure übergeführt werden könne, deren Amid sie wahrscheinlich sei.

Abgesehen von der Zusammensetzung ist das alles richtig, denn jene Verbindung ist nichts anderes als Tribromacetamid:  $CBr_3CONH_2$ , dessen Bildung nach dem folgenden Schema verläuft:



also genau in derselben Weise wie bei der correspondirenden Verbindung  $C Cl_2 Br-CO-CCl_2-CO-CCl_2 Br$ . Durch Behandeln mit Schwefelsäure lässt sich das Tribromacetamid leicht in Tribromessigsäure überführen.

Beim Erhitzen mit Alkohol erhielt Benedikt Pentabromaceton neben einem öligen Körper, welcher aber jedenfalls nichts anderes ist als ein Gemisch von Di- und Tribromessigsäureäther mit Bromoform; die Hauptzersetzung kann durch die Gleichung:



ausgedrückt werden, das Pentabromaceton reagirt dann mit dem Alkohol weiter.

Wendet man an Stelle von Alkohol Wasser an, so entsteht ebenfalls Pentabromaceton, und daneben Bromoform und Kohlensäure als Zersetzungsproducte der Tribromessigsäure.

Wie man sieht, ist das Verhalten des Phlorobromins ganz gleich dem der Verbindung  $C_5Cl_5Br_2O_2$ , welche wir aus dem Triketon,  $C_6Cl_6O_3$ , durch Einwirkung von Wasser und Brom erhielten und da überdies das Phlorobromin auch aus einem Hexabromtriketon  $C_6Br_6O_3$  (vergl. unten) dargestellt werden konnte, so glauben wir bezüglich der Interpretation desselben uns nicht zu irren.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 167.

Dem Phlorobromin,  $C_5Br_3O_2$ , ganz analog verhält sich die aus Trichlorphloroglucin und Brom erhaltene Verbindung,  $C_5Cl_3Br_3O_2$ ; beim Behandeln mit Ammoniak bildet sich Dibromchloracetamid,  $CBr_2ClCONH_2$ , was mit der von uns angenommenen Constitution:  $CBr_2Cl-CO-CClBr-CO-CBr_2Cl$ , durchaus im Einklang steht.

Mehr Mühe und Zeit hat die Untersuchung der Derivate gekostet, welche neben dem Phlorobromin entstehen, sobald die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin in concentrirter Lösung und bei gelinder Wärme erfolgt. Benedikt und Hazura schreiben auf 10 g Phloroglucin 96 g Brom vor, welche in Portionen von 24 g zu dem in 1 L Wasser von  $40^\circ$  gelösten Phloroglucin gesetzt werden sollen; über die Gründe, welche sie zu diesem Verfahren veranlasst haben, äussern sie sich nicht und geben auch nichts über die dabei auftretenden Erscheinungen an, obgleich dieselben ganz charakteristisch sind.

Wir haben Folgendes beobachtet: Nach Zusatz der ersten Portion Brom wird die Flüssigkeit durch das sich ausscheidende voluminöse Tribromphloroglucin fast breiartig, kommt jetzt die zweite Menge hinzu, so tritt rasch Lösung des ausgeschiedenen Bromderivats ein, auf Zusatz der dritten Portion findet Ausscheidung eines öligen bald erstarrenden Körpers statt, während gleichzeitig Kohlensäure entweicht, das Brom verschwindet langsamer; die vierte Portion endlich bewirkt kaum bemerkbare Aenderungen und nur ein kleiner Theil des Broms tritt in Reaction, die Hauptmenge bleibt unverändert und löst sich einfach im Wasser auf. Das nicht verbrauchte Brom haben wir maassanalytisch bestimmt und so gefunden, dass auf 10 g Phloroglucin höchstens 76—80 g Brom verbraucht werden.

Das auf diese Weise erhaltene Rohproduct soll nach Benedikt und Hazura drei verschiedene Verbindungen enthalten: Phlorobromin, die Verbindung  $C_6Br_3O_3$ , und in geringer Menge eine andere von der Formel  $C_6Br_6O_3$  (vergl. oben).

Wir haben nun, obgleich wir die Versuche oft wiederholt haben, die Verbindung,  $C_6Br_3O_3$ , nicht erhalten können, neben dem Phlorobromin,  $C_5Br_3O_2$ , erhielten wir eine Verbindung,  $C_5Br_7HO_2$ , und die Verbindung  $C_6Br_6O_3$ ; die Trennung dieser drei Körper ist ziemlich schwierig, sie gelingt aber viel leichter, wenn weniger Brom bei der Bromirung verwendet wird.

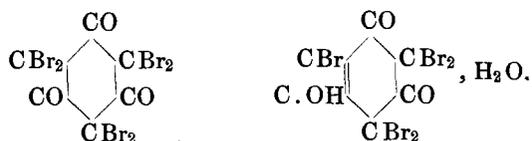
Das negative Resultat unserer Versuche inbetreff der Verbindung  $C_6Br_3O_3$ , beweist natürlich noch nicht, dass dieselbe überhaupt nicht existirt, aber wir halten es doch nicht für unmöglich, dass Benedikt und Hazura ein Gemenge von Phlorobromin resp.  $C_5Br_7HO_2$  mit  $C_6Br_6O_3$  in Händen gehabt haben. Bei Versuchen, diese Verbindungen mit Hilfe von Chloroform zu trennen, erhielten

auch wir einigemal Krystalle von annähernd  $118^{\circ}$  Schmelzpunkt, konnten dieselben aber bei Anwendung anderer Lösungsmittel in Phlorobromin und das Hexabromid zerlegen. Beim Umkrystallisiren machte sich mehrfach auch ein Freiwerden von Brom bemerkbar und dachten wir anfangs, dass eine Zersetzung der Verbindung  $C_6Br_3O_3$  stattgefunden habe und uns dieselbe deshalb entgangen sei, später fanden wir, dass auch bei bromärmeren Verbindungen Abspaltung von Brom eintreten kann, welche meistens von einem Verschmieren der Substanz begleitet ist.

Einige der von Benedikt und Hazura gemachten Beobachtungen lassen sich allerdings nicht mit unserer obigen Annahme in Uebereinstimmung bringen, so der Umstand, dass beim Behandeln mit schwefliger Säure auf ein Molekül der fraglichen Substanz fünf Moleküle Bromwasserstoff entstehen, auch die Bildung einer Verbindung  $C_6H_6Cl_3(OH)_3$  bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure erscheint unverständlich, dieselbe wird freilich nicht klarer, wenn eine Verbindung  $C_6Br_3(OBr)_3Br_2$  vorliegt.

Eine vierte interessante Verbindung erhält man bei nicht zu Ende geführter Bromirung des Phloroglucins; wie oben erwähnt wurde, löst sich nach dem Zugeben der zweiten Portion Brom das ausgeschiedene Tribromphloroglucin wieder auf, und schüttelt man jetzt mit Aether aus, so geht in diesen eine Verbindung:  $C_6Br_5H_3O_4$  oder  $C_6Br_5HO_3, H_2O$  über.

Was die Constitution dieser letzteren Verbindung, sowie der Verbindung  $C_6Br_6O_3$  angeht, so glauben wir beide als Ketobromide des Phloroglucins ansehen und durch die folgenden Formeln ausdrücken zu dürfen:



Die Verbindung  $C_6Br_6O_3$  entspricht unserer Meinung nach dem Hexachlortriketon,  $C_6Cl_6O_3$ , würde also als Hexabromtriketo-*R*-hexylen zu bezeichnen sein; für die zweite Verbindung fehlt es an einem Analogon, man wird sie vorläufig Pentabromdiketo-*R*-hexen nennen können.

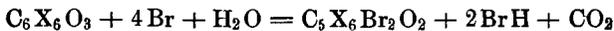
Hervorheben müssen wir indessen, dass beide Verbindungen ganz bemerkenswerthe Verschiedenheiten von dem Hexachlortriketon zeigen, bedeutend grössere als wir erwartet hatten, so dass die Möglichkeit einer anderen Constitution wohl in Erwägung gezogen werden darf. Wir halten eine solche aber nicht für wahrscheinlich, glauben vielmehr, dass es das Brom ist, welches die Verschiedenheit hervor-

ruft, und dass allgemein correspondirende Ketochloride und Bromide ein abweichendes Verhalten zeigen werden.

Die leichte Spaltbarkeit, welche das Hexachlortriketon auszeichnet, fehlt bei den Bromverbindungen; sie sind zwar nicht indifferent gegen Wasser, aber wenn Einwirkung stattfindet, so entsteht der Hauptsache nach Tribromphloroglucin; auch mit Alkohol konnte keine Spaltung erzielt werden und ebenso wenig mit Ammoniak; letzteres wirkt zwar energisch ein, aber die entstehenden Verbindungen zeigten zur Untersuchung wenig geeignete Eigenschaften, nur so viel ist sicher, dass nicht Säureamide mit zwei oder drei Atomen Kohlenstoff hier entstanden sind.

Unter diesen Umständen wäre die Darstellung gemischter Verbindungen von Bedeutung gewesen, die dahin gerichteten Versuche blieben aber erfolglos. Als wir auf wasserfreies Tribromphloroglucin in Chloroformlösung Chlor einwirken liessen, um zu der Verbindung  $C_6Cl_3Br_3O_3$  zu gelangen, wurde sofort Brom frei und wir erhielten reines Hexachlortriketon,  $C_6Cl_6O_3$ ; in wässriger Lösung verläuft, wie schon erwähnt wurde, die Reaction complicirter, und auch die von Brom auf Trichlorphloroglucin hat nicht zum Ziele geführt, als Zwischenproduct kann hier die Verbindung  $C_6Br_3Cl_3O_3$  entstanden sein, sie zersetzt sich aber jedenfalls leicht, da neben Kohlensäure ein Acetylacetonderivat,  $C_5Cl_3Br_5O_2$ , erhalten wurde (vergl. oben).

In Bezug auf das Verhalten bei der Reduction gleichen die beiden Bromverbindungen:  $C_6Br_6O_3$  und  $C_6Br_5HO_3, H_2O$  dem Hexachlortriketon, sie werden zu Tribromphloroglucin,  $C_6Br_3(OH)_3$ , und unter günstigen Umständen auch zu Phloroglucin,  $C_6H_3(OH)_3$ , reducirt. Auch gegen Brom verhalten sich beide wie die Chlorverbindung; während diese in  $C_5Cl_6Br_2O_2$  (Dibromhexachloracetylaceton) übergeht<sup>1)</sup>, liefert das Hexabromtriketon Phlorobromin,  $C_5Br_8O_2$ , welches nach unseren Versuchen ebenfalls ein Acetylacetonderivat ist; die stattfindende Zersetzung kann in beiden Fällen durch die Gleichung:

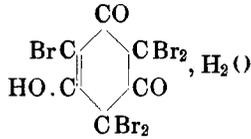


ausgedrückt werden.

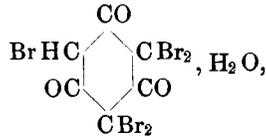
Aus dem Pentabromoxydiketon,  $C_6Br_5HO_3, H_2O$ , entsteht unter den gleichen Bedingungen neben Phlorobromin eine Verbindung  $C_5Br_7HO_2$ ; auch hier verläuft also die Einwirkung von Brom entsprechend der obigen Gleichung. Diese Verbindung  $C_5Br_7HO_2$  ist identisch mit der beim directen Bromiren des Phloroglucins erhaltenen; ihre Constitution soll später erörtert werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 235.

Was die dem Pentabromderivat gegebene Formel:

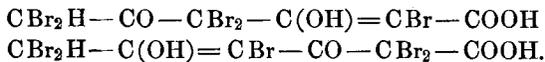


angeht, so sind verschiedene Beobachtungen gemacht worden, welche für dieselbe sprechen; viel weniger wahrscheinlich erscheint uns die Formel:



doch wollen wir nicht in Abrede stellen, dass die Verbindung bei einzelnen Reactionen, entsprechend dieser Gruppierung der Atome, zu reagiren vermag.

Beim Behandeln mit Reducionsmitteln geht das Pentabromid glatt in Tribromphloroglucin über, was entschieden dafür spricht, dass die Verbindung noch den sechsgliedrigen Ring enthält. Auffällig ist aber ihre Löslichkeit in Wasser und die stark saure Reaction, erstere lässt sich allerdings durch das Vorhandensein von Wasser erklären, in der Verbindung kann die Gruppe  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  angenommen werden und diese die Löslichkeit bedingen. Immerhin haben wir überlegt, ob nicht eine der beiden folgenden Formeln für das Pentabromid zu adoptiren sei.



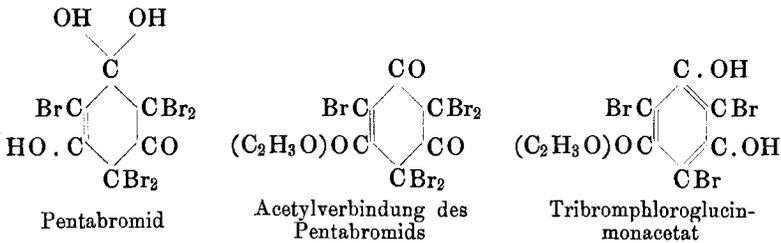
Die Bildung derartiger Verbindungen konnte durch Spaltung eines Pentabromketons unter Aufnahme von Wasser erfolgen; beim Uebergang in Tribromphloroglucin würde dann zunächst der entgegengesetzte Process eintreten, unter Austritt von Wasser sich der Ring schliessen und nun erst die Reduction erfolgen.

Die Darstellung eines Aethers gelang indessen nicht, ebensowenig die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit, die Verbindung war Wasser gegenüber doch zu unbeständig, trotz der niederen Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, trat theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Tribromphloroglucin ein (bei Gegenwart von Säuren ist die Verbindung beständig).

Im Allgemeinen sprechen aber die gemachten Beobachtungen gegen das Vorliegen einer Carboxylverbindung, nur in gezwungener Weise lassen sie sich mit dieser Auffassung vereinigen. So spaltet

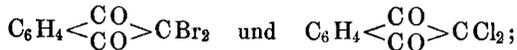
die Pentabromverbindung beim Erhitzen deutlich Wasser ab, doch konnte, da weitere Zersetzungen sich nicht vermeiden liessen, eine genaue Wasserbestimmung nicht ausgeführt werden. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entstand unter Austritt von 2 Mol. Wasser eine Acetylverbindung, welche der Formel  $C_6Br_5O_2OC_2H_3O$  entsprach, diese Acetylverbindung liess sich leicht reduciren, wobei eine Verbindung von der Formel  $C_6Br_3O_2H_2OC_2H_3O$  sich bildete, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Tribromphloroglucintriacetat,  $C_6Br_3(O_2C_2H_3O)_3$ , übergeführt werden konnte.

Alle diese Umsetzungen erklären sich leicht durch die oben gegebene Formel des Pentabromids:

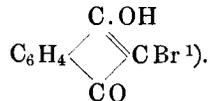


und es ist kaum anzunehmen, dass die erstere Verbindung den sechsgliedrigen Ring nicht enthalten sollte, um so weniger, als schon die Einwirkung von Wasser genügt, um Ueberführung in Tribromphloroglucin herbeizuführen.

In dem Verhalten gegen Wasser liegt der Hauptunterschied zwischen dem Hexachlorketon des Phloroglucins und den beiden Bromketoderivaten; während im ersteren Falle unter Aufnahme von Wasser Spaltung erfolgt, tritt im letzteren Falle Abspaltung von unterbromiger Säure ein. Aehnliche Beobachtungen sind übrigens schon früher gemacht worden, wir erinnern nur an das ganz verschiedene Verhalten der beiden Ketoverbindungen:



aus der letzteren lässt sich eine Acetophenoncarbonsäure darstellen, aus der ersteren dagegen nicht; neben anderen Verbindungen entsteht

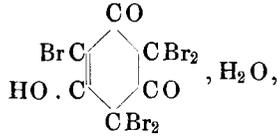


Uebrigens giebt es auch Ketchloride, welche leicht unter Abspaltung von unterchloriger Säure in gechlorte Phenole übergehen,

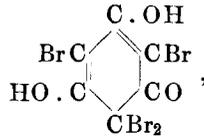
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2388.

so z. B. die Ketochloride von Oxychinolinen, über welche hier zur Zeit gearbeitet wird.

Das Auftreten des Pentabromdiketons,



beim Bromiren von Phloroglucin lässt voraussehen, dass auch das Tetrabrommonoketon,



existenzfähig ist, wahrscheinlich tritt dasselbe als Zwischenproduct bei der Bildung des Pentabromids und ebenso bei der Zersetzung desselben auf; wir haben aber bis jetzt vergebens versucht, die Verbindung zu isoliren, doch sprechen verschiedene Beobachtungen für das Vorhandensein derselben.

Was nun endlich die Verbindung  $\text{C}_5\text{Br}_7\text{HO}_2$  angeht, so steht dieselbe jedenfalls in nahem genetischen Zusammenhang mit dem Pentabromid (vergl. oben); sie wird sich aus diesem in derselben Weise bilden wie das Phlorobromin aus dem Hexabromketon. Daraus darf geschlossen werden, dass es sich auch hier wieder um ein Acetylacetonderivat handelt. Im äusseren Ansehen weicht die fragliche Verbindung allerdings von dem Phlorobromin ab, dafür stimmt sie aber im chemischen Verhalten soweit mit diesem überein, dass wir sie für analog constituirt halten dürfen. Wir geben ihr die folgende Formel:



wonach sie ein Heptabromacetylaceton sein würde.

Wir halten gerade diese Formel für die richtige, weil bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser in reichlicher Menge Pentabromaceton,  $\text{CBr}_3 - \text{CO} - \text{CBr}_2\text{H}$ , entsteht, dessen Bildung ausgeschlossen erscheint, sobald dem Körper die Formel:

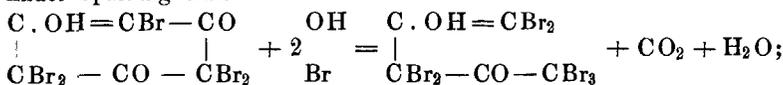


zukommt.

Mit Ammoniak entsteht aus der Heptabromverbindung Tribromacetamid,  $\text{CBr}_3\text{CONH}_2$ , während sich gleichzeitig ein Geruch nach gebromten Aethanen bemerkbar macht; der Nachweis von Dibromacetamid,  $\text{CBr}_2\text{HCONH}_2$ , welches ebenfalls entstehen konnte, gelang nicht. Darnach könnte das Ammoniak eine Spaltung in  $\text{CBr}_3\text{CONH}_2$  und  $\text{CBr}_2\text{H} - \text{CO} - \text{CBr}_2\text{H}$  herbeigeführt haben, doch liess sich auch

das letztere nicht nachweisen. Grössere Mengen von Substanz konnten übrigens für diese Versuche nicht verwendet werden.

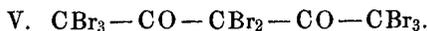
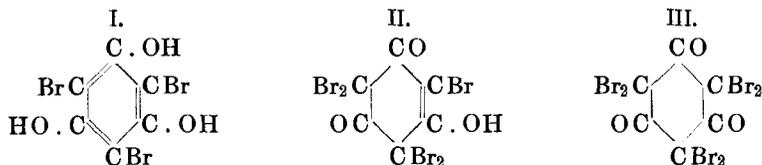
Die Bildung der Heptabromverbindung aus dem Pentabromketon erklärt sich leicht; unter Aufnahme von Brom und Wasser (BrOH) findet Spaltung statt:



die so entstehende Hydroxylverbindung wird dann in die Ketoverbindung übergehen, es erscheint wenigstens nicht wahrscheinlich, dass noch OH in der Verbindung enthalten ist, sie löst sich nicht in Alkali und giebt keine Acetylverbindung.

Die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin in schwach erwärmter Lösung verläuft nach diesen Untersuchungen demnach in der Weise, dass sich zunächst Tribromphloroglucin bildet, welches durch die zweite Menge Brom übergeführt wird in das Pentabromketon, das seinerseits durch den entstandenen Bromwasserstoff vor der Zersetzung geschützt ist; die dritte Portion Brom führt einerseits die Pentabromverbindung in das Hexabromketon über, andererseits wirkt sie oxydierend, wodurch Hepta- und Octobromacetylaceton (Phlorobromin) entstehen; zu der Bildung des letzteren kann auch das Hexabromphloroglucin beitragen.

Die folgenden Formeln zeigen diese Uebergänge:



### Experimenteller Theil.

Phlorobromin (Octobromacetylaceton),



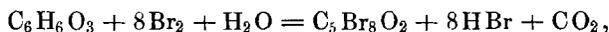
Die Darstellung des Phlorobromins gelingt sehr leicht nach der von Benedikt angegebenen Methode<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf eine kalte, stark verdünnte wässrige Lösung von Phloroglucin

<sup>1)</sup> Monatsh. VI, 702.

(1:2000). Benedikt, welcher die entstehende Reaction durch die Gleichung:



ausdrückt, schreibt auf 1 Theil Phloroglucin 7 Theile Brom vor, während sich nur fünf berechnen; nach unserer oben dargelegten Ansicht verläuft dagegen die Reaction entsprechend der Gleichung:



welche auf 1 Theil wasserhaltiges Phloroglucin 8 Theile Brom verlangt. Wir halten die Anwendung dieser Quantität auch für zweckmässig und ziehen es ferner vor, das Brom in Bromwasserstoff (nicht in Salzsäure) zu lösen. Ob man nicht auch mit etwas concentrirteren Lösungen (vielleicht 1:1000) arbeiten kann, was bei der Darstellung grösserer Mengen von Bedeutung wäre, lassen wir dahingestellt.

Als Nebenproduct erhält man das Phlorobromin bei der Darstellung des Hexabromtriketoderivats, von welchem es durch Schwefelkohlenstoff getrennt werden kann (vergl. Hexabromtriketon).

Zur Reinigung krystallisirt man das Phlorobromin aus heissem Benzol oder aus heissem Benzol-Benzin um; auch Chloroform, welches Benedikt empfiehlt, eignet sich ganz gut.

Das Phlorobromin bildet stark glänzende dicke Nadeln, welche bei 154—155° schmelzen und in höherer Temperatur unter Abgabe von Brom sich zersetzen (Benedikt giebt als Schmelzpunkt 152° an, als Zersetzungstemperatur 210°). In heissem Benzin ist es nur wenig löslich, viel leichter in Benzol, Chloroform und Eisessig, doch kann der letztere schon ebenso wie Alkohol zersetzend wirken. Auch in Aether ist das Phlorobromin leicht löslich, beim Stehen der ätherischen Lösung tritt aber häufig Gelbfärbung der Lösung ein und beim Verdunsten erhält man dann ölige Nebenproducte.

Die Analyse ergab <sup>1)</sup>:

1. 0.2319 g lieferten 0.0712 g Kohlensäure und 0.0054 g Wasser.
2. 0.2237 g lieferten 0.0694 g Kohlensäure und 0.0027 g Wasser.
3. 0.1669 g lieferten 0.3450 g Bromsilber.
4. 0.1348 g lieferten 0.2748 g Bromsilber.

	1.	2.	3.	4.	
C	8.37	8.46	—	—	pCt.
H	0.26	0.13	—	—	»
Br	—	—	87.96	87.88	»

Daraus berechnet sich die Formel:  $\text{C}_5\text{Br}_8\text{O}_2$ , welche verlangt:

C 8.20,    H 0.00,    Br 87.43 pCt.

<sup>1)</sup> Die Verbrennungen sind im offenen Rohr, welches mit Kupferoxyd und Bleichromat gefüllt war, ausgeführt. Die Brombestimmungen nach Carius. Bei der Berechnung sind die abgerundeten Atomgewichte zu Grunde gelegt.

Benedikt hat dagegen gefunden:

C	8.82	8.62	—	—	—	pCt.
H	0.13	0.36	—	—	—	»
Br	88.99	88.70	88.60	89.00	89.40	»

Seine Analysen weichen also namentlich in Bezug auf das gefundene Brom ab; worauf dieses beruht, vermögen wir natürlich nicht zu sagen, da Benedikt die angewandten Methoden nicht angiebt. Dass bei sehr bromreichen Verbindungen etwas zu viel Kohlenstoff gefunden werden kann, haben wir selbst mehrfach beobachtet und die Brombestimmung nach Carius fällt sehr leicht zu hoch aus, wenn das Bromsilber nicht andauernd mit heissem Wasser behandelt wird; gerade bei dieser Untersuchung haben wir trotz grosser Vorsicht meistens etwas zu viel Brom gefunden, namentlich wenn reichlich salpetersaures Silber angewendet worden war.

Von kohlsaurem Natron und von Natronlauge wird das Phlorobromin nicht angegriffen; bei Gegenwart von Alkohol wirkt concentrirte Natronlauge ein, das Phlorobromin geht mit gelber Farbe in Lösung und Bromformgeruch tritt auf, doch haben wir diese Reaction nicht weiter verfolgt, mit concentrirter Salpetersäure kann es gekocht werden, ohne dass Oxydation eintritt. Aus Jodkalium macht es in alkoholischer und essigsaurer Lösung Jod frei, ein Verhalten, welches auch die früher beschriebenen Acetylacetonderivate zeigen.

Wichtig für die Beurtheilung der Constitution des Phlorobromins ist sein Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak, worauf in der Einleitung bereits hingewiesen ist, so dass an dieser Stelle nur die experimentellen Details zu geben sind.

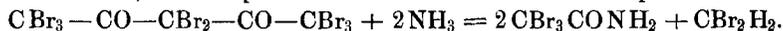
Die Einwirkung von Alkohol haben wir nicht von Neuem untersucht, da die Richtigkeit der Angaben Benedikt's ausser Zweifel steht, höchstens hätten wir versuchen können, den jedenfalls entstehenden Tribromessigsäure-Aether zu isoliren. Die Einwirkung von Wasser erfolgt bei 130—140°; neben dem Pentabromaceton, welches leicht rein dargestellt werden kann, bildet sich Bromoform und Kohlensäure. Ammoniak wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und diese Reaction mussten wir wegen der merkwürdigen Resultate, welche Benedikt erhalten haben will, genauer verfolgen.

*Einwirkung von Ammoniak. Ueberführung in Tribromacetamid und Tribromessigsäure.* Man löst das Phlorobromin in Benzol und leitet unter Abkühlen trockenes Ammoniak ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Beim Verdunsten hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche in heissem Wasser aufgelöst wird; beim Erkalten scheiden sich farblose Blätter oder breite Nadeln ab, welche bei 123 bis 124° schmelzen. In Zusammensetzung und Eigenschaften entsprechen dieselben dem Tribromacetamid.

- I. 0.3049 g lieferten 0.0902 g Kohlensäure und 0.0205 g Wasser.  
 II. 0.1980 g lieferten 0.3800 g Bromsilber.

	Ber. für $\text{CBr}_3\text{CONH}_2$	Gefunden <sup>1)</sup>
C	8.11	8.06 pCt.
H	0.68	0.75 »
Br	81.08	81.70 »

Die Reaction erfolgt so, dass 1 Mol. Phlorobromin 2 Mol. Tribromacetamid liefert; aus 5 g des ersteren erhielten wir 3.8 g rohes Amid, was 93 pCt. der berechneten Ausbeute entspricht.



Aus den Angaben von Benedikt darf man schliessen, dass er ebenfalls Tribromacetamid in Händen gehabt hat, obgleich die Analysenergebnisse ganz andere sind; er schliesst aus denselben auf die Formel  $\text{C}_5\text{Br}_6\text{H}_4\text{N}_2$ , und giebt noch weiter an, dass die fragliche Verbindung leicht in eine bromhaltige Säure übergeführt werden könne.

Diese Säure kann natürlich nur Tribromessigsäure sein, welche sich in der That leicht aus dem Amid durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (3 Säure : 2 Wasser, 130—140°) erhalten lässt. Es scheidet sich hierbei ein Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt, bildet die Säure dünne farblose Blätter, welche bei 132 bis 133° schmolzen.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ihr Silbersalz zersetzt sich leicht.

0.1561 g lieferten 0.2966 g Bromsilber.

	Ber. für $\text{CBr}_3\text{COOH}$	Gefunden
Br	80.80	80.85 pCt.

Hiernach kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass Tribromessigsäure entstanden ist und dass die Spaltung des Phlorobromins in der angegebenen Weise verläuft.



Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin. Man löst letzteres in Eisessig und trägt in überschüssiges Bromwasser ein. Die sich ausscheidende Masse wird nach dem Waschen und Trocknen aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Farblose glasglänzende harte Nadeln, welche bei 93—95° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die bei 98° klar wurde. In den ge-

<sup>1)</sup> Bezüglich des zu hoch gefundenen Bromgehalts vergleiche die beim Phlorobromin gemachten Bemerkungen.

wöhnlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich, die Lösungen, auch die in Petroleumäther und Benzin, verändern sich leicht und muss beim Umkrystallisiren daher Vorsicht angewendet werden; Aether ist ganz zu vermeiden, eine ätherische Lösung färbt sich rasch gelblich und beim Verdunsten hinterbleibt dann eine ölige Substanz.

I. 0.3798 g lieferten 0,1468 g  $\text{CO}_2$  und 0,0037 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1803 g lieferten 0,4139 g Halogensilber, welches mit Chlor behandelt 0.0671 g an Gewicht verlor.

Ber. für $\text{C}_5\text{Br}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	10.03	10.54	—
H	—	0.11	—
Br	66.83	—	66.89
Cl	17.89	—	17.91

Vom Wasser wird es in höherer Temperatur zersetzt, ebenso beim Lösen im Alkohol; in beiden Fällen wird die Reaction in derselben Weise verlaufen wie bei den andern Acetylacetonderivaten, welche wir untersucht haben, d. h. es entsteht ein Acetonderivat neben Halogenessigsäure oder den Zersetzungsproducten derselben. Genauer verfolgt haben wir nur die Einwirkung von Ammoniak, welche zu Dibromchloracetamid führt.

*Einwirkung von Ammoniak. Ueberführung in Dibromchloracetamid.*  
Man löst das Pentabromtrichloracetylaceton in Benzol und leitet Ammoniak bis zur Sättigung ein; beim Verdunsten des Benzols hinterbleibt dann eine weisse krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann. Man erhält dicke farblose Nadeln, oder breite Blättchen, welche bei  $127-128^\circ$  schmelzen.

0.2191 g lieferten 0.4520 g Halogensilber, welche mit Chlor behandelt 0.0770 g an Gewicht verloren

Ber. für $\text{C}_2\text{Br}_2\text{ClONH}_2$		Gefunden
Br	63.62	63.16 pCt.
Cl	14.11	14.32 »

Das Dibromchloracetamid ist schon früher dargestellt worden und stimmen die vorliegenden Angaben ausreichend mit unseren Beobachtungen überein. Neumeister<sup>1)</sup>, welcher die Verbindung aus Dibromchloroessigäther darstellte, giebt zwar an, sie sei in Wasser unlöslich, doch liegt wohl nur ein Druckfehler vor; den Schmelzpunkt fand Neumeister bei  $125^\circ$ , während Levy und Jedlicka<sup>2)</sup>  $127^\circ$  angeben. Letztere erhielten das Dibromchloracetamid aus dem Spaltungsproduct der Chloranilsäure mittelst Brom durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 604.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2320.

Einwirkung von Ammoniak. Das aus Trichlorphloroglucin mit Brom erhaltene Product:  $C_5Br_5Cl_3O_2$  gleicht also im Verhalten gegen Ammoniak dem Phlorobromin  $C_5Br_8O_2$ , sowie den Verbindungen  $C_5Cl_5Br_2O_2$  und  $C_5Cl_8O_2$ , welche wir beschrieben haben, und dürfte die Zusammengehörigkeit derselben wohl sicher feststehen.

Pentabromtrichloracetylaceton aus Tribromphloroglucin und Chlor.

In der Hoffnung, noch ein weiteres Derivat des Acetylacetons, nämlich die Verbindung  $C_5Cl_5Br_3O_2$  darstellen zu können, haben wir auf Tribromphloroglucin Chlor einwirken lassen. Das Tribromderivat wurde in Eisessig gelöst und diese Lösung dann in Wasser suspendirtem überschüssigem Chlorhydrat hinzugefügt. Die Einwirkung findet sofort statt, beim Umkrystallisiren des abgeschiedenen Productes erhielten wir aber einen Körper, welcher genau das Ansehen des oben beschriebenen Pentabromtrichlorderivates hatte und welcher auch beim Schmelzen dieselben Erscheinungen zeigte, bei  $93-95^\circ$  trat Schmelzen ein, bei  $98^\circ$  wurde die Flüssigkeit klar. Thatsächlich lag auch jener Körper vor, wie sich sofort aus einer Halogenbestimmung ergab.

0.2181 g lieferten 0.5012 g Halogensilber, welche im Chlorstrom 0.0803 g an Gewicht verloren.

	Ber. für $C_5Br_5Cl_3O_2$	Gefunden
Br	66.83	66.2 pCt.
Cl	17.89	18.4 »

Aus dem Tribromphloroglucin ist also durch Einwirkung von Chlor eine bromreichere Verbindung entstanden, was nicht möglich ist, wenn nicht gleichzeitig eine bromärmere sich bildet. In den Mutterlaugen war nun neben öligen Producten, welche in reichlicher Menge entstanden waren, noch eine krystallisirbare Verbindung enthalten, deren Schmelzpunkt bei  $52^\circ$  lag. Wir glaubten in derselben ein nicht ganz reines Hexachlordibromacetylaceton  $C_5Cl_6Br_2O_2$  in Händen zu haben, wofür auch die Analyse annähernd stimmte:

0.1670 g lieferten 0.4415 g Halogensilber, welche mit Chlor behandelt 0.0336 g an Gewicht verloren:

	Ber. für $C_5Cl_6Br_2O_2$	Gefunden
Br	34.41	36.13 pCt.
Cl	45.80	44.38 »

Um es mit der genannten Verbindung zu identificiren, liessen wir Ammoniak auf das Product einwirken, wodurch eine Verbindung erhalten wurde, welche im Schmelzpunkt und Eigenschaften durchaus mit dem erwarteten Dichlorbromacetamid übereinstimmte. Der Sicherheit wegen wurde analysirt und dabei Zahlen erhalten, welche

zeigten, dass kein Dichlorbromacetamid entstanden war, der bei 52° schmelzende Körper also kein Hexachlordibromacetylaceton sein konnte.

- I. 0.1597 g lieferten 0.3863 g Halogensilber, welche mit Chlor behandelt 0.0225 g an Gewicht verloren;  
 II. 0.1411 g lieferten 0.3410 g Halogensilber, welche bei gleicher Behandlung 0.0201 g verloren:

	I.	II.
Br	25.32	25.60 pCt.
Cl	45.12	44.91

Chlor und Brom stehen hier im Verhältniss von 4:1; liegt also ein Acetamidderivat vor — und dafür sprechen die Eigenschaften der Substanz —, so kann dieselbe nur ein Gemisch sein, vielleicht von Dibromchlor- mit Trichloracetamid; woraus weiter folgt, dass auch die bei 52° schmelzende Verbindung nicht einheitlich gewesen ist.

Die öligen, nicht zur Krystallisation zu bringenden Antheile des Productes aus Tribromphloroglucin gaben mit Ammoniak ebenfalls einen Körper, welcher in seinen Eigenschaften mit den Halogenacetamiden übereinstimmte; bei den Analysen wurden Zahlen erhalten, aus welchen das Verhältniss von 3 Cl : 1 Br folgt.

Aus den so gewonnenen Resultaten erkennt man mit Sicherheit, dass neben der Verbindung  $C_5Br_2Cl_3O_2$  chlorreichere Derivate, wahrscheinlich sogar  $C_5Cl_8O_2$  entstehen und damit wird die Reaction verständlich. (Vergl. die Einleitung.)

Heptabromacetylaceton,  
 $CBr_3 - CO - CBr_2 - CO - CBr_2H$ .

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, haben wir diese Verbindung neben Phlorobromin und Hexabromtriketo-*R*-hexylen beim Bromiren von Phloroglucin nach Benedikt erhalten; sie lässt sich ferner durch Einwirkung von Brom aus dem Pentabromdiketoderivat darstellen, doch entsteht hier gleichzeitig Phlorobromin. Diese letztere Bildungsweise hat uns wesentlich dazu geführt, die Heptaverbindung als ein Acetylacetonderivat anzusehen, doch kann diese Auffassung nicht als streng bewiesen angesehen werden, wenn auch vorläufig keine Beobachtung vorliegt, welche gegen dieselbe sprechen könnte.

Die Reindarstellung der Heptabromverbindung ist etwas mühsam, sie sammelt sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Hexabromtriketons an, in welchen ausserdem noch kleine Mengen dieser Verbindung sowie Phlorobromin und etwas Pentabromaceton sich finden. Durch langsames Verdunsten derselben sucht man grössere Krystalle der Heptabromverbindung zu erhalten, welche dann ausgelesen und durch Waschen mit etwas kaltem Aether von

dem anhängenden Phlorobromin befreit werden. Vom gleichzeitig in grösseren Krystallen sich ausscheidenden Hexabromtriketone kann man das Heptabromid leicht unterscheiden, event. prüft man mit Zinnchlorür. Scheidet sich noch viel Phlorobromin mit ab, so zieht man das Ausgeschiedene mit Schwefelkohlenstoff aus, worin letzteres schwer löslich ist, setzt Benzin zu und lässt wieder verdunsten. Schliesslich werden die gesammelten Krystalle durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Benzin gereinigt.

Enthalten die Mutterlaugen viel ölige Substanzen, so lässt man so viel als möglich verdunsten, rührt den Rückstand mit Eisessig an, presst aus und wiederholt dieses Verfahren ein oder zweimal, dann wird in Schwefelkohlenstoff gelöst, Benzin zugesetzt und wie oben verfahren.

Der Heptabromacetylaceton krystallisirt aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Benzin in grossen glasglänzenden farblosen monoklinen Prismen, aus heissem Benzin in feinen weissen perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 93—94°, in höherer Temperatur spaltet es wie das Phlorobromin Brom ab. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es leicht löslich, in Benzin weniger löslich, ebenso in kaltem Eisessig. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Verbindung bisweilen ölförmig, weshalb Aether zum Umkrystallisiren nicht verwendet werden darf.

- I. 0.2853 g lieferten 0.0968 g Kohlensäure und 0.0069 g Wasser.
- II. 0.3198 g lieferten 0.1070 g Kohlensäure und 0.0057 g Wasser.
- III. 0.1264 g lieferten 0.2548 g Bromsilber.
- IV. 0.1257 g lieferten 0.2530 g Bromsilber.

Ber. für $C_5Br_7HO_2$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 9.19	9.25	9.13	—	—	
H 0.15	0.27	0.20	—	—	»
Br 85.76	—	—	85.78	85.65	»

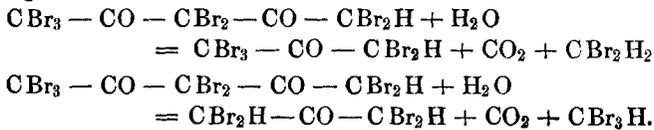
Im Verhalten gleicht das Heptabromid sehr dem Phlorobromin, in wässrigem Alkali ist es unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol wird es mit gelber Farbe gelöst, zugleich macht sich ein Geruch nach Bromoform bemerkbar. Aus Jodkalium macht es in essigsaurer Lösung Jod frei, auf Phenylhydrazin wirkt es zersetzend ein, indem Stickstoff frei wird. Beim Erhitzen mit Wasser, sowie durch Einwirkung von Ammoniak tritt Spaltung ein; im ersteren Fall bildet sich Pentabromaceton  $CBr_3 - CO - CBr_2H$ , im letzteren Tribromacetamid  $CBr_3CONH_2$ .

Auch beim Kochen mit verdünnter Essigsäure oder mit Alkohol tritt Zersetzung ein, welche wahrscheinlich in ähnlicher Weise verläuft wie die durch Wasser bewirkte.

*Einwirkung von Wasser.* Man muss längere Zeit (8—10 Stunden) auf 150—160° erhitzen, um vollständige Zersetzung zu erzielen, die Röhren enthalten dann zwei Flüssigkeitsschichten und freie Kohlensäure. Aus der unteren öligen Schicht setzen sich Krystalle ab und zuletzt erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei, welcher von einem nach Bromoform riechenden Oele durchtränkt ist. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether-Benzin wurden grosse wasserhelle Prismen erhalten, welche bei 76—77° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem Pentabromaceton übereinstimmen.

Die wässrige Schicht enthält in geringer Menge eine Verbindung, welche durch Aether entzogen werden kann, beim Verdunsten desselben hinterbleiben weisse blätterige Krystalle, welche bei 62—63° zu einer milchigen Flüssigkeit schmelzen, die erst bei 100° unter Aufschäumen klar wurde. In Alkohol waren die Krystalle leicht löslich, auf Zusatz von Wasser trat Trübung ein, eine Abscheidung von Krystallen fand nicht statt, erst beim Verdunsten wurde die Substanz wieder erhalten.

Vielleicht ist diese Verbindung ein Hydrat des symmetrischen Tetrabromacetons, welches sich ganz gut aus der Heptabromverbindung bilden kann. Bei der Einwirkung von Wasser würden dann zwei Reactionen neben einander verlaufen, entsprechend den Gleichungen:



Mit dem von Mulder<sup>1)</sup> dargestellten Tetrabromaceton dürfte unsere Substanz aber wohl nicht identisch sein; Mulder giebt den Schmelzpunkt des Hydrats zu 42—43° an, er hat die Verbindung durch directes Bromiren von Aceton erhalten, sie stellt also wohl das unsymmetrische Tetrabromid vor.

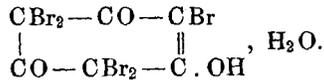
*Einwirkung von Ammoniak.* Dieselbe verläuft in Benzollösung sehr leicht, es tritt intensiv der Geruch nach Bromoform auf und man erhält Bromammonium und eine Verbindung, welche im Aussehen und im Verhalten genau mit dem Tribromacetamid  $\text{CBr}_3\text{CONH}_2$  übereinstimmt, der Schmelzpunkt lag bei 124°. Die Analyse ergab:

0.1339 g lieferten 0.2544 g Bromsilber.

Ber. für $\text{CBr}_3\text{CONH}_2$	Gefunden
Br 81.08	80.85 pCt.

Dibromacetamid haben wir nicht auffinden können, ebenso wenig ein gebromtes Aceton.

<sup>1)</sup> Jahresb. 1864, 330.

Pentabromdiketooxy-*R*-hexenhydrat

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 10 Theile Phloroglucin in 1000 Theilen Wasser bei 40° auf und setzt zu der warmen Flüssigkeit 48 Theile Brom in zwei Portionen unter gutem Schütteln hinzu. Die erste Portion bewirkt Abscheidung von Tribromphloroglucin, welches, wenn alles Brom zugesetzt ist, zum grössten Theil wieder in Lösung geht, indem das Pentabromid sich bildet. Man lässt erkalten, filtrirt und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt das Pentabromketon, mit mehr oder weniger Tribromphloroglucin verunreinigt.

Ein besseres Resultat erhält man, wenn auf 10 Theile Phloroglucin 50 Theile Brom angewendet und in der gleichen Menge Bromwasserstoff gelöst auf einmal zu der warmen Lösung hinzugefügt werden. Man schüttelt dann so lange, bis alles Brom verschwunden ist, lässt erkalten, filtrirt und zieht mit Aether aus. Die Bromwasserstoffsäure beugt der Zersetzung des entstandenen Ketons beim Stehen der wässrigen Lösung vor, dasselbe wird in Folge dessen reiner, auch bleibt auf diese Weise weniger Tribromphloroglucin unverändert.

Das Rohproduct wird, wenn es ölige Beimengungen zeigt, stark ausgepresst, in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Benzin versetzt. Das noch vorhandene Tribromphloroglucin krystallisirt zuerst in kleinen Nadeln aus, man wartet aber mit dem Abgiessen der Lauge so lange, bis sich grössere Krystalle von Pentabromid abscheiden, dann wird abgegossen und weiter abdunsten gelassen, durch wiederholtes Lösen in Aether-Benzin und Verdunstenlassen werden die Krystalle rein erhalten. Die Gemische von Pentabromketon und Tribromphloroglucin zieht man mit etwas Wasser aus, schüttelt das gelöste Keton mit Aether aus und reinigt wie oben.

An Stelle von Aether-Benzin kann man auch Chloroform anwenden, muss aber Erwärmen vermeiden, da sich das Pentabromketon leicht zersetzt.

Die Verbindung bildet bernsteingelbe grosse klare Krystalle von monoklinem Habitus, welche bei 119—120° unter Zersetzung schmelzen, das Pulver ist fast weiss, wird aber am Licht gelblich. Im Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Aether, nicht ganz so leicht in Chloroform und Eisessig; Benzol und namentlich Schwefelkohlenstoff lösen schwieriger, Benzin fast gar nicht.

- I. 0.3028 g lieferten 0.1512 g Kohlensäure und 0.0171 g Wasser.
- II. 0.2818 g lieferten 0.1394 g Kohlensäure und 0.0164 g Wasser.
- III. 0.1335 g lieferten 0.2339 g Bromsilber.
- IV. 0.1409 g lieferten 0.2463 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6Br_5O_3H, H_2O$		I.	II.	III.	IV.
C	13.36	13.62	13.49	—	— pCt.
H	0.56	0.63	0.64	—	— »
Br	74.21	—	—	74.55	74.39 »

Eine directe Wasserbestimmung ist nicht gelungen, selbst in luftverdünntem Raum bei 60—70° nicht, bei längerem Erhitzen tritt auch hier Zersetzung ein, ehe alles Wasser entwichen ist. Erhitzt man im Wasserstoffstrom auf 100°, so kann man das Fortgehen von Wasser deutlich beobachten, aber gleichzeitig findet Zersetzung statt, welche gegen 105° bedeutend stärker wird.

Das Pentabromdiketoderivat verhält sich wie eine starke Säure, es löst sich — aber unter Zersetzung — in Sodalösung unter starkem Aufbrausen, während sich das Tribromphloroglucin auflöst, ohne dass Kohlensäure frei wird; man kann daher sehr leicht erkennen ob letzterem etwas Ketoderivat beigemischt ist.

Die Pentabromverbindung ist wenig beständig, die wässrige Lösung scheidet nach kurzer Zeit Tribromphloroglucin ab, erhitzt man die Lösung, so tritt energische Zersetzung ein, die Flüssigkeit färbt sich braunroth, es entweicht Kohlensäure, gebromte Acetone machen sich durch den Geruch bemerkbar und beim Erkalten scheidet sich Tribromphloroglucin aus. Bei Gegenwart von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ist die Verbindung viel beständiger, auf Zusatz dieser Säuren scheidet sie sich aus der wässrigen Lösung in feinen Nadeln ab. Auch Alkohol führt Zersetzung herbei, ebenso essigsaures Natron, das Hauptproduct der Zersetzung ist wieder Tribromphloroglucin, dessen Bildung bei all' diesen Reactionen durch Einwirkung der Elemente von Wasser erfolgt.

Zinnchlorür und Zinnbromür, sowie schwefligsaures Salz führen eine glatte Reduction zu Tribromphloroglucin herbei, welches wir, um jeden Irrthum auszuschliessen, in das Triacetat übergeführt haben.

Gegen Jodkalium verhält sich das Pentabromdiketon wie die Ketchloride, es macht sofort Jod frei.

Von überschüssigem Bromwasser wird es in das Heptabromacetylaceton übergeführt, gleichzeitig entsteht etwas Phlorobromin; auch Chlor wirkt ein, doch konnten wir eine gemischte Halogenverbindung nicht erhalten. Jedenfalls wird zunächst das Brom verdrängt und verwandelt nun einen Theil des unzersetzten Pentabromids in die Heptabromverbindung. Was wir erhielten, glich im Aussehen und im Schmelzpunkt durchaus dieser letzteren, doch ergab die Analyse noch einen Gehalt von 2 pCt. Chlor. Die chlorhaltigen Verbindungen, welche gleichzeitig entstehen, werden nicht beständig sein und durch das Wasser zersetzt werden.

Ammoniak wirkt ebenfalls ein, aber das Reactionsproduct hat schlechte Eigenschaften und wurde vorläufig auf die Untersuchung desselben Verzicht geleistet.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Acetylverbindung, woraus auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe geschlossen werden darf. Diese Reaction sowie der Umstand, dass das Pentabromid bei Anwendung von mehr Brom sich nicht bildet, sondern dafür das indifferente Hexabromtriketon entsteht, sind die Hauptstützen für die oben gegebene Formel (vergl. die Einleitung).

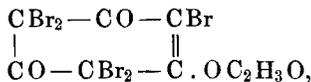
*Einwirkung von Essigsäureanhydrid.* Uebergiesst man das Pentabromoxydiketon mit Essigsäureanhydrid, so tritt nach einiger Zeit schwache Erwärmung ein, die gelben Krystalle des Ketoderivates zerfallen zu einem weissen Pulver, welches, wenn die Zersetzung beendigt ist, abfiltrirt und aus heissem Benzol-Benzin umkrystallisirt wird. Man erhält kleine feine Nadelchen, welche bei  $142^{\circ}$  schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei  $80^{\circ}$  getrocknet.

- I. 0.1996 g lieferten 0.1261 g Kohlensäure und 0.0137 g Wasser.  
 II. 0.2826 g lieferten 0.1765 g Kohlensäure und 0.0164 g Wasser.  
 III. 0.1975 g lieferten 0.3304 g Bromsilber.

	I.	II.	III.
C	17.23	17.03	— pCt.
H	0.76	0.64	— »
Br	—	—	71.19 »

Daraus berechnet sich die Formel:  $C_8Br_5H_3O_4$ , d. h. es ist das Acetylderivat des Pentabromdiketoxy-*R*-hexens entstanden:



das Essigsäureanhydrid hat also wasserentziehend und acetylirend gewirkt.

In kohlensaurem Natron löst sich die Acetylverbindung langsam auf, während gleichzeitig ein schwacher Geruch nach Bromoform auftritt. Am Licht färbt sie sich gelblich, von Zinnbromür wird sie zu Acetyl-Tribromphloroglucin reducirt.

*Reduction der Acetylverbindung.* Dieselbe führt zum Monoacetyl-Tribromphloroglucin, woraus geschlossen werden darf, dass auch dann, wenn die Pentabromverbindung eine offene Kette enthält, in der Acetylverbindung derselben der sechsgliedrige Ring enthalten ist. Wie aber schon oben ausgeführt worden ist, liegt keine Beobachtung vor, welche jene Annahme einer offenen Kette fordert.

Die Reduction erfolgt leicht, man löst in Essigsäure auf und setzt Zinnbromür zu, wodurch die Flüssigkeit anfangs braun wird, sich aber bald wieder aufhellt. Wasser scheidet weisse, in kohlen-

saurem Natron lösliche Nadelchen ab, welche am besten aus Benzol-Benzin umkrystallisirt werden. Man erhält schöne farblose Nadeln, welche bei 169° schmelzen.

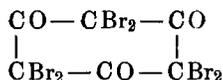
I. 0.2889 g lieferten 0.2509 g Kohlensäure und 0.0336 g Wasser.

II. 0.1439 g lieferten 0.2010 g Bromsilber.

	Ber. für $C_6Br_3(OH)_2O C_2H_3O$	Gefunden	
		I.	II.
C	23.70	23.68	— pCt.
H	1.23	1.29	— „
Br	59.26	—	59.44 „

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Verbindung in Tribromphloroglucintriacetat  $C_6Br_3(O C_2H_3O)_3$  über, welches bei 183—184° schmolz.

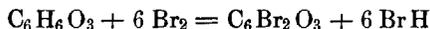
Hexabromtriketo-*B*-hexylen



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt merkwürdigerweise nur in wässriger Lösung; bei Anwendung von Chloroform oder Eisessig erhielten wir auch bei einem grossen Ueberschuss von Brom nur Tribromphloroglucin. Dieses selbst mit Brom erhitzt, giebt eine schwarze amorphe Masse, aber kein Ketobromid.

Zur Darstellung der Hexabromverbindung haben wir das Phloroglucin in 100 Theilen Wasser bei 40° gelöst und auf 10 Theile desselben 70 Theile Brom in drei Portionen zugesetzt. Nach dem Zusatz der zweiten Menge Brom muss gut geschüttelt werden und darf die dritte Menge erst zugefügt werden, wenn kein freies Brom mehr vorhanden ist. Natürlich kann man auch hier ebenso verfahren wie bei der Darstellung der Pentabromverbindung, welche als Zwischenproduct entsteht, also  $\frac{2}{3}$  des Broms in Bromwasserstoff gelöst auf einmal hinzufügen und nach dem Verschwinden des freien Broms das letzte Drittel.

Nach der Gleichung:



berechnen sich auf 10 Theile wasserhaltigen Phloroglucins 60 Theile Brom; in Folge des angewandten Ueberschusses geht die Reaction daher weiter, es wird etwas Kohlensäure frei und Phlorobromin entsteht, ausserdem findet Bildung des Heptabromids,  $C_5Br_7HO_2$ , statt. Die Entstehung dieser Verbindungen scheint sich aber nicht vermeiden zu lassen und haben wir deshalb, um sicher zu gehen, von vornherein einen Ueberschuss von Brom angewendet.

Die Reinigung des Hexabromtriketons gelingt am besten in der folgenden Weise. Man zieht das abfiltrirte und sorgfältig über

Schwefelsäure getrocknete Reactionsproduct wiederholt in der Kälte mit gereinigtem Schwefelkohlenstoff aus, wobei ein Theil des entstandenen Phlorobromins zurückbleibt, die Lösung wird mit etwas Benzin versetzt und ruhig stehen gelassen. Es beginnt dann bald die Abscheidung der kleineren Nadeln des Phlorobromins, denen sich später grössere Krystalle des Hexabromketons beimengen, sind diese letzteren genügend gross geworden, so giesst man ab und trennt sie durch Auslesen von dem Phlorobromin, welches dann nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird. Den Mutterlaugen wird wieder etwas Benzin zugesetzt, wodurch von Neuem Krystallisation beginnt, welche ebenso behandelt wird. Zuletzt scheidet sich auch Heptabromacetylaceton  $C_5Br_7HO_2$  aus, welches aber leicht von dem Hexabromtriketon unterschieden werden kann (vergl. die Darstellung der Heptabromverbindung); das auf die angegebene Weise erhaltene rohe Triketon wird mit etwas Aether abgewaschen und wiederholt aus Schwefelkohlenstoff und Benzin umkrystallisirt, wobei man die Lösungen vor Licht schützen muss.

Das Hexabromtriketo-*R*-hexylen krystallisirt in grossen dicken gut ausgebildeten Tafeln von monoklinem Habitus; es ist farblos, wird aber in der Regel mit einem Stich in's Gelbliche erhalten, auch werden die anfangs glänzenden Krystalle an der Oberfläche matt und verwittern scheinbar<sup>1)</sup>. In Aether, sowie in heissem Benzol, Chloroform, heisser Essigsäure ist es leicht löslich, beim Abdunsten oder beim Erkalten der Lösung krystallisirt es unverändert wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei  $146-147^\circ$ , in höherer Temperatur, bei etwa  $170-180^\circ$  zersetzt es sich unter Bräunung und Aufschäumen.

I. 0.2646 g lieferten 0.1309 g Kohlensäure und 0.0019 g Wasser.

II. 0.1338 g lieferten 0.2536 g Bromsilber.

III. 0.1501 g lieferten 0.2836 g Bromsilber.

	Ber. für $C_6Br_6O_3$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	12.00	12.12	—	—	
H	0.00	0.07	—	—	»
Br	80.00	—	80.65	80.40	»

Gegen Licht ist das Hexabromtriketon sehr empfindlich; wird es in fein zerriebenem Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt rasch röthliche Färbung ein und unter Freiwerden von Brom, welches mit Jodkaliumstärke nachgewiesen wurde, entsteht Phlorobromin. Die rothe, nicht näher untersuchte Substanz ist in kohlen-saurem Natron löslich und das Phlorobromin daher leicht zu reinigen. Die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn es in essigsaurer Lösung

<sup>1)</sup> Ein Verwittern der Krystalle hat auch Benedikt bei seinem Hexabromphloroglucin beobachtet und unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass er dieselbe Verbindung in Händen gehabt hat.

im geschlossenen Rohr der Sonne ausgesetzt wird; die Lösung nimmt bald eine rothbraune Farbe an, und öffnet man das Rohr, so ist deutlich freies Brom zu erkennen; Wasser fällt aus der Lösung einen weissen Körper aus, die gefärbten Substanzen bleiben in Lösung und lassen sich mit Aether aus dieser ausziehen. Der gefällte weisse Körper gab sich sehr leicht als fast ganz reines Phlorobromin  $C_5Br_3O_2$  zu erkennen. Die Bildung desselben ist nur durch eine tiefer greifende Zersetzung zu erklären, bei welcher Brom frei wird, welches seinerseits dann oxydirend auf unverändertes Triketon einwirkt.

In Berührung mit kaltem Wasser scheint das Hexabromtriketon keine Veränderung zu erleiden, beim Erhitzen mit Wasser macht sich allmählich eine Einwirkung bemerkbar; kleine Mengen von Kohlensäure werden frei, auch tritt der Geruch nach gebromten Acetonen auf, das Wasser färbt sich röthlich und reagirt sauer, beim Erkalten scheidet sich etwas Tribromphloroglucin neben einem niedriger schmelzenden Körper aus. Beim Kochen mit Alkohol tritt ebenfalls Zersetzung ein, welche ähnlich wie die mit Wasser stattfindende complicirt zu verlaufen scheint. Das Auftreten von Kohlensäure deutet darauf hin, dass zunächst wohl ein Acetylaceton entsteht, nämlich  $CHBr_2-CO-CBr_2-CO-CBr_2H$ , welches aber weiter zersetzt wird, so dass die Reaction correspondirend der Zersetzung des Hexachlortriketons  $C_6Cl_6O_3$  verlief. Die Bildung von Tribromphloroglucin erklären wir, wie schon bemerkt wurde, durch Abspaltung von unterbromiger Säure.

Aus Jodkalium macht das Hexabromtriketon in alkoholischer und essigsaurer Lösung Jod frei. Von Zinnchlorür oder Zinnbromür wird es glatt zu Tribromphloroglucin reducirt; beim Kochen mit Zinn und Salzsäure geht es in Phloroglucin über.

Ammoniak greift es energisch an, die entstehenden Körper sind amorph und zeigen nicht die geringste Aehnlichkeit mit gebromten Acetamiden oder Malonylamiden, so dass von einer Spaltung entsprechend der beim Hexachlortriketon beobachteten nicht die Rede sein kann.

Kohlensaures Natron äussert keine Einwirkung auf das Hexabromid, kalte Natronlage wirkt dagegen ein, was sich an dem auftretenden Bromformgeruch zu erkennen giebt.

#### Einwirkung von Chlor auf Tribromphloroglucin bei Ausschluss von Wasser.

Die geschilderten Eigenschaften des Penta- und des Hexabromderivats aus Phloroglucin machten es wünschenswerth, auch eine gemischte Verbindung, z. B.  $C_6Br_3Cl_3O_3$  kennen zu lernen. Da eine

solche Verbindung sich jedenfalls leichter zersetzt wie das correspondirende Bromid, so war das Vorhandensein von Wasser bei der Darstellung derselben auszuschliessen. Wir stellten uns deshalb durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phloroglucin in Eisessiglösung reines Tribromphloroglucin dar, befreiten dasselbe durch Trocknen im Vacuum bei 100° vom Krystallwasser und liessen nun bei Gegenwart von Chloroform Chlor einwirken. Sofort machte sich das Auftreten von freiem Brom bemerkbar und die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit enthielt schliesslich reines Hexachlortriketon  $C_6Cl_6O_3$ ; alles Brom war verdrängt worden. Durch Destilliren im luftverdünnten Raum wurde die Verbindung rein erhalten und durch eine Halogenbestimmung nachgewiesen, dass kein Brom mehr vorhanden war.

Auf umgekehrtem Wege, durch Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin <sup>1)</sup> kommt man ebenso wenig zum Ziel und so scheint vorläufig eine Verbindung  $C_6Br_3Cl_3O_3$  nicht zugänglich zu sein.

Was das Tribromphloroglucin angeht, so haben wir den Angaben von Benedikt und von Herzig nur wenig hinzuzufügen. Der Schmelzpunkt liegt bei langsamem Erhitzen, wobei die Verbindung wasserfrei wird, bei 152—153°, bei raschem Erhitzen findet man ihn niedriger. Merkwürdig ist, dass das Tribromphloroglucin beim Lösen in kohlen saurem Natron keine Kohlensäure freimacht; ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wird, geht es mit gelber Farbe in Lösung, fällt aber auf Zusatz von Säuren wieder aus; bei längerem Stehen an der Luft färben sich die Lösungen dunkler.

Die Acetylverbindung,  $C_6Br_3(O_2C_2H_3O)_3$ , welche wir zur sicheren Identificirung des Tribromphloroglucins mehrmals dargestellt haben, krystallisirt aus Benzol in zwei Formen; beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung scheiden sich harte fächerartig angeordnete Blätter ab, beim Abdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur feine glasglänzende Nadeln, welche, wenn bereits blätterförmige Krystalle vorhanden sind, langsam in diese übergehen; beim Liegen an der Luft verlieren die Nadeln ihren Glanz. Der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 183—184°.

0.1576 g lieferten 0.1810 g Bromsilber.

Ber. für $C_6Br_3(O_2C_2H_3O)_3$	Gefunden
Br 49.08	48.87 pCt.

<sup>1)</sup> Wir wollen hier einen Fehler corrigiren bezüglich des Schmelzpunktes des Trichlorphloroglucins, wir haben (diese Berichte XXII, 1476) angegeben, dass das wasserhaltige Product bei 134°, das wasserfreie dagegen bei 108—109° schmelzen. Diese Angabe ist falsch, das wasserfreie Trichlorphloroglucin schmilzt bei 134° und das wasserhaltige verliert vor dem Schmelzen das Krystallwasser. Wir hatten damals das durch Trocknen vom Wasser befreite Trichlorphloroglucin aus Toluol umkrystallisirt und die so erhaltene Verbindung schmolz bei 108—109°, sie enthält aber Toluol, was wir nicht beachtet hatten.