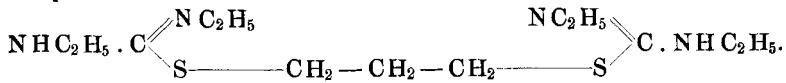


	Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.82	55.61	— pCt.
H	9.30	9.39	— »
N	16.28	—	16.21 »

Das Platinsalz,  $(C_8H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$ , ist krystallinisch, schmilzt bei  $119^0$  unter Zersetzung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.15	25.99 pCt.

Dagegen beim Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man den Körper:



	Ber. für $C_{13}H_{18}N_4S_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	51.31	51.34	51.72	—	— pCt.
H	9.21	9.42	9.47	—	— »
N	18.42	—	—	18.02	17.98 »

**345. Th. Zincke und Fr. Küster:**  
**Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin**  
**und o-Amidophenol<sup>1)</sup>. IV.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Verhalten der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure bei der Oxydation.

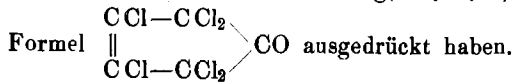
Wie in der Einleitung S. 813 hervorgehoben worden ist, verhält

sich die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ || \\ CCl_2-CCl_2 \end{array} \begin{array}{l} OH \\ | \\ C-COOH \end{array}$  bei der Oxydation ebenso

wie die  $\beta$ : $\gamma$ -Säure  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ | \\ CCl=CCl \end{array} \begin{array}{l} OH \\ | \\ C-COOH \end{array}$ , aus welcher sie durch Erhitzen hervorgegangen ist; es entsteht eine mit dem früher beschrie-

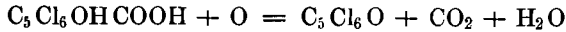
<sup>1)</sup> Fortsetzung von S. 831.

benen Keton isomere Verbindung,  $C_5Cl_6O$ , welche wir durch die



Es ist aber nicht gleichgültig, welches Oxydationsmittel angewendet wird; benutzt man Chromsäure und verfährt genau so wie bei der Oxydation der  $\beta:\gamma$ -Säure, so stellen sich bemerkenswerthe Unterschiede heraus; während die  $\beta:\gamma$ -Säure so zu sagen glatt in das  $\beta:\gamma$ -Keton  $C_5Cl_6O$  übergeht und Nebenproducte in irgend erheblicher Menge nicht entstehen, bildet sich bei der Oxydation der  $\gamma:\gamma$ -Säure neben dem  $\gamma:\gamma$ -Keton  $C_5Cl_6O$  eine Verbindung  $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$ , deren Menge unter Umständen nahezu die Hälfte des Oxydationsproductes ausmacht. Dadurch, dass man bei der Oxydation das Wasser ausschliesst, lässt sich die Menge derselben herabdrücken, doch steigt die Ausbeute an Keton nicht immer in entsprechender Weise.

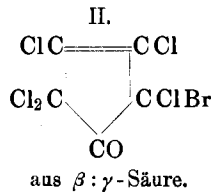
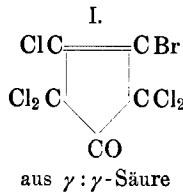
Wendet man aber Halogen — Chlor oder Brom — zur Oxydation an, oder noch besser unterchlorigsäures oder unterbromigsäures Natron, so verläuft dieselbe bedeutend glatter, die Verbindung  $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$  tritt nicht auf und die Reaction vollzieht sich im Wesentlichen nach der Gleichung:



bei Anwendung von Brom und von unterbromigsäurem Natron bildet sich indessen nicht das Keton  $C_5Cl_6O$ , sondern ein Keton  $C_5Cl_5BrO$ , bei der Oxydation wird ein Chloratom durch ein Bromatom ersetzt.

Zum Vergleich haben wir auch die  $\beta:\gamma$ -Säure einer Oxydation mit Brom und mit unterbromigsäurem Natron unterworfen, um zu einem  $\beta:\gamma$ -Keton  $C_5Cl_5BrO$  zu gelangen, ein solches entsteht aber merkwürdiger Weise in grösseren Mengen nicht, man erhält als Hauptproduct vielmehr dasselbe Keton, welches aus der  $\gamma:\gamma$ -Säure sich bildet.

Anfangs dachten wir, dass wir es hier nicht mit identischen, sondern mit zwei sehr ähnlichen, der  $\gamma:\gamma$ -Reihe angehörenden Ketonen zu thun hätten, deren Isomerie durch eine verschiedene Stellung des Bromatoms leicht zu erklären gewesen wäre:



Ganz genaue Versuche haben aber die Identität der Ketone  $C_5Cl_5BrO$  aus den beiden isomeren Oxyssäuren ausser Frage gestellt, und werden beide Ketone wohl der Formel I entsprechen.

Sicher festgestellt ist diese Formel allerdings noch nicht, aber wenn man bei der Oxydation der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure nicht ein einfaches Verdrängen von 1 Atom Chlor durch 1 Atom Brom oder eine ganz complicirte Reaction annehmen will, so ist keine andere Formel wahrscheinlich. Die Reaction wird so verlaufen, dass vor der Oxydation Addition von 2 Atomen Brom oder von HBrO und Austritt von Bromchlor oder von HClO stattfindet und dann erst die Oxydation eintritt. Eine nachherige Addition ist sehr unwahrscheinlich, da das fertige  $\gamma$ : $\gamma$ -Keton  $C_5Cl_5O$  in keiner Weise in das Keton  $C_5Cl_5BrO$  umgewandelt werden konnte. Erwähnt muss aber werden, dass eine Säure  $C_5Cl_5BrOHCOOH$  nicht dargestellt werden konnte; als die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure, welche mit Brom und Wasser sofort das Keton  $C_5Cl_5BrO$  giebt, mit trockenem Brom erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein, die Säure nahm kein Brom auf.

Wie es aber kommt, dass die  $\beta$ : $\gamma$ -Säure dasselbe Keton  $C_5Cl_5BrO$  liefert wie die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure, ist weniger leicht zu sagen, bei einem gleichen Verlauf beider Reactionen hätte das Keton II entstehen müssen, also eine isomere Verbindung, während thatsächlich eine identische sich bildet.

Höchst wahrscheinlich findet bei der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure vor der Oxydation eine Umwandlung in die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure statt, welche, wie wir schon gezeigt haben (diese Berichte XXIII, S. 831), beim Erhitzen mit Brom leicht eintritt, also auch bei Gegenwart von Wasser nicht ausbleiben wird. Für eine solche Umwandlung spricht auch der Umstand, dass nur bei Anwendung von kleinen Mengen Säure und viel Brom eine gute Ausbeute an  $\gamma$ : $\gamma$ -Keton erzielt wurde. Hier geht die Umwandlung weit genug, ehe Oxydation eintritt, während bei grösseren Mengen ein Theil der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure unverändert bleibt und der Oxydation unterliegt, wobei im Wesentlichen das Keton  $C_5Cl_5O$  entsteht.

In derselben Weise wird man dann auch das Auftreten des  $\gamma$ : $\gamma$ -Ketons bei der Oxydation der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure mit unterbromigsaurem Natron erklären müssen, da eine andere Deutung nicht möglich ist, wenn das Keton der Formel I entspricht.

Vielleicht ergibt die Fortsetzung unserer Untersuchung Anhaltspunkte bezüglich der Stellung des Broms, und werden wir dann auf diesen Punkt zurückkommen.

Durch Oxydation mit Chlor haben wir aus der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure kein  $\gamma$ : $\gamma$ -Keton darstellen können, die erhaltene Verbindung war identisch mit der durch Chromsäure erhaltenen, bereits in unserer ersten Mittheilung beschriebenen. Kleinere Mengen des zweiten Ketons können indessen immerhin entstanden sein, nachweisen liessen sich dieselben nicht.

Im Folgenden beschreiben wir zunächst die verschiedenen Oxydationsmethoden, dann die beiden Ketone  $C_5Cl_6O$  und  $C_5Cl_5BrO$ , und lassen vorläufig das Oxydationsproduct  $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$  unberücksichtigt.

*Oxydation der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure mit Chromsäure.*

Man löst die  $\gamma$ : $\gamma$ -Oxysäure in etwa der zehnfachen Menge Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt nach und nach einen kleinen Ueberschuss von Chromsäure in zehnpromcentiger wässriger Lösung und zuletzt auch etwas concentrirte Salzsäure ( $1/10$  der angewandten Essigsäure) zu, die Oxydation verläuft ziemlich rasch und ist beendet, wenn keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen ist; um Verlust an Keton zu vermeiden, muss der Kolben mit einem Kühlrohre versehen sein. Die heisse Flüssigkeit wird dann mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und erkalten gelassen, wobei sich das Oxydationsproduct als rasch erstarrendes Oel absetzt, welches gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird; man erhält etwa 70—75 pCt. der angewandten Säure an Oxydationsproduct.

Zur Trennung der entstandenen beiden Verbindungen  $C_5Cl_6O$  und  $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$  eignet sich am besten Benzin, welches man vorher mit Schwefelsäure schüttelt und im Wasserbade überdestillirt. Das Keton  $C_5Cl_6O$  löst sich ziemlich leicht auf, während die Verbindung  $C_{10}Cl_{10}H_3O_2$  nur wenig in Benzin löslich ist und durch Umkrystallisiren aus Aetherbenzin leicht gereinigt werden kann. Man zieht das Oxydationsproduct einige Mal mit Benzin aus und lässt die Lösung verdunsten. Die zuerst anschliessenden Krystalle sind in der Regel rein, die späteren Anschüsse können durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden; zuletzt bleibt eine syrupöse Lauge, welche am besten der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird, das Keton geht leicht über, während die Verunreinigungen zum grössten Theil zurückbleiben.

*Oxydation der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure mit Chlor und mit unterchlorigsaurem Natron.*

Die Oxydation mit Chlorgas gelingt in wässriger Lösung sehr gut, ist aber wegen der grossen Menge von Wasser, welche nothwendig ist, für die Darstellung grösserer Mengen des Ketons nicht geeignet; man wendet dann am besten unterchlorigsaures Natron an.

Zur Oxydation mit Chlor löst man die Säure mit kaltem Wasser, leitet Chlor ein und erwärmt die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit langsam im Wasserbad, während weiter Chlor eingeleitet wird. Nach einiger Zeit tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch etwas und lässt dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, welche abfiltrirt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisirt wird.

Man erhält die grossen charakteristischen Krystalle des Ketons, denen wenige Nadeln einer in Soda unlöslichen bei 173° schmelzenden Substanz beigemengt zu sein pflegen. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Ein weniger gutes Resultat wurde erhalten, als 10 Theile der Säure in 30 Theile Eisessig gelöst und nach Zusatz von 100 Theilen Wasser in ähnlicher Weise der Einwirkung von Chlor unterworfen wurden, beim Erkalten der milchigen Flüssigkeit schied sich ein Oel ab, welches beim Stehen Krystalle absetzte, die nach dem Abpressen leicht gereinigt werden konnten, die Menge derselben betrug 6 Theile. Das gleichzeitig entstandene Oel war gegen Alkali indifferent, enthielt also nicht das früher beschriebene bei 31° schmelzende  $\beta$ : $\gamma$ -Keton.

Die Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron geht auch nicht ohne Bildung von öligen Nebenproducten ab, welche kleine Mengen des ersten Ketons enthalten, aber die Ausbeute ist eine gute und die Reinigung leicht.

Die  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure wird in Mengen von 20—30 g in einer Kochflasche in der dreifachen Menge Eisessig in der Wärme gelöst und dann etwas mehr als die berechnete Menge von unterchlorigsaurem Natron zugefügt, welches man durch Sättigen von 10 procentiger Natronlauge mit Chlor darstellt. Die Mischung wird, nachdem das Gefäss mit einem Kühler versehen, auf ein kochendes Wasserbad gebracht, wo nach kurzer Zeit eine heftige aber rasch verlaufende Reaction eintritt; man erhitzt noch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde, lässt dann erkalten, saugt die ausgeschiedene Krystallmasse gut ab oder presst zwischen Papier aus und krystallisirt aus Benzin um.

*Oxydation der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure mit Brom und mit unterbromigsaurem Natron.*

Die Oxydation mit Brom in wässriger Lösung verläuft, wenn kleinere Mengen von Säure und ein grosser Ueberschuss von Brom angewendet werden, ganz glatt; man kann die Reaction durch die Gleichung:

$$\text{C}_5\text{Cl}_6\text{OHCOOH} + \text{Br}_2 = \text{C}_5\text{Cl}_5\text{BrO} + \text{CO}_2 + \text{HCl} + \text{HBr}$$

ausdrücken; aus 2 g Säure wurden 2 g Keton gewonnen.

Bei Anwendung grösserer Mengen von Säure bleibt in der Regel ein Theil der Säure unverändert, was aber die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt, da sich Säure und Keton leicht trennen lassen.

Man arbeitet am besten mit 10—15 g Säure, übergiesst dieselbe mit der 25—30 fachen Menge Wasser, setzt 20 g nicht rauchende Bromwasserstoffsäure und 25—30 g Brom hinzu und erhitzt nun auf freiem Feuer bis keine Einwirkung — Entwicklung von Kohlen-säure — mehr bemerkbar ist. Um ein allzu rasches Verdampfen des

Broms zu verhindern und um den Ueberschuss desselben wieder zu gewinnen, wird der Kolben mit einem langen weiten Rohr versehen, welches knieförmig gebogen ist und in einen abwärts gerichteten Kühler endigt.

Ist die Einwirkung beendet und der grösste Theil des Broms verdampft, so lässt man erkalten, filtrirt den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und verwendet die bromwasserstoffhaltige wässrige Flüssigkeit zu einer neuen Oxydation. In dieser Weise wird fortgefahren, bis alle Säure oxydirt ist oder durch zu starke Ansammlung von Halogenwasserstoff die Oxydation anfängt, träge zu verlaufen.

Das gesammelte und über Schwefelsäure getrocknete Oxydationsproduct — 90 bis 92 pCt. der angewandten Säure — wird mit kaltem Benzin ausgezogen, worin die Säure nur sehr wenig löslich ist. Die zurückbleibende Säure ist ganz rein und kann beliebig verwendet werden. Die Benzinlösung lässt man verdampfen, wobei sich das Keton in grossen, schön ausgebildeten Krystallen abscheidet, welche, wenn nöthig, nochmals umkrystallisirt werden. Die letzten öligen Producte, welche keine Krystalle mehr absetzen, destillirt man am besten mit Wasserdampf, um harzige und schmierige Substanzen zu entfernen, presst das Uebergegangene, meist ölige Beimengungen Enthaltende gut aus und krystallisirt aus Benzin um.

Bedeutend bequemer ist die Oxydation mit unterbromigsaurem Natron, man kann hier grössere Mengen von Säure anwenden und wird durch Bromdämpfe nicht belästigt. Das Verfahren ist dasselbe wie bei Anwendung des unterchlorigsauren Natrons. Man löst die Säure — 30 bis 50 g — in der dreifachen Menge heissen Eisessig, setzt etwas mehr als die berechnete Menge von Brom in Natronlauge von 10 pCt. gelöst hinzu und erhitzt nun sofort am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse enthält meistens keine öligen Beimengungen, ist es der Fall, so saugt man ab oder presst aus und krystallisirt erst dann aus Benzin um. Die letztere Operation kann, wenn das Keton weiter verarbeitet werden soll, in der Regel unterbleiben. Man erhält meistens ebensoviel Keton als Säure angewendet worden ist.

*Oxydation der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure mit Brom und mit unterbromigsaurem Natron.*

Wie schon hervorgehoben wurde, giebt die  $\beta$ : $\gamma$ -Säure (Schmp. 111°) bei der Oxydation mit Chlor das zugehörige Keton von 31° Schmelzpunkt. Die Oxydation wurde in der Weise vorgenommen, dass die Säure in Natriumacetat gelöst und in die Lösung anfangs in der Kälte, später unter Erwärmen Chlor eingeleitet wurde. Es scheidet sich dann ein Oel ab, welches im Vacuum sofort den Siedepunkt des bei 31° schmelzenden Ketons zeigte. Danach verläuft die

Oxydation ebenso wie mit Chromsäure, das zweite Keton, welches aus der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure erhalten worden ist, bildet sich unter diesen Verhältnissen nicht oder doch nur in sehr geringer, nicht wahrnehmbarer Menge.

Anders ist es, wenn die  $\beta$ : $\gamma$ -Säure mit Brom oder mit unterbromigsaurem Natron oxydirt wird, als Hauptproduct entsteht das der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure entsprechende Keton  $C_5Cl_5BrO$ , dessen Darstellung aus der letzteren Säure eben beschrieben wurde; die Bildung eines  $\beta$ : $\gamma$ -Ketons ( $C_5Cl_6O$  oder  $C_5Cl_5BrO$ ) tritt vollständig in den Hintergrund, wenn sie auch niemals ganz ausbleiben dürfte.

Es ist indessen nicht leicht, die Oxydation der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure so zu leiten, dass die Ausbeute an Keton  $C_5Cl_5BrO$  einigermaassen der gleichkommt, welche sich ohne Schwierigkeit aus der isomeren Säure gewinnen lässt. Es ist dies insofern wichtig, als man andernfalls die Reinigung und die Umlagerung der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure ganz unterlassen, ja direct von dem Diketon  $C_6Cl_6O_2$  aus *o*-Amidophenol zu dem Keton  $C_5Cl_5BrO$  kommen könnte, wodurch die schwer zu behandelnde Säure  $C_4Cl_4BrCOOH$  resp. deren Reductionsproduct<sup>1)</sup> viel leichter zugänglich werden würden.

Am glattesten erreicht man die Oxydation in zugeschmolzenen Röhren und bei Anwendung von viel Brom, auf 2 g Säure haben wir 10 g Wasser und 10 g Brom genommen und 1—1½ Stunde im Wasserbad erhitzt. Die Ausbeute an abgepresstem Keton betrug dann 1.7 g, ölige Producte waren nur in geringer Menge entstanden.

Lässt man die Oxydation in offenen Gefässen und unter denselben Verhältnissen vor sich gehen, wie bei der  $\gamma$ : $\gamma$ -Oxysäure, so sind die Resultate weniger günstig; es entsteht ziemlich viel öliges Product, auch bleibt wohl ein Theil der Säure unverändert. Das Oel enthielt  $\beta$ : $\gamma$ -Keton; nach seinem Verhalten gegen Alkali zu schliessen sowohl  $C_5Cl_6O$ , als auch  $C_5BrCl_5O$ .

Nicht ganz ungünstig, aber doch ungleichmässig waren die Resultate als direct von dem Hexachlordiketo-*R*-hexen  $C_6Cl_6O_2$  ausgegangen und dasselbe nach dem Lösen in Sodalösung und Ansäuern der Lösung mit Essigsäure mit Brom oxydirt wurde. Aus 30 g des Diketons erhielten wir, als in angegebener Weise mit 30 g Brom auf dem Wasserbade oxydirt wurde, eine krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen bei 101° schmolz und 22 g betrug. Die öligen Producte, im Wesentlichen aus  $\beta$ : $\gamma$ -Keton bestehend, enthielten etwas Pentachlorpentolsäure,  $C_4Cl_5COOH$ , welche durch Spaltung von  $\beta$ : $\gamma$ -Keton entstanden sein muss.

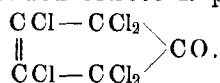
<sup>1)</sup> Das Reductionsproduct dieser Säure ist natürlich identisch mit dem aus der Säure  $C_4Cl_5COOH$  (vergl. die Einleitung S. 821).

Weniger Brom darf bei dieser Oxydation nicht angewendet werden, da sonst in ziemlicher Menge der gelbe chinonartige Körper entsteht.

Oxydirt man die Sodalösung des Diketoderivats  $C_6Cl_8O_2$  direct mit Brom, ohne mit Essigsäure anzusäuern, so entsteht jedenfalls nur wenig  $\gamma:\gamma$ -Keton; das sich ausscheidende Oel setzte keine Krystalle ab und gab mit Alkali in reichlicher Menge die bei  $127^0$  schmelzende Säure  $C_4Cl_5COOH$ .

Die Anwendung von unterbromigsaurem Natron als Oxydationsmittel ist natürlich auch hier bequemer als die des freien Broms, aber die Resultate sind nicht besser und fallen bei anscheinend gleichen Bedingungen oft verschieden aus. Wir halten es deshalb vorläufig für zweckmässiger und sicherer, zur Gewinnung des Ketons  $C_5Cl_5BrO$  von der umgelagerten Säure ( $\gamma:\gamma$ ) auszugehen.

$\gamma:\gamma$ -Hexachlorketo-*R*-penten,



Diese Verbindung bildet klare, farblose, monokline Krystalle, welche eine ansehnliche Grösse erreichen können und häufig einen rhombischen Habitus zeigen. Frisch krystallisirt sind die Flächen glänzend und spiegeln gut, beim Liegen der Krystalle an der Luft werden sie in kurzer Zeit trübe, was auf der grossen Flüchtigkeit der Substanz beruht, dieselbe verdampft bei gewöhnlicher Temperatur in bemerkbarer Menge. Dementsprechend sublimirt das Keton leicht, das Sublimat besteht aus kleinen an einander gereihten Täfelchen; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt bei  $92^0$ , also  $62^0$  höher als der des isomeren, früher beschriebenen Ketons; mit dem letzteren theilt es den charakteristischen, an Chlorpikrin und Campher erinnernden Geruch, derselbe ist hier aber weniger durchdringend. Wie das isomere Keton lässt es sich unzersetzt destilliren, der Siedepunkt liegt bei 740.5 mm Druck bei  $235.5^0$ , bei 75 mm Druck bei  $148^0$ , während das isomere Keton unter denselben Bedingungen bei  $250.5 - 251^0$  resp.  $162 - 163^0$  kocht (Thermometer im Dampf); eine Umwandlung der Ketone findet beim einfachen Kochen nicht oder doch nur sehr langsam statt, dieselbe tritt rascher beim Erhitzen auf  $300^0$  ein. In Benzol und Chloroform ist das Keton sehr leicht löslich, in Aetherdampf zerfliesst es; auch aus Eisessig und aus Alkohol kann es leicht krystallisirt werden. Kochende concentrirte Salpetersäure löst es ohne Veränderung, beim Erkalten scheidet es sich in feinen, glänzenden Nadeln wieder aus.



- I. 0.2976 g lieferten 0.2244 g Kohlensäure und 0.0022 g Wasser.  
 II. 0.1343 g lieferten 0.3985 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_5O$	Gefunden	
		I.	II.
C	20.78	20.56	— pCt.
H	—	0.09	— »
Cl	73.68	—	73.38 »

Mit Hydroxylamin reagirt es weder in alkoholischer, noch in essigsaurer Lösung; Anilin lässt es in essigsaurer Lösung auch beim Kochen unverändert, während in einer Benzollösung bei längerem Stehen in der Kälte sich Einwirkung bemerkbar machte, die entstehenden Verbindungen sind braune, amorphe, zur Untersuchung wenig geeignete Substanzen.

Im Gegensatz hierzu giebt das bei  $31^{\circ}$  schmelzende Keton mit Anilin sehr leicht eine Verbindung, indem ein Chloratom gegen  $NHC_6H_5$  ausgetauscht wird; wir haben dieselbe schon in unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> erwähnt.

Ammoniak reagirt mit dem Keton sehr leicht, es entsteht, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, das Amid der früher beschriebenen Pentachlorpentolsäure, eine Reaction, auf welche wir später zurückkommen.

Von wässrigem, kohlenausem Alkali wird das Keton in der Kälte nicht angegriffen; löst man es in Alkohol und setzt dann verdünnte Sodalösung hinzu, so scheidet sich das Keton nicht aus, wohl aber nach Zusatz von Salzsäure; bleibt aber die alkalische Flüssigkeit längere Zeit stehen, so findet allmählich Einwirkung statt, und Säuren fällen dann eine harzige Substanz. Wässriges Kali oder Natronlauge wirken auf das Keton leicht ein, bei gewöhnlicher Temperatur entstehen harzige Säuren, deren Natur uns noch unbekannt ist, bei niedriger Temperatur bildet sich in sehr geringer Menge die aus dem bei  $31^{\circ}$  schmelzenden Keton erhaltene Pentachlorpentolsäure  $C_5Cl_5COOH$ , in grosser Menge eine mit dieser isomere Säure, welche sich sehr leicht zersetzt.

Beim Erwärmen mit 10 procentiger Natronlauge geht das Keton rasch und farblos in Lösung, auf Zusatz von Salzsäure krystallisirt nach längerem Stehen eine kleine Menge der Pentachlorpentolsäure aus, während eine zweite, mit Aether ausziehbare, nicht krystallisirende Säure in Lösung bleibt.

Wasser und Alkohol führen in höherer Temperatur keine Spaltung des Ketons herbei, sondern vollständige Verharzung.

Phosphorpentachlorid wirkt in höherer Temperatur ein und verwandelt das Keton in ein Chlorid  $C_5Cl_8$ . Chlor oder Brom wirken

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2728.

auf das Keton nicht ein; es gelingt auch nicht, dasselbe in  $C_5Cl_5BrO$  überzuführen.

Sehr leicht addirt sich Cyanwasserstoff, noch leichter Cyankalium; in letzterem Falle entsteht das Kaliumsalz des Oxy-cyanids  $C_5Cl_5OH.CN$ .

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab:

Substanz	Eisessig	Depression	Molekulargewicht
0.9919 g	114.75 g	0.1167°	288.9
1.0506 g	»	0.1250°	285.7
2.0425 g	»	0.2417°	287.2

Für die Formel  $C_5Cl_5O$  berechnet sich das Molekulargewicht = 288.0.

Eine krystallographische Untersuchung der Verbindung, welche Hr. Prof. Hintze durch Hrn. Jander hat ausführen lassen, ergab folgendes:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,60339 : 1 : 0,73795 \quad \beta = 64^\circ 43'.$$

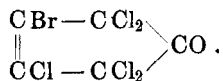
Beobachtete Formen:

$$c = (001) o P, \quad b = (010) \infty P \infty, \quad m = (110) \infty P, \quad o = (\bar{1}11) + P.$$

	Berechnet	Beobachtet
$a : c = (100) (001) = 64^\circ 43'$		—
$m : c = (110) (001) \quad *$		$67^\circ 59'$
$m : m = (110) (\bar{1}10) \quad *$		$57^\circ 14'$
$o : c = (\bar{1}11) (001) = 69^\circ 42'$		$69^\circ 38'$
$o : a = (\bar{1}11) (\bar{1}00) = 54^\circ 41\frac{1}{2}'$		—
$m : o = (\bar{1}10) (\bar{1}11) = 42^\circ 19'$		$42^\circ 15'$
$m : o = (110) (\bar{1}11) = 74^\circ 1'$		$74^\circ 1'$
$o : o = (\bar{1}11) (\bar{1}\bar{1}1) \quad *$		$57^\circ 58'$

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind von sehr verschiedenem Habitus, mit wechselnder Flächenausdehnung ausgebildet.

Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu beobachten. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, steht nahezu senkrecht zur Basis  $c = (001)$ ; ein nach  $c = (001)$  tafelförmiger Krystall konnte daher zur Messung des Winkels der optischen Axen in Oel benutzt werden. Es ergab sich für Natriumlicht:  $2Ha = 111^\circ 31'.$ \*

$\gamma$ : $\gamma$ -Pentachlormonobromketo-R-penten

Wie oben ausgeführt worden ist, kann diese Verbindung sowohl aus der  $\beta$ : $\gamma$ -Säure als auch aus der  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure dargestellt werden. Die Identität der aus beiden Säuren erhaltenen Ketone ergibt sich aus dem völlig gleichen Verhalten und der genauen Uebereinstimmung der Krystallform.

Aeusserlich unterscheidet sich das Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{BrO}$  in keiner Weise von der entsprechenden Chlorverbindung, die Krystalle zeigen dieselbe Form; sie sind in der Regel aber schärfer ausgebildet und halten sich besser, wohl weil sie nicht so flüchtig sind; der Geruch ist derselbe wie bei der Chlorverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei  $102^\circ$ , also nur  $10^\circ$  höher als bei dem Chlorketon, das spezifische Gewicht, durch Schweben bestimmt, betrug bei  $15^\circ$  2.159.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.2721 g lieferten 0.1779 g  $\text{CO}_2$  und 0.0025 g  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- II. 0.1638 g lieferten 0.4440 g Halogensilber, welche im Chlorstrom 0.0216 g an Gewicht verloren;
- III. 0.2061 g lieferten 0.5570 g Halogensilber, welche im Chlorstrom 0.0272 g an Gewicht verloren.

I und II aus  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure, III aus  $\beta$ : $\gamma$ -Säure gewonnen.

	Berechnet für	Gefunden			
	$\text{C}_5\text{Cl}_5\text{BrO}$	I.	II.	III.	
C	18.00	17.83	—	—	pCt.,
H	0.00	0.10	—	—	»
Cl	53.20	—	53.26	53.02	»
Br	23.99	—	23.81	23.76	»

Die kristallographische Untersuchung der aus den beiden Säuren gewonnenen Ketone verdanken wir ebenfalls Hrn. Jander, welcher in kristallographischer Beziehung vollkommene Identität nachweisen konnte.

Die unter I befindlichen Daten beziehen sich auf Keton aus  $\beta$ : $\gamma$ -Säure, die unter II auf solches aus  $\gamma$ : $\gamma$ -Säure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.60930 : 1 : 0.75765 \quad \beta = 64^\circ 57\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001) \text{ oP}, \quad b = 010 \infty \text{ P} \infty, \quad m = 110 \infty \text{ P}, \quad o = \bar{1}11 + \text{P}.$$

	Berechnet	Beobachtet	
		I.	II.
a : c = (100) (001) =	64° 57½'	—	—
m : c = (110) (001) =	*	68° 15'	68° 23'
m : m = (110) (110) =	*	57° 48'	57° 49'
o : c = (111) (001) =	70° 15'	70° 15'	70° 15'
o : a = (111) (100) =	54° 11'	—	—
o : m = (111) (110) =	*	41° 30'	41° 29'
o : m = (111) (110) =	74° 0'	73° 52'	—
o : o = (111) (111) =	58° 39'	58° 40'	—

Die farblosen oder weisslichen Krystalle sind oft tafelförmig nach einer Prismenfläche  $m = (110)$  ausgebildet, die Basis  $c = (001)$  und eine Fläche  $o = (\bar{1}\bar{1}1)$  in der Regel in gleicher Ausdehnung.

Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu beobachten. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis  $c = (001)$  tritt nur eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes vorne unten aus. In einer dünnen Platte war im Oel der Austritt der anderen Axe beim Drehen am Axenwinkelapparat nicht zu beobachten, auch nicht einmal die Mitte des Lemniskatensystems.

Zu genauerer Untersuchung waren die Krystalle nicht geeignet.

Wie sich aus diesen Messungen ergibt, sind die Krystalle isomorph mit denen der Verbindung  $C_5Cl_6O$ .

In chemischer Beziehung ist grosse Uebereinstimmung mit dem Keton  $C_5Cl_6O$  vorhanden, doch konnten wir immerhin einige Verschiedenheiten constatiren. Gegen Alkali verhält es sich genau so, wie es oben für das gechlorte Keton angegeben wurde: Im feingepulverten Zustande mit stark abgekühlter Natronlauge übergossen, geht es in das in der Lauge nur wenig lösliche Natronsalz einer Säure:  $C_5Cl_4BrCOOH$  über, welche ebenso leicht zersetzlich ist, wie die aus dem Keton  $C_5Cl_6O$  (92° Schmelzpunkt) erhaltene Säure; gleichzeitig entsteht auch hier in geringer Menge eine zweite beständige Säure, welche der Analyse zufolge ein Gemisch der früher beschriebenen Pentachlorpentolsäure,  $C_4Cl_5COOH$ , (Schmelzpunkt 127°) mit einer Bromchlorpentolsäure,  $C_4Cl_4BrCOOH$ , sein muss; mit heisser Natronlauge geht es rasch in Lösung, dieselbe opalisirt schwach und giebt mit Salzsäure nach einiger Zeit eine geringe Menge einer Halogenpentolsäure, die Hauptmenge des Zersetzungsproductes ist wie bei dem Chlorketon leicht löslich und kann mit Aether ausgezogen werden.

Ebenso ist das Verhalten gegen kohlenensaures Natron genau dasselbe wie das des Chlorketons; eine alkoholische Lösung, welche durch Wasser gefällt wird, lässt sich nach Zusatz von Sodalösung mit Wasser

verdünnen, ohne dass Ausscheidung von Keton stattfindet, erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure tritt dieselbe ein.

Auch in Bezug auf das Verhalten gegen Ammoniak findet kein Unterschied statt, das Keton  $C_5Cl_5BrO$  geht ebenfalls in ein Säureamid über und zwar der Hauptsache nach in dasselbe Amid, welches aus dem Keton  $C_5Cl_6O$  entsteht; bei der Einwirkung von Ammoniak tritt also nicht Salzsäure, sondern Bromwasserstoff aus, was bei der angegebenen Formel durchaus verständlich erscheint.

Dagegen ist die Ueberführung des Bromketons in ein Oxycyanid nicht gelungen, beim Behandeln mit Blausäure blieb es unverändert und durch die Einwirkung von Cyankalium trat eine tiefer greifende Zersetzung ein, wir konnten hierbei nur die Bildung des schon mehrfach erwähnten gelben Körpers beobachten.

Auch die Umwandlung in das Keton der  $\beta:\gamma$ -Reihe ist nicht gelungen, beim Erhitzen auf die zur Umlagerung nöthige Temperatur trat Zersetzung ein.

*Umwandlung der beiden isomeren Ketone  $C_5Cl_6O$  in einander.*

Wie wir bereits in der Einleitung <sup>1)</sup> hervorgehoben haben, verhalten sich die Ketone anders wie die zugehörigen Oxysäuren; während die  $\beta:\gamma$ -Säure fast quantitativ in die  $\gamma:\gamma$ -Säure übergeführt werden

kann, lässt sich das  $\beta:\gamma$ -Keton  $\begin{array}{l} CCl_2 - CCl_2 \\ | \\ CCl - CCl \end{array} \rangle CO$  nur zum Theil in

das  $\gamma:\gamma$ -Keton  $\begin{array}{l} CCl - CCl_2 \\ || \\ CCl - CCl_2 \end{array} \rangle CO$  umwandeln, dafür aber umgekehrt

das  $\gamma:\gamma$ -Keton wieder theilweise in das  $\beta:\gamma$ -Keton. Arbeitet man unter denselben Bedingungen, so liefern beide Ketone ein Gemisch von annähernd gleicher Zusammensetzung; das bei  $92^\circ$  schmelzende Keton überwiegt in demselben, so dass also die Atomgruppierung

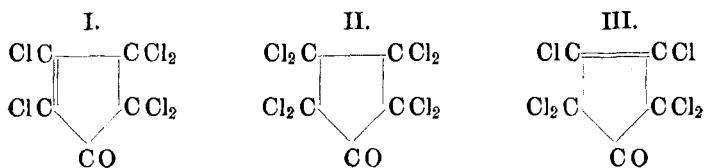
$\begin{array}{l} CCl - CCl_2 \\ || \\ CCl - CCl_2 \end{array} \rangle$  als die stabilere erscheint.

Die Umwandlung tritt bei beiden Ketonen einigermaßen rasch erst bei  $290 - 300^\circ$  ein, es ist zur Vollendung derselben nöthig, sie einige Stunden bei dieser Temperatur zu erhalten. Aus dem gelblichen Oel, welches die Röhren enthalten, scheidet sich beim Stehen in der Regel ein Theil des entstandenen resp. unveränderten, höher schmelzenden Ketons in kleinen Krystallen ab, ist dieses nicht der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 817.

Fall, so setzt man etwas Keton zu, um die Krystallisation einzuleiten; nach dem Auspressen und einmaligen Umkrystallisiren aus Benzin ist es rein. Aus dem abgepressten Oel kann man durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf leicht noch einen Theil des bei  $92^{\circ}$  schmelzenden Ketons gewinnen, nicht aber das niedrig schmelzende Keton in reinem Zustande abscheiden. Um es sicher nachzuweisen, wurde das Oel, welches keine Krystalle mehr absetzte, in alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt; sämmtliches  $\beta:\gamma$ -Keton geht dann in die schon früher beschriebene Anilinverbindung  $C_5 Cl_5 O NH C_6 H_5$  über, während sich aus dem noch vorhandenen  $\gamma:\gamma$ -Keton kein Anilid bildet. Die Menge der entstandenen Anilinverbindung gestattet einen Rückschluss auf die Menge des  $\beta:\gamma$ -Ketons, welches sich gebildet hat resp. unverändert geblieben ist. Wir schätzen dieselbe auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  des angewandten ursprünglichen Ketons, so dass also beim Erhitzen 20—25 pCt. des hoch schmelzenden Ketons in das niedrig schmelzende und 75—80 pCt. des letzteren in das höher schmelzende übergehen.

Bei bedeutend niedrigerer Temperatur vollzieht sich die Umwandlung des bei  $31^{\circ}$  schmelzenden Ketons in das höher schmelzende, wenn dasselbe mit Salzsäure und Braunstein im geschmolzenen Rohr einige Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt wird. Wir haben diesen Versuch in der Hoffnung angestellt, auf diese Weise durch Addition von 1 Mol. Chlor eine Verbindung  $C_5 Cl_8 O$  zu erhalten. Das Keton nimmt jedoch kein Chlor auf, verwandelt sich aber grösstentheils in das bei  $92^{\circ}$  schmelzende isomere Keton. Hier kann man die Umlagerung natürlich durch vorübergehende Anlagerung von Chlor erklären:

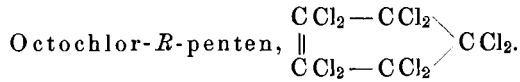


beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr findet keine Veränderung statt.

Die beim Erhitzen der beiden Ketone eintretenden Erscheinungen können mit denen verglichen werden, welche der Eine von uns bei den Hydrobenzoïnchloriden:  $C_{14} H_{12} Cl_2$  beobachtet und eingehend beschrieben hat <sup>1)</sup>; bei diesen Verbindungen stellt sich ebenfalls ein Gleichgewichtszustand ein, allerdings bei bedeutend niedrigerer Temperatur.

<sup>1)</sup> Th. Zincke, Ann. Chem. Pharm. 198, 132.

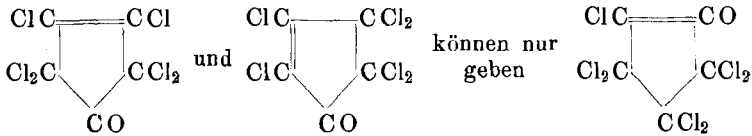
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Ketone,  $C_5Cl_6O$ .



Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid tritt bei beiden Ketonen erst in hoher Temperatur ein, verläuft aber im Uebrigen ziemlich glatt nach der Gleichung:



Aus beiden Ketonen entsteht ein und dasselbe Product, ein Resultat welches jedenfalls für die nahen Beziehungen der beiden Ketone spricht und das auch auf Grund der denselben gegebenen Formeln erwartet werden konnte.



Als definitiv beweisend darf dieser Versuch aber nicht angesehen werden, da die Möglichkeit vorliegt, dass bereits vor der Einwirkung von Phosphorchlorid eine Umlagerung des einen Ketons in das andere stattgefunden hat. Tritt dieselbe auch sonst erst bei höherer Temperatur ein, so konnte doch bei Gegenwart der Phosphorverbindung eine bedeutend niedrigere Temperatur ausreichen.

Um die Einwirkung des Phosphorchlorids sicher zu Ende zu führen, erhitzt man bei Anwendung von 5 g Keton und 6 g Phosphorchlorid acht Stunden auf  $250^\circ$ , giesst dann in Wasser und schüttelt das sich ausscheidende Oel zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Keton mit etwas Natronlauge, nimmt das Oel mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und lässt über Schwefelsäure verdunsten. Der ölige Rückstand wird bei längerem Stehen in niedriger Temperatur in der Regel fest, man presst dann aus, löst in gereinigtem Petroleumäther und lässt bei  $0^\circ$  verdunsten; die sich ausscheidenden Krystalle werden dann nochmals umkrystallisirt.

Wird das Oel beim Stehen nicht krystallinisch, so reinigt man durch Destillation im luftverdünnten Raum (bei 30—50 mm Druck) und fängt das über  $150^\circ$  Uebergehende für sich auf (die Hauptmenge destillirte bei  $180^\circ$ ); das so erhaltene farblose Oel erstarrt augenblicklich sobald ein Krystalsplitter der festen Substanz hinzugebracht wird, hat man diesen nicht zur Verfügung, so lässt man das Oel über Schwefelsäure stehen, das Festwerden pflegt dann bald einzutreten.

Das Perchlor-*R*-penten krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen, dicken Prismen; es schmilzt bei 41° und kocht ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei 283°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

I. 0.2962 g lieferten 0.1904 g Kohlensäure und 0.0024 g Wasser.

II. 0.2559 g lieferten 0.8566 g Chlorsilber.

III. 0.2993 g lieferten 0.1922 g Kohlensäure und 0.0033 g Wasser.

	Ber. für C <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	17.46	17.53	—	17.51 pCt.
H	0.00	0.09	—	0.12 »
Cl	82.54	—	82.77	— »

I und II sind mit Substanz aus dem bei 92° schmelzenden Keton ausgeführt, III mit Substanz aus Keton von 31° Schmelzpunkt.

Das Perchlor-*R*-penten zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, von Alkali wird es gar nicht, von concentrirter Salpetersäure nur äusserst schwierig angegriffen. Bei der Halogenbestimmung nach Carius mussten wir, um völlige Zersetzung zu erzielen, 7 Stunden auf 320° erhitzen. Bei 280—300° und kürzerer Dauer der Erhitzung blieb die Substanz unverändert; ein Zusatz von chromsaurem Kali brachte keinen Vortheil.

#### *Einwirkung von Cyanwasserstoff auf die Ketone C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>O.*

Die Darstellung der Cyanwasserstoffverbindungen der Ketone wurde in Angriff genommen, um durch dieselben zu den Oxysäuren, aus welchen die Ketone dargestellt waren, zurückzugelangen. Es schien uns bei den hier vorliegenden verwickelten Verhältnissen durchaus nöthig, keine Reaction unversucht zu lassen, welche die Kenntniss und die gegenseitigen Beziehungen der betreffenden Verbindungen fördern konnte. Der Versuch war namentlich im Hinblick auf die Möglichkeit, dass beim Erhitzen der ursprünglichen Säure eine Oeffnung des fünfgliederigen Ringes stattgefunden haben konnte, von Wichtigkeit. Wie in der Einleitung (S. 815) gezeigt worden ist, wäre dann für das zweite Keton an die Formel: CCl<sub>2</sub> = CCl—CCl<sub>2</sub>—CCl = CO zu denken. Addirt aber ein solches Keton Blausäure, so ist die Bildung eines Ketocyanids: CCl<sub>2</sub> = CCl—CCl<sub>2</sub>—CClH—CO—CN wahrscheinlich, während kein Ketocyanid, sondern nur Oxycyanide entstehen können, wenn den Ketonen die von uns aufgestellten Formeln zukommen.

Der Versuch hat nun ein sehr eigenartiges, für den gedachten Zweck vorläufig nicht brauchbares Resultat ergeben. Das

$\beta$ :  $\gamma$ -Keton  $\left. \begin{array}{l} \text{CCl}_2\text{—CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl} = \text{CCl} \end{array} \right\} \text{CO}$  war in keiner Weise mit Cyanwasser-



stoff zu combiniren; wir haben anfangs in bekannter Weise in ätherischer Lösung gearbeitet, dann in essigsaurer und zuletzt auch in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Cyankalium, ohne auch nur die Andeutung eines Cyanids zu bekommen. Cyankalium wirkt allerdings ein, aber nicht in der gewünschten Weise, es führt einen Theil des Ketons in die Pentachlorpentolsäure,  $C_4Cl_5COOH$ , über, verursacht also Spaltung des Ringes.

Ganz anders ist es mit dem  $\gamma:\gamma$  Keton  $\begin{array}{c} CCl-CCl_2 \\ || \\ CCl-CCl_2 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} CO$ ; hier

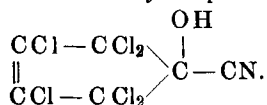
kann die Addition von Blausäure in ätherischer Lösung ohne Schwierigkeiten erreicht werden, viel leichter aber noch die von Cyankalium, man braucht nur eine alkoholische Lösung des Ketons mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Cyankalium zusammenzubringen, um das Kaliumsalz des erwarteten Cyanids zu bekommen.

Die so erhaltene Verbindung betrachten wir als ein Oxycyanid

$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CCl-CCl_2 \\ || \\ CCl-CCl_2 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} C-CN$ , wofür spricht, dass sie Salze bildet und in ein

Acetylderivat übergeführt werden kann. Sie zeigt eigenartige Eigenschaften, einerseits ist sie leicht zersetzbar, so namentlich bei Gegenwart von Wasser, andererseits wieder sehr beständig. Es ist nicht gelungen, sie in die Oxysäure zu verwandeln, wohl aber konnten wir sie in eine Verbindung  $C_6Cl_4O_3NH_3$  überführen, welche gegen Säuren beständig ist, mit Alkali aber Ammoniak entwickelte, also wohl durch die Formel  $C_5Cl_4O(OH)CONH_2$  ausgedrückt werden darf. Näher untersucht haben wir dieses Amid noch nicht, doch dürfte dasselbe wohl einiges Interesse verdienen.

$\gamma:\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -oxy-R-pentencyanid,



Man löst das  $\gamma:\gamma$ -Keton in 10 Theilen absoluten Alkohols, kühlt mit Eiswasser ab und setzt langsam unter Umrühren eine Lösung von  $\frac{1}{2}$  Theil Cyankalium in 50procentigem Alkohol hinzu; die Einwirkung vollzieht sich unter geringer Wärmeentwicklung rasch; bisweilen scheidet sich schon während des Zusatzes der Cyankaliumlösung ein Theil des entstandenen Kaliumsalzes aus. Ist alles eingetragen und giebt eine Probe mit Wasser keine milchige Trübung, so giesst man die alkoholische Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure, das Oxycyanid scheidet sich als farbloses Oel aus, welches beim Waschen mit Wasser rasch erstarrt. Die alkoholisch-wässrige Lösung lässt

man bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, wobei das noch gelöste Cyanid sich ausscheidet. Zur Reinigung krystallisirt man das lufttrockene Product aus heissem Benzin um.

Das Oxycyanid,  $C_5Cl_6OH.CN$ , krystallisirt aus heissem Benzin in dicken, weissen, fast geruchlosen Nadeln, welche ohne Zersetzung bei  $128^{\circ}$  schmelzen, höher erhitzt, meist erst über  $150^{\circ}$ , bisweilen aber auch vorher tritt Zersetzung ein, es entweichen Gasblasen und der wiedererstarrte Rückstand schmilzt bei  $92^{\circ}$ ; es hat eine einfache Spaltung in Blausäure und Keton stattgefunden.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist das Cyanid leicht löslich, ebenso im heissen Benzin, schwer dagegen in kaltem. Auch in heisser concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) löst es sich in der Hitze auf, fällt aber beim Erkalten sofort in langen, weissen, gestreiften Nadeln wieder aus. Dieselben zeigen keine Verschiedenheit von der ursprünglichen Substanz, nur der Schmelzpunkt war einigemal etwas anders und die Zersetzung trat leichter ein.

Die Analyse der aus Benzin umkrystallisirten Substanz ergab:

- I. 0.3336 g lieferten 0.2780 g Kohlensäure und 0.0120 g Wasser.
- II. 0.4086 g lieferten 13.7 ccm Stickstoff bei  $8^{\circ}$  und 750 mm Druck.
- III. 0.1677 g lieferten 0.4558 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_5Cl_6OHCN$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 22.80	22.73	—	—	
H 0.32	0.45	—	—	»
Cl 67.37	—	—	67.21	»
N 4.45	—	4.00	—	»

Der Fehler in der Stickstoffbestimmung erklärt sich wohl durch die Bildung von etwas Paracyan.

Charakteristisch ist das Verhalten des Cyanids gegen Wasser, wird es damit gelinde erwärmt, so geht es theilweise in Lösung, diese trübt sich bei weiterem Erwärmen plötzlich und scheidet  $\gamma:\gamma$ -Keton aus; die freiwerdende Blausäure lässt sich trotz der Gegenwart des Ketons durch den Geruchssinn wahrnehmen; ähnlich ist die Erscheinung, wenn mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird.

Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein, während Acetylchlorid bei höherer Temperatur in die Acetylverbindung überführt.

In verdünnter Sodalösung oder sehr verdünnter Alkalilauge löst sich das Cyanid auf, beim Ansäuern scheidet es sich wieder in feinen Nadelchen aus; concentrirtere Alkalilauge löst das Cyanid nicht, es scheidet sich dann das Alkalisalz desselben aus. Beim Erwärmen mit 10 procentiger Natronlauge tritt Lösung des Cyanids unter geringer Färbung ein, die Bildung der Säure findet hierbei aber nicht statt, die

Reaction verläuft vielmehr wie bei dem Keton selbst (vergl. dieses): es hat also auch hier zunächst Spaltung des Cyanids stattgefunden.

In alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, tritt keine Zersetzung oder Veränderung ein, die Cyangruppe geht nicht in die Carboxylgruppe über. Erst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure macht sich Einwirkung bemerkbar, das Cyanid geht in Lösung, während zugleich Salzsäure entweicht. Das Hauptproduct dieser Reaction ist aber keine Säure, sondern dem Verhalten nach ein Säureamid,  $C_5Cl_4O(OH)CONH_2$ , welches seinerseits sehr beständig ist (vergl. unten).

*Einwirkung von Acetylchlorid. Acetylverbindung des Cyanids.* Die Einführung einer Acetylgruppe in das Cyanid kann neben der Salzbildung als beweisend für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe angesehen werden; die Acetylierung gelingt leicht, wenn mit Acetylchlorid kurze Zeit auf  $120-130^{\circ}$  erhitzt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin oder Aetherbenzin lässt sich die Verbindung leicht reinigen. Sie bildet grosse, im Habitus dem  $\gamma$ : $\gamma$ -Keton nicht unähnliche Krystalle — dicke, sechsseitige, farblose Prismen; nach den Winkelverhältnissen und dem optischen Verhalten zu urtheilen, gehören die Krystalle dem rhombischen System an. Der Schmelzpunkt liegt bei  $96-97^{\circ}$ , beim Erhitzen bis  $200^{\circ}$  tritt noch keine Zersetzung der Verbindung ein.

I. 0.2683 g lieferten 0.2667 g Kohlensäure und 0.0238 g Wasser.

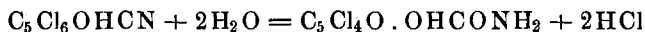
II. 0.2022 g lieferten 0.4851 g Chlorsilber.

Ber für $C_5Cl_6OC_2H_3O.CN$	Gefunden		
	I.	II.	
C 26.83	27.11	—	pCt.
H 0.87	0.99	—	»
Cl 59.46	—	59.33	»

In kaltem Alkali ist die Acetylverbindung unlöslich, beim Kochen tritt langsam Lösung ein, welche ebenso verlaufen dürfte wie die des Cyanids. Mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gekocht, tritt bald Spaltung ein, das Keton wird regenerirt, wahrscheinlich unter vorheriger Verseifung der Acetylverbindung; concentrirte Schwefelsäure wirkt ebenfalls ein und scheint ähnliche Umwandlungen hervorzurufen, wie beim Cyanid selbst, wenigstens giebt die entstehende Verbindung mit Alkali Ammoniak.

*Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.* Wie schon oben erwähnt wurde, ist concentrirte Schwefelsäure das einzige Reagenz, welches die Cyangruppe angreift, dieselbe geht augenscheinlich in  $CO.NH_2$  über, gleichzeitig werden aber auch 2 Atome Chlor durch

1 Atom Sauerstoff ersetzt; die Reaction kann demnach durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Man erhitzt das Cyanid mit ziemlich viel Schwefelsäure unter Umschütteln, bis vollständiges Schmelzen eingetreten ist und schüttelt nun unter zeitweiligem neuen Erwärmen bis zur Lösung. Meistens erfolgt dieselbe rasch, während reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Das Ende der Reaction ist schwer zu erkennen, wie es scheint bildet sich, wenn zu lange erhitzt wird, ein zweiter Körper, wenigstens wurde neben dem Hauptproduct stets noch eine zweite Verbindung erhalten, ob dieselbe aber die dem Amid entsprechende Säure ist, können wir zur Zeit nicht sagen.

Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure in Eiswasser gegossen und dann stehen gelassen, wobei ein Theil des Amids sich ausscheidet, der Rest bleibt in Lösung und wird derselben mit Aether entzogen. Zur Reinigung löst man in Aether-Benzin, wobei das zweite Product grösstentheils zurückbleibt; in dem Maasse wie der Aether verdunstet, scheidet sich dann das Amid in langen, weissen, asbestartigen Nadeln ab, welche unter starker Zersetzung bei 198—200° schmelzen.

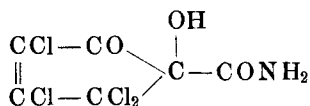
I. 0.3135 g lieferten 0.2960 g Kohlensäure und 0.0373 g Wasser.

II. 0.1307 g lieferten 0.2679 g Chlorsilber.

	Ber. für $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}(\text{OH})\text{CONH}_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	25.82	25.75	—	»
H	1.08	1.33	—	»
Cl	50.86	—	50.69	»

In Benzin ist die Verbindung nur sehr wenig löslich, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Auch aus verdünnter Salzsäure, aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure, sowie aus concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) lässt sie sich ohne Veränderung umkrystallisiren; man erhält klare, farblose Nadeln.

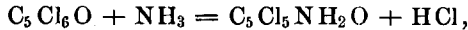
Characteristisch ist das Verhalten gegen Alkali, sie geht mit gelber Farbe in Lösung, während sich Ammoniak entwickelt, auf Zusatz von Säure erfolgt keine Ausscheidung. Die Constitution der Verbindung wird wahrscheinlich durch die Formel



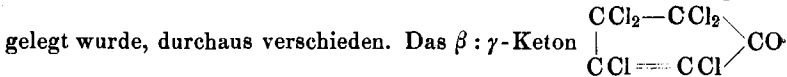
ausgedrückt werden können.

*Einwirkung von Ammoniak auf die beiden Ketone C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>O.*

Beide Ketone werden von Ammoniak leicht angegriffen, die Reaction verläuft nach der Gleichung:



aber die entstehenden Producte sind, wie schon in der Einleitung dargelegt wurde, durchaus verschieden. Das  $\beta$ : $\gamma$ -Keton



liefert unter dem Einfluss von Ammoniak nicht das von uns erwartete Amid der Pentachlorpentolsäure:  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CONH}_2$ , sondern eine isomere Verbindung, welche sicher

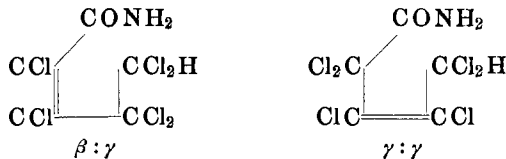


ein Amid, aber dasselbe ist nicht das Amid der aus diesem Keton darstellbaren, leicht zersetzlichen Säure C<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>COOH<sup>1)</sup>, sondern das Amid der isomeren beständigen Pentachlorpentolsäure:  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CONH}_2$ , welche ihrerseits aus dem  $\beta$ : $\gamma$ -Keton dargestellt werden kann und sich auch in jenes Amid überführen lässt.

Auffällig ist hierbei nicht eigentlich das Verhalten des  $\gamma$ : $\gamma$ -Ketons, dasselbe liesse sich schon verstehen, wenn nur das  $\beta$ : $\gamma$ -Keton dieselbe Verbindung lieferte und nicht eine ganz verschiedene.

Das durchaus übereinstimmende Verhalten der beiden Ketone gegen Alkali in der Kälte lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass sich dieselben auch gegen Ammoniak gleichartig verhalten werden, also correspondirende Zwischenproducte liefern, und dass erst der Austritt von Salzsäure aus diesen letzteren verschieden erfolgt und die Bildung von Derivaten bedingt, welche nicht mehr in naher Beziehung zu einander stehen.

Die beiden Zwischenproducte können durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



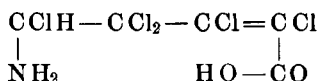
Bei beiden würde der Austritt von Salzsäure die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes von vornherein als das Wahrscheinlichste er-

<sup>1)</sup> Wir haben die Untersuchung dieser Säure, speciell der Reductionsproducte derselben leider noch nicht abschliessen können und müssen die bezüglichen Mittheilungen einer weiteren Publication vorbehalten.

scheinen lassen; bei dem  $\beta$ : $\gamma$ -Keton glauben wir auch einen derartigen Verlauf der Reaction annehmen zu dürfen, wir halten für das Ammoniakderivat eine der beiden folgenden Formeln für die richtige:

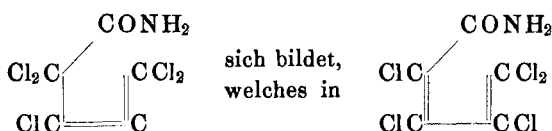


wonach dasselbe als Lactam oder Lactim einer  $\delta$ -Amidosäure



erscheint.

Bei der Bildung des Derivats aus  $\gamma$ : $\gamma$ -Keton muss der Austritt von Salzsäure in ganz anderer Weise erfolgen, da hier, wie schon betont wurde, das Amid der Pentachlorpentolsäure entsteht; man muss hier annehmen, dass zunächst ein Product

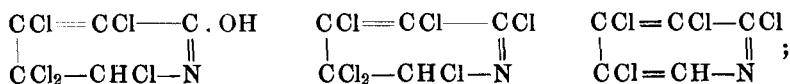


übergeht.

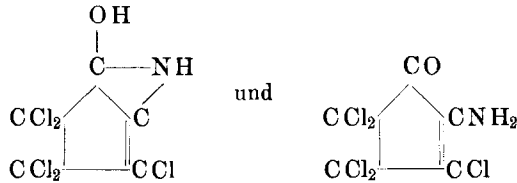
Diese Annahme hat viel Gezwungenes, es ist gar nicht einzusehen, warum der Austritt von Salzsäure anders erfolgen soll, wie bei dem  $\beta$ : $\gamma$ -Keton. Das Einzige, was man anführen könnte, wäre die verschiedene Vertheilung der Chloratome und diese könnte dann auch die Addition von Cyanwasserstoff an das bei 31° schmelzende Keton verhindern.

Verständlich wird die Bildung des Amids aus dem  $\gamma$ : $\gamma$ -Keton, wenn man diesem die Formel:  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl}_2 - \text{CCl} = \text{CO}$  giebt; die Addition von Ammoniak kann dann nur zu dem Amid der Pentachlorpentolsäure führen, aber vorläufig sprechen zu viel Gründe gegen die Annahme dieser Formel.

Was nun die für das Derivat aus  $\beta$ : $\gamma$ -Keton angenommene Lactam- oder Lactimformel angeht, so haben wir bis jetzt dieselbe experimentell nicht beweisen können; es ist nicht gelungen, die Verbindung in ein Derivat von bekannter Structur, beispielsweise in ein Pyridinderivat überzuführen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Abspaltung von Salzsäure erwarteten wir schliesslich zu einem Tetrachlorpyridin zu gelangen:



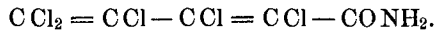
alle Versuche haben aber ein negatives Resultat ergeben. Es ist dieses insofern auffällig, als analoge Umwandlungen mehrfach ausgeführt worden sind, so z. B. die Ueberführung von Carbostyryl in Chlorechinolin, von Glutarimid  $C_5H_7NO_2$  in  $C_5H_6Cl_3N$  und weiter in  $C_5H_4Cl_3N$  (Chlorpyridin), von Citrazinsäure in Dichlorpyridincarbonensäure u. a. m. Unsere Formeln würden uns deshalb auch sehr anfechtbar erscheinen, wenn nicht die sonst noch naheliegenden



im Hinblick auf das Verhalten der Substanz sehr wenig wahrscheinlich wären.

Versuche, welche wir noch mit der Anilinverbindung des  $\beta:\gamma$ -Ketons angestellt haben, sind ebensowenig von Erfolg begleitet gewesen; das Anilid löst sich wie die Ammoniakverbindung unter Auftreten des Isonitrilgeruchs in Alkali, giebt aber keine charakteristischen Zersetzungsproducte.

Amid der Pentachlorpentolsäure,



Zur Darstellung aus dem Keton  $\begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl}_2 \\ || \\ \text{C Cl} - \text{C Cl}_2 \end{array} \text{CO}$  (Schmelzpunkt

92°) löst man dasselbe in 10 bis 15 Theilen Benzol und leitet unter Abkühlung trocknes Ammoniak bis zur Sättigung ein, lässt 12 Stunden verschlossen stehen und dann das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten; der Rückstand wird zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser ausgezogen und aus Benzol-Benzin oder auch aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen sind in der Regel reines Amid, später scheidet sich gleichzeitig ein in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher, obwohl nur in geringer Menge vorhanden, die Reinigung des Restes sehr erschwert. Seine Natur ist uns noch unbekannt, er entsteht nicht bei der Darstellung des Amids aus dem Aether der Pentachlorpentolsäure.

Das Amid,  $C_4Cl_5CO NH_2$ , bildet aus Aether-Benzin krystallisirt derbe rhomboëderähnliche Krystalle, welche oft das Aussehen von Würfeln haben, aus heissem Benzol-Benzin scheidet es sich in fast quadratischen Tafeln oder Säulen mit sechsseitiger Grundfläche aus;

die Krystalle sind doppelbrechend. In Aether, Benzol, Alkohol ist es leicht löslich, weniger löst es sich in Benzin. Der Schmelzpunkt liegt bei  $116^{\circ}$ , eine Zersetzung tritt hierbei nicht ein.

I. 0.3382 g lieferten 0.2760 g Kohlensäure und 0.0263 g Wasser.

II. 0.1824 g lieferten 0.4857 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_4Cl_5CONH_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	22.28	22.26	—	pCt.
H	0.75	0.87	—	»
Cl	65.82	—	65.85	»

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol geht es unter Abspaltung von Ammoniak in Lösung; diese scheidet auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher nach dem Reinigen bei  $127^{\circ}$  schmolz und in jeder Beziehung mit der Pentachlorpentolsäure übereinstimmte, ein Zweifel an der Constitution des Amids kann demnach nicht aufkommen.

Ganz in Uebereinstimmung mit der Zersetzung des Amids in Ammoniak und Pentachlorpentolsäure steht die Bildung desselben aus dieser Säure und Ammoniak. Man führt zu diesem Zwecke die Pentachlorpentolsäure in den Methyläther über — durch Kochen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure, Fällern mit Wasser und Auswaschen — und schüttelt denselben so lange mit 30 procentigem Ammoniak bis fast alles Flüssige verschwunden und eine krystallinische Masse entstanden ist. Diese wird ausgepresst und dann wie oben gereinigt.

Die erhaltenen Krystalle zeigten vollständige Uebereinstimmung mit dem Körper aus dem Keton, namentlich auch in Bezug auf die Winkelverhältnisse und das optische Verhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei  $116.5^{\circ}$  gefunden.

I. 0.3057 g lieferten 0.2465 g Kohlensäure und 0.0270 Wasser.

II. 0.2289 g lieferten 0.6066 g Chlorsilber.

III. 0.2443 g lieferten 0.6513 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_4Cl_5CONH_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	22.28	21.99	—	—	pCt.
H	0.75	0.98	—	—	»
Cl	65.82	—	65.48	65.91	»

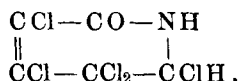
Gegen Alkali verbält sich das so dargestellte Amid genau so, wie das aus dem Keton bereitete.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist die eben beschriebene Methode die geeignetere.



Verbindung,  $C_5Cl_5NH_2O$  aus  $\beta$ - $\gamma$ -Keton.

Diese Verbindung für welche uns vorläufig die Formel:



als die wahrscheinlichste erscheint, wird aus dem bei  $31^{\circ}$  schmelzender Keton genau so dargestellt, wie das Amid aus dem Keton von  $92^{\circ}$  Schmelzpunkt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether-Benzin lässt sie sich leicht reinigen. Die Ausbeute ist eine gute.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether-Benzin in grossen farblosen Prismen, aus heissem Benzol in rhombischen Blättern und Schuppen, aus heissem Wasser werden klare lange Nadeln erhalten, ebenso aus Salzsäure, welche mit etwas Alkohol versetzt ist. Der Schmelzpunkt der aus Benzol erhaltenen Krystalle lag bei  $118^{\circ}$ , während die Nadeln bei  $127^{\circ}$  schmolzen; wurden die letzteren aus Benzol umkrystallisirt, traten wieder die blättrigen Krystalle von  $118^{\circ}$  Schmelzpunkt auf; bei wiederholtem Schmelzen erhöht sich der Schmelzpunkt derselben um einige Grade. In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich, weniger leicht in Benzol, in Benzin schwer löslich.

I. 0.3620 g lieferten 0.2957 g Kohlensäure und 0.0312 g Wasser.

II. 0.2000 g lieferten 0.5321 g Chlorsilber.

III. 0.2423 g lieferten 11.4 cem Stickstoff bei  $12^{\circ}$  und 743.5 mm Druck.

Berechnet für $C_5Cl_5NH_2O$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	22.28	22.25	—	—	pCt.
H	0.75	0.96	—	—	»
Cl	65.82	—	65.79	—	»
N	5.21	—	—	5.46	»

In Alkali löst sich das Ketoderivat unter Verbreitung eines starken Geruches nach Isonitril klar auf, säuert man sofort an, so scheidet sich der grösste Theil unverändert wieder aus, lässt man die Lösung stehen, so tritt Bräunung und Zersetzung ein. In alkoholischer Lösung mit starker Kalilauge versetzt, macht sich ein Geruch nach Isonitril nicht bemerkbar, Säuren scheiden die Verbindung wieder aus. Kohlensaures Natron löst es erst in der Wärme, dann aber unter Zersetzung. Mit Essigsäureanhydrid gekocht bleibt die Substanz unverändert, Zusatz von Natriumacetat führt Zersetzung herbei. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung, ebenso salpetrige Säure; auch concentrirte Schwefelsäure führt beim Erwärmen keine Veränderung herbei.

Phosphorpentachlorid wirkt bei  $180$ — $190^{\circ}$  anscheinend glatt ein, die entstehende, hübsch krystallisirende Verbindung war aber nicht das erhoffte Tetrachlorpyridin, sondern eine leicht zersetzliche

Phosphorverbindung, welche mit Wasser die ursprüngliche Substanz regenerirte; auch etwas Keton scheint sich hierbei zurück zu bilden.

Da auch die Ketone  $C_3Cl_6O$  erst in hoher Temperatur mit Phosphorchlorid reagiren, so haben wir die Einwirkung auch bei 220 bis 250° vor sich gehen lassen, dann aber tritt vollständige Zersetzung ein und scheint somit der Ersatz von Sauerstoff in der fraglichen Verbindung und damit die Ueberführung in Pyridinderivat nicht gelingen zu wollen.

(Fortsetzung folgt.)

### 346. A. Ladenburg: Ueber die Umwandlung von Tropidin in Tropin.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die letzte Notiz über diesen Gegenstand ergänzend, kann ich heute mittheilen, dass ich grössere Mengen der aus Tropidin und Bromwasserstoff in der Kälte entstehenden Base dargestellt habe und an der Identität derselben mit Tropin nicht mehr zweifeln kann.

Das schon in der letzten Mittheilung erwähnte Platindoppelsalz wurde jetzt in grossen, messbaren Krystallen erhalten, welches auch äusserlich dem Tropinplatin ähnlich ist und wie dieses zu grösseren Aggregaten zusammenwächst. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 196—198°, fast genau wie bei reinem Tropinplatin, wo er zu 197—199° gefunden wurde. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet für Tropinplatin
C	28.13	27.80 pCt.
H	4.67	4.63 »

Die künstliche Base bildet ferner wie das Tropin ein schwerlösliches Jodcadmiumsalz und ein zerfliessliches Chlorhydrat, während salzsaures Metatropin in grossen Tafeln erhalten wird.

Die krystallographischen Vergleiche der beiden Platindoppelsalze sind im Gange, auch werde ich versuchen, den Siedepunkt der Base aus Tropidin festzustellen.

Schliesslich danke ich meinem Assistenten Hrn. Dietrich, der mich bei diesen Versuchen unterstützte.