

**622. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

[Fünfte Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. December.)

Die in den vorhergehenden vier Mittheilungen <sup>1)</sup> beschriebenen Versuche, sowie die Untersuchung der Einwirkung von Chlor und Brom auf Phloroglucin von O. Kegel und mir <sup>2)</sup> dürften wohl schon als ausreichend angesehen werden können, um die Natur der halogenreichen Derivate der Phenole — der Halogenoxylverbindungen von Benedikt — klar darzulegen. Wir sind auf Grund der bis jetzt ausgeführten Versuche berechtigt, auch die noch nicht näher untersuchten Derivate aus dem Phenol selbst, aus Resorcin und Orcin in ganz analoger Weise zu interpretiren, wir dürfen dieselben ebenfalls als Ketochloride resp. Ketobromide ansehen; es liegen hier gewiss keine Halogenoxylverbindungen oder, was dasselbe ist keine unterchlorigsauen oder unterbromigsauen Aether der genannten Phenole vor.

Wenn ich trotzdem die Versuche fortsetze, so geschieht das zunächst, um auch die Bromverbindungen, welche bei obigen Phenolen leicht darstellbar sind, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, um sie namentlich mit den ebenfalls leicht zugänglichen Chlorverbindungen zu vergleichen, wie dieses bereits bei dem Phloroglucin geschehen ist. Hier haben sich merkwürdige Verschiedenheiten ergeben und hat es gewiss Interesse, durch weitere Beobachtungen festzustellen, ob das Verhalten der Ketobromide und Ketochloride im Allgemeinen ein verschiedenes ist. Andererseits bietet die Spaltung solcher Ketoverbindungen durch Wasser, sowie durch unterchlorige oder unterbromige Säure viel Interesse, nicht allein wegen der Spaltungsproducte selbst, sondern auch wegen des Verlaufes der Spaltung; die bisher gemachten Erfahrungen reichen noch keineswegs aus, um in allen Fällen mit Sicherheit die eintretende Reaction vorher sagen zu können. Endlich haben diese Derivate auch Bedeutung für die Frage nach der Constitution des Benzols, d. h. nach der Lage der inneren Bindungen im Benzolring, worauf ich schon mehrfach hingewiesen habe.

Für die weiteren Versuche sind zunächst Resorcin und Orcin in's Auge gefasst, deren Derivate historisches Interesse verdienen; diese beiden Phenole sind es gewesen, aus welchen Stenhouse zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1027, 3378, 3552; XXII, 1024.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1467; XXIII, 230, 1706.

erst (1871) höher gechlornte Derivate dargestellt hat, die damals wohl einiges Aufsehen erregt haben mögen. In der Folge sind die Resorcin- und Orcinderivate auch von andern Chemikern, von Liebermann und Dittler und namentlich von Benedikt untersucht worden; die theoretischen Erörterungen von Liebermann und Dittler knüpfen ebenfalls an diese Derivate an, während Benedikt seine Ansichten zuerst bei den Derivaten aus Phenol entwickelte, sie dann aber bald auf die Stenhouse'schen Verbindungen übertrug und seine Vorgänger zu widerlegen suchte <sup>1)</sup>.

Nach den bei dem Phloroglucin gemachten Erfahrungen eignen sich die Chloride bedeutend besser zu Spaltungen als die Bromide und sind dieselben desshalb auch hier in den Vordergrund gestellt, obgleich die Bromide in mancher Beziehung ein grösseres Interesse zu bieten scheinen.

Abgeschlossen sind vorläufig die Versuche über die Chlor-derivate des Resorcins, welche zu sehr interessanten Producten geführt haben; das Wichtigste aus dieser mit Hrn. Dr. Rabinowitsch zusammen ausgeführten Untersuchung folgt hier.

#### Ueber die Einwirkung von Chlor auf Resorcin von Th. Zincke und S. Rabinowitsch.

Die älteren Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Resorcin scheinen nur Substitutionsproducte ergeben zu haben; erst Stenhouse gelang es durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zu einer Verbindung  $C_6HCl_5O_2$  — Pentachlorresorcin — zu gelangen. Untersucht ist dieselbe später eigentlich nur von H. Claassen, welcher angiebt, dass sie beim Behandeln mit schwefligsaurem Kali ein bei  $69^\circ$  schmelzendes Trichlorresorcin liefere <sup>2)</sup>.

Die Methode von Stenhouse ist unbequem und zur Darstellung grösserer Mengen wenig geeignet; wir haben sie nur benutzt, um unser Product mit dem von Stenhouse dargestellten vergleichen zu können.

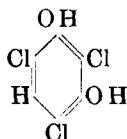
Sehr leicht und glatt verläuft die Einwirkung von Chlor auf Resorcin, wenn man ebenso verfährt wie beim Phloroglucin, und dieselbe bei Gegenwart von Chloroform vor sich gehen lässt. Es tritt dann zunächst Substitution ein und man erhält Trichlorresorcin,  $C_6HCl_3(OH)_2$ , welches so ohne die geringste Schwierigkeit rein dargestellt werden kann. Weiter geht die Substitution nicht, bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor findet nunmehr Bildung von Pentachlorresorcin,  $C_6HCl_5O_2$ , statt, welches, genügend lange mit Chlor

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 127: Monatshefte I, 349.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1441.

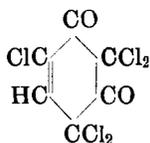
behandelt, noch 2 Atome Chlor aufnimmt und in Heptachlorresorcin,  $C_6HCl_7O_2$ , übergeht.

Die rationellen Formeln für die letzteren Verbindungen sind un schwer festzustellen. Das Trichlorresorcin entspricht in Bezug auf Stellung der Chloratome der Formel:

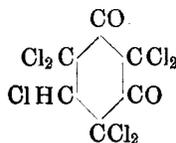


Das zu den beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung befindliche Wasserstoffatom wird nicht substituiert, wie dieses auch bei dem gewöhnlichen Phenol der Fall ist, wo beide zum Hydroxyl in der Metastellung sich befindenden Wasserstoffatome nicht substituiert werden. Auch der Umstand, dass das Orcin, welches eine Methylgruppe in der Metastellung zu den beiden Hydroxylgruppen enthält, die noch vorhandenen drei Wasserstoffatome leicht gegen Halogen austauscht, spricht für die obige Formel.

Bei der Ueberführung des Trichlorresorcins in Pentachlorresorcin gehen die beiden Gruppen  $C.OH = CCl$  in  $CO-CCl_2$  über und bei der nun erfolgenden Chloraddition löst sich die doppelte Bindung<sup>1)</sup>.



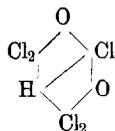
Pentachlorresorcin.



Heptachlorresorcin.

Das Pentachlorid leitet sich von dem *R*-Hexen,  $C_6H_{10}$ , das Heptachlorid von dem *R*-Hexylen,  $C_6H_{12}$ , ab; ersteres ist als Pentachlor-*m*-diketo-*R*-Hexen, letzteres als Heptachlor-*m*-diketo-*R*-Hexylen zu bezeichnen.

<sup>1)</sup> Bei den obigen Formeln ist das Kekulé'sche Benzolschema zu Grunde gelegt; man kann aber auch die inneren Bindungen, welche, wie ich schon vor einigen Jahren hervorgehoben habe, als labil anzusehen sind, unberücksichtigt lassen und sich mit dem einfachen Sechseck begnügen; die Formeln, welche sich dann ergeben, stimmen genau mit den oben gegebenen überein. Die Diagonalformel führt bei consequenter Anwendung meiner Ansicht nach zu dem Ausdruck:



für die Pentachlorverbindung.

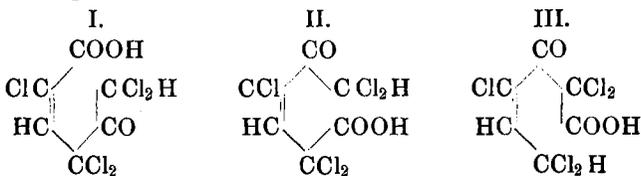
Th. Zincke.

Das Verhalten beider Verbindungen stimmt mit der ihnen beigelegten Constitution gut überein; äusserlich gleicht das Pentachlordiketon in Bezug auf Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit anderen Hexenderivaten, das Heptachlordiketon dagegen der Hexachlortriketoverbindung  $C_6Cl_6O_3$  aus Phloroglucin, welche sich ebenfalls vom *R*-Hexylen,  $C_6H_{12}$ , ableitet.

Durch Reductionsmittel — Zinnchlorür und schwefligsaures Salz — werden beide Ketochloride zu Trichlorresorcin reducirt; aus der Heptachlorverbindung hofften wir bei Anwendung des schwefligsauren Salzes auf Bildung des Tetrachlorresorcins, also auf einen Verlauf der Reaction wie beim Pentachlorketohydronaphtalin. Bei allen Versuchen hat sich aber stets Trichlorresorcin gebildet. Ebenso wenig gelang die Ueberführung der Heptachlorverbindung in ein Hexachlordiketon; es findet bei dieser Verbindung augenscheinlich leichter Austritt von 2 Atomen Chlor, als Abspaltung von Salzsäure statt, während bei dem Pentachlorketohydronaphtalin der Austritt von Salzsäure leicht zu erreichen ist.

Ein besonderes Interesse bieten durch ihre weiteren Umwandlungen die Spaltungsproducte der beiden Ketochloride; bei beiden verläuft die Spaltung so, wie es nach der bisherigen Untersuchung über Ketochloride wohl erwartet werden durfte, es entstehen Derivate der Fettreihe mit 6 Atomen Kohlenstoff, eine Abspaltung von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure findet nicht statt, ebensowenig ein Austritt von Salzsäure.

Bei dem Pentachlordiketon tritt die Zersetzung schon durch Wasser ein, man erhält, indem Wasser aufgenommen wird, eine Säure von der Formel:  $C_6H_3Cl_5O_3$ , für welche, da die Spaltung des Ringes ohne Frage zwischen einer CO und  $CCl_2$ -Gruppe stattfindet, drei Formeln möglich sind:



Die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes, also eines Pentenderivats ist ausgeschlossen, dieselbe kann nur unter Abspaltung von Salzsäure stattfinden und eine solche tritt nicht ein.

Das Verhalten der Säuren  $C_6H_3Cl_5O_3$  spricht nun dafür, dass ihr die Formel I zukommt; beim Kochen mit Wasser wird Kohlensäure abgespalten und gleichzeitig findet ein Austausch von 2 Atomen Chlor gegen 1 Atom Sauerstoff statt, es entsteht eine Verbindung von der Formel:  $C_5H_3Cl_3O_2$ . Diese Verbindung zeigt in ausgesprochener

Weise das Verhalten eines Orthodiketons, sie ist gelb gefärbt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, die Dämpfe riechen intensiv chinonartig, mit Tolnylendiamin entsteht ein Derivat von der Formel  $C_5H_3Cl_3N_2C_7H_6$ , welches alle Merkmale eines Chinoxalins an sich trägt.

Ein Orthodiketon kann aber, wie man leicht sieht, nur aus einer Säure von der Formel I sich bilden, es muss seinerseits der Formel:



entsprechen und diese Formel möchten wir auch der Verbindung  $C_5H_3Cl_3O_2$  beilegen; es kann als Dichlormethylechlorvinyl-*o*-diketon bezeichnet werden, während die Säure, aus welcher es entsteht: Dichloracetyltrichlorcrotonsäure,



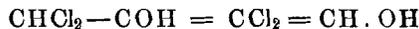
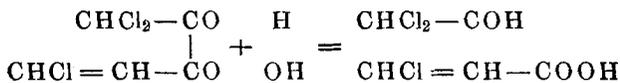
genannt werden kann.

Die Säure ist eine  $\delta$ -Ketonsäure, von welcher man eigentlich nicht erwarten sollte, dass sie leicht Kohlensäure verliert; viel wahrscheinlicher ist dieses für die Säure von der Formel II, welche eine  $\beta$ -Ketonsäure ist, aber aus einer solchen Säure ist ein Orthodiketon schwer herzuleiten, möglich erscheint nur eine Verbindung:  $CHCl_2 - CH = CCl - CO - COH$ , welche auch ein Chinoxalinderivat geben könnte.

Für wahrscheinlich halten wir es aber nicht, dass die Verbindung  $C_3H_3Cl_3O_2$  dieser Formel entspricht, sie hätte dann wohl mit Natronlauge eine Oxysäure liefern und sich leicht oxydiren lassen müssen, was beides nicht der Fall ist.

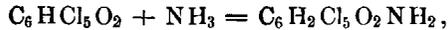
Die Einwirkung von Natronlauge hat übrigens ein recht merkwürdiges Resultat ergeben; übergießt man die Verbindung mit Natronlauge, so tritt alsbald Entwicklung von Monochloracetylen,  $CH \equiv CCl$ , ein, welches, mit Luft gemengt, explodirt; wir haben dasselbe durch Ueberführung in das Silbersalz und in das Tetra-bromchloräthan,  $CHBr_2 - CClBr_2$ , sicher nachgewiesen.

Eine uns ganz befriedigende Erklärung für die Bildung des Chloracetylens können wir zur Zeit nicht geben; möglicherweise spaltet sich das Orthodiketon durch Alkali zunächst in  $CHCl_2 - COH$  (Dichloraldehyd) und  $CHCl = CH - COOH$  (Monochlorakrylsäure); erstere Verbindung geht dann in  $CCl_2 = CH.OH$  über und diese endlich spaltet sich in  $CCl \equiv CH$  und  $HClO$ .



Gelingt es, aus Dichloraldehyd das Monochloracetylen darzustellen, so dürfte die gegebene Erklärung wohl richtig sein, trotzdem, dass der Nachweis der Monochlorakrylsäure nicht gelungen ist. Uebrigens verläuft die Reaction wenig glatt und giebt zur Bildung brauner unkrystallisirbarer Substanzen Veranlassung.

Auch durch Ammoniak kann die Spaltung des Pentachlorresorcins, entsprechend der Gleichung:



leicht erreicht werden, die entstehende Verbindung ist nichts anderes als das Amid der oben genannten und formulirten Säure:



Das Heptachlorresorcin,  $\text{C}_6\text{HCl}_7\text{O}_2$ , verhält sich gegen Wasser ähnlich wie das Pentachlorid, es tritt Zersetzung ein, aber die entstehenden Producte sind ölig und zu weiterer Untersuchung wenig einladend. Sehr günstig gestaltet sich aber der Verlauf der Reaction, wenn die Einwirkung von Wasser bei Gegenwart von Halogen stattfindet; unter Aufnahme von Halogenoxyl ( $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ) wird der sechsgliedrige Ring an einer Stelle gelöst und es entsteht eine gut charakterisirte Säure von der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_5\text{O}_3$ , bezw.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_7\text{BrO}_3$ .

Das Heptachlordiketon aus Resorcin verhält sich also anders wie das Hexachlortriketon aus Phloroglucin und das Tetrachlortetraketon aus Chloranilsäure, obwohl sich alle drei von demselben Kohlenwasserstoff — vom Hexamethylen — ableiten. Aus den beiden letzteren Ketoderivaten haben in der angegebenen Weise keine Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff erhalten werden können; das Phloroglucinderivat liefert, wie Kegel und ich <sup>1)</sup> gezeigt haben, Kohlensäure, Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, das Derivat aus Chloranilsäure nach den Untersuchungen von Nef <sup>2)</sup> Kohlensäure und das von Hantzsch zuerst dargestellte Trichloroxydiketo-*R*-penten <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1706.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie N. F., Bd. 42, 174.

<sup>3)</sup> Nef sagt gelegentlich seiner Mittheilungen: »Auffallend ist die Thatsache, dass die Umwandlung (des Tetrachlortetraketons aus Chloranilsäure in das Pentenderivat) fast momentan durch reines Wasser verursacht wird. Es beweist dies besser, als irgend eine bis jetzt bekannte Thatsache, die starke Spannung, die im Hexamethylenring vorhanden ist, und die grosse Neigung, in den beständigen Pentamethylenring überzugehen, und erhält dadurch die Spannungstheorie v. Baeyer's einen neuen sehr überzeugenden experimentellen Beweis.«

Hiernach zu urtheilen, sind Nef's meine und Kegel's Versuche über das Phloroglucin unbekannt geblieben; wie wir ausführlich gezeigt haben,

Dass die Verbindung  $C_6H_2Cl_8O_3$  nicht mehr den sechsgliedrigen Ring enthielt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Zinnchlorür, es entsteht kein Trichlorresorcin, was der Fall hätte sein müssen, wenn keine Spaltung des Ringes eingetreten wäre. Was diese Spaltung

wird das Hexachlortriketohexamethylen aus Phloroglucin durch Wasser sofort zersetzt. Einen Beweis für die Spannungstheorie v. Baeyer's vermag ich aber in dieser leichten Zersetzlichkeit nicht zu erblicken, letztere wird wohl von etwas Anderem als der inneren Spannung des Ringes abhängen, denn sonst müsste auch das entsprechende Bromderivat,  $C_6Br_8O_3$ , welches denselben Ring enthält, durch Wasser zerfallen, was aber nicht der Fall ist. Andererseits zersetzt sich das Pentachlordiketon leicht durch Wasser, obgleich es kein Hexamethylenderivat ist. Und wie leicht tritt z. B. bei manchen Ketonsäuren eine Zersetzung ein, trotzdem, dass in denselben gar kein Ring vorhanden ist!

Dass ich selbst bereits über die Einwirkung von Chlor auf Chloranilsäure gearbeitet habe, ist Nef wohl entgangen, da ich meine Beobachtungen nur in einer Anmerkung mitgeteilt habe (diese Berichte XXI, 495: statt Verbindung soll es heißen Veränderung). Ich habe seiner Zeit die Versuche unterbrochen, um die Arbeiten von Hantzsch nicht zu stören, sie aber, nachdem derselbe seine Untersuchungen abgeschlossen hat, wieder aufgenommen, wesentlich um das Derivat:

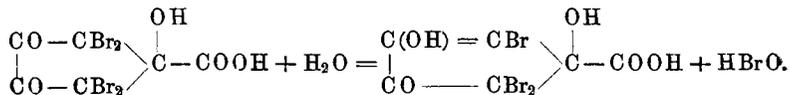
$$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CCl}_2 - \text{CO} - \text{CO} \end{array}$$

welches ich in unreinem

Zustand bereits in Händen hatte, darzustellen und die Bildung der Pentenverbindung zu erklären. Die Chlorirung der Chloranilsäure gelingt in Essigsäurelösung sehr leicht, aber es ist nicht möglich, aus der Lösung eine Verbindung  $C_6Cl_4O_4$  abzuscheiden, die Essigsäure dürfte schon zersetzend eingewirkt haben. Bei Gegenwart von Chloroform gelingt die Chlorirung nur langsam, aber sie ist doch durchzuführen, ein reines Product konnte ich indessen auch so nicht erhalten, auch nicht durch Destillation im luftleeren Raum. Die von Nef angewandte Methode — Chloriren des Silbersalzes — scheint demnach allein zum Ziel zu führen.

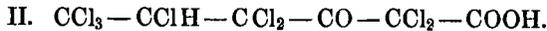
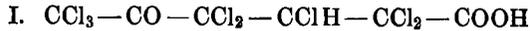
Mich interessirt jetzt noch das Verhalten der Verbindung  $C_6Cl_4O_4$  gegen  $HClO$ , ich halte es für möglich, auf diese Weise zu einer Säure  $CCl_3 - CO - CO - CCl_2 - CO - COOH$  zu kommen, da durch die Addition von Chlor die Bildung des Pentenringes ausgeschlossen sein dürfte.

Was übrigens die von Nef gegebene Erklärung der Bildung des Pentenderivats angeht, so halte ich dieselbe nicht für richtig, ich glaube nicht, dass die Oxysäure spontan Kohlensäure und Bromwasserstoff verliert, sondern dass sich unterbromige Säure absplattet und diese dann oxydirend wirkt.

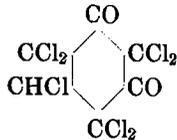


Th. Zincke.

selbst angeht, so erfolgt sie jedenfalls zwischen einer  $\text{CCl}_2$ - und einer  $\text{CO}$ -Gruppe, es würden demnach für die Säure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3$  zwei verschiedene Strukturformeln in Betracht zu ziehen sein:



Weitere Formeln sind nicht möglich, obgleich sich der im Heptachlordiketon



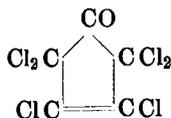
enthaltene Ring an vier verschiedenen Stellen lösen kann.

Das Verhalten der Säure, namentlich die beim Kochen mit Wasser eintretende Zersetzung, spricht nun dafür, dass die Formel I die richtige ist. Wird die Säure mit Wasser gekocht, so entweicht Kohlensäure und es entsteht eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ , es hat also auch eine Abspaltung von Salzsäure und ein Austausch von Chlor gegen Sauerstoff stattgefunden:



Es liegt nun sehr nahe, hier einen gleichen Verlauf der Reaction anzunehmen wie bei der Säure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_3$  aus dem Pentachlorresorcin, die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  würde dann durch die Formel:  $\text{CCl}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{CCl}$  auszudrücken sein, sie müsste grosse Aehnlichkeit mit dem oben erwähnten Diketon:  $\text{CHCl}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CCl}$  zeigen. Das ist aber nicht der Fall; äusserlich gleicht sie jener Verbindung in keiner Weise, giebt mit Toluylendiamin auch kein Oxim, reagirt dagegen sehr leicht mit Ammoniak, mit Aminen und mit Alkali.

Wir glauben deshalb, dass jene Formel nicht in Betracht gezogen werden kann, es bleibt demnach nur übrig in der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  eine geschlossene Kette anzunehmen, sie als ein Tetrachlordiketon-R-penten aufzufassen und in Beziehung zu bringen zu den Pentenderivaten  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ , welche Küster und Zincke dargestellt und untersucht haben; thatsächlich zeigt sie im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit dem Keton:



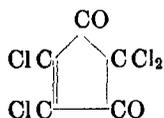
Für ein Tetrachlordiketo-*R*-penten sind zwei Formeln möglich:



von denen die erstere schon deshalb weniger wahrscheinlich ist, weil die Verbindung nicht mit *o*-Diaminen reagiert; beweisend für die zweite Formel ist dieses negative Resultat natürlich nicht, wohl aber kann das Verhalten des Ketons gegen Alkali als ein Beweis für die zweite Formel angesehen werden. Unter dem Einfluss von Alkali tritt Spaltung in Dichloracrylsäure,  $\text{CClH}=\text{CCl}-\text{COOH}$ , und Dichloressigsäure,  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{COOH}$ , ein:



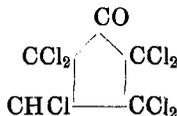
Eine derartige Zersetzung ist aber nur vereinbar mit der Formel:



und ebenso beweisend, als wenn eine Säure:  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl} = \text{CCl}-\text{COOH}$  entstanden wäre. Diese Säure wird wohl das erste Product der Einwirkung von Alkali sein, nachweisen haben wir sie aber bis jetzt nicht können.

Wie soll man aber die Bildung des obigen Pentenderivats erklären und was folgt aus derselben für die Constitution der Säure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_8\text{O}_3$ ?

Diese Fragen werden sich endgültig erst dann beantworten lassen, wenn es gelungen ist, der Zwischenproducte habhaft zu werden. Von Bedeutung ist namentlich, wann der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff erfolgt; tritt derselbe erst ein, wenn bereits Abspaltung von Kohlensäure und Ringschliessung stattgefunden hat, so lässt sich eine Entscheidung zwischen den beiden oben gegebenen Formeln der Säure nicht treffen, da beide zu demselben Zwischenproduct:



führen.

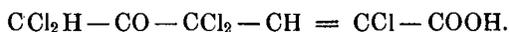
Sehr wahrscheinlich ist es aber nicht, dass die Reaction in dieser Weise erfolgt, eine Verbindung von obiger Constitution wird zwar leicht Salzsäure abspalten, nicht aber  $\text{Cl}_2$  gegen O austauschen.

Dieser Austausch wird vor der Ringschliessung stattfinden, vielleicht schon bei der Säure selbst und dann kann nur Formel I in Betracht kommen, da in der Formel II beide  $\text{CCl}_2$ -Gruppen zu der CO-Gruppe in der Orthostellung stehen. Zu erwägen wäre allerdings noch, ob das Zwischenproduct nicht die Gruppe  $-\text{COCl}$  enthält, entstanden aus  $-\text{CCl}_2-\text{COOH}$ , in diesem Falle würden beide Formeln den That-sachen gleich gut Rechnung tragen.

Vorläufig ziehen wir aber die Formel I

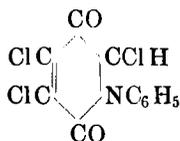


vor, betrachten die Säure also als eine Trichloracetyl-pentachlorbuttersäure und bringen sie in nahe Beziehung zu der Säure aus dem Pentachlorresorcin:



In sehr guter Uebereinstimmung mit jener Formel für die Säure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_8\text{O}_3$  steht auch das Verhalten derselben gegen Alkali; beim Lösen in Alkali tritt deutlich Chloroformgeruch auf, und bei Anwendung von genügend Material kann Chloroform in Substanz ab-geschieden werden, die angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether eine neue Säure ab, deren Untersuchung noch aussteht; ist obige Formel, woran kaum zu zweifeln, richtig, so muss eine Dicarbonsäure vorliegen.

Das Keton,  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ , ist auch sonst noch sehr reactionsfähig, so wird es von Ammoniak in eine Verbindung:  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{NH}_3\text{O}_2$  über-geführt, welche vielleicht durch die Formel:  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl} = \text{CCl}-\text{CONH}_2$  ausgedrückt werden darf. In ganz gleicher Weise wirkt Anilin, wenn es in essigsaurer Lösung reagirt, während in al-koholischer Lösung Austritt von Salzsäure stattfindet, die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung:  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ , sie ist vielleicht ein Pyridonderivat



und verdient eine eingehendere Untersuchung.

Nicht unerwähnt wollen wir lassen, obgleich die bezüglichen Untersuchungen noch fortgeführt werden, dass es uns nicht gelungen ist, das Derivat  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  in eins der Ketone  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ , welche Küster und Zincke dargestellt haben, überzuführen, auch ein Derivat  $\text{C}_5\text{Cl}_3$  liess sich nicht darstellen. Phosphorpentachlorid wirkt in erster Linie chlorirend ein und dann erst wird ein Atom Sauerstoff durch

Chlor ersetzt, man erhält eine Verbindung  $C_5Cl_8O$ , welche aber gegen Alkali beständig ist, und die bei energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid Perchloräthan  $C_2Cl_6$  liefert, neben einer öligen Verbindung von annähernd der Zusammensetzung  $C_3Cl_4O$ .

Wie diese Beobachtungen, vorausgesetzt, dass sich nicht Irrthümer eingeschlichen haben, mit der für die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  gegebenen Formel in Uebereinstimmung zu bringen sind, können wir noch nicht sagen. Die Versuche selbst sollen sorgfältig wiederholt werden.

### Experimenteller Theil.

#### Sym. Trichlorresorcin<sup>1)</sup>, $C_6Cl_3H(OH)_2$ .

Wir haben diese Verbindung direct aus Resorcin nur dargestellt, um sie mit den Reductionsproducten aus dem Pentachlor- und dem Heptachlordiketon vergleichen zu können. Man arbeitet am besten nach den Angaben von Benedikt<sup>2)</sup> mit einer Eisessiglösung, kann aber auch die Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Chloroform vor sich gehen lassen.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Trichlorresorcin weisse Nadeln, welche bei  $83^0$  schmelzen.

Genau dieselben Eigenschaften zeigten die durch Reduction aus dem Pentachlor- und dem Heptachlordiketon erhaltenen Verbindungen, gleichgiltig ob zur Reduction Zinnchlorür oder schwefligsaures Alkali verwandt wurde.

Die Angabe von Claassen<sup>3)</sup>, dass aus der Pentachlorverbindung durch Reduction mit schwefligsaurem Kali ein Trichlorresorcin vom Schmelzpunkt  $69^0$  entstehe, beruht auf einem Irrthum<sup>4)</sup>. Wir haben, um ganz sicher zu gehen, aus dem durch Reduction gewonnenen Product die Acetylverbindung dargestellt und vollständige Uebereinstimmung mit der aus dem durch Substitution erhaltenen Trichlorresorcin dargestellten Verbindung gefunden.

<sup>1)</sup> Da die drei Chloratome symmetrisch zu den drei anderen Substituenten stehen, so kann dieses Trichlorresorcin im Gegensatz zu den beiden anderen theoretisch möglichen als symmetrisches bezeichnet werden.

<sup>2)</sup> Monatsh. 4, 224.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1441.

<sup>4)</sup> Beilstein, Lehrb. II S. 588, erwähnt die von Claassen dargestellte Verbindung als Isotrichlorresorcin (?) und fügt hinzu, dass sie vielleicht identisch mit dem gew. Trichlorresorcin sei.

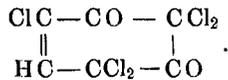
Die Acetylverbindung  $C_6Cl_3H(O C_2H_3O)_2$  krystallisirt aus heissem Alkohol in wasserhellen, prismatischen Krystallen, welche bei  $116^0$  schmelzen.

0.1195 g Substanz lieferten 0.1720 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	35.76	35.57 pCt.

Pentachlor-*m*-diketo-*R*-hexen

(Pentachlorresorcin),



Zur Darstellung dieser Verbindung übergiesst man Resorcin mit der 5—6fachen Menge wasser- und alkoholfreien Chloroforms und leitet unter Abkühlen trocknes Chlor ein; der Kolben ist mit einer Ableitungsröhre zu versehen, welche ein Chlorcalciumrohr trägt, um das Anziehen von Wasser durch die Salzsäuredämpfe zu verhüten.

Das Resorcin geht allmählich in Lösung, es entsteht Trichlorresorcin, welches, wenn die Lösung stehen bleibt, bald in Nadeln sich ausscheidet. Beim weiteren Einleiten von Chlor geht das Trichlorresorcin wieder in Lösung; man leitet nun noch so lange ein, bis in der Lösung deutlich freies Chlor vorhanden ist und lässt den Kolben, mit einem Chlorcalciumrohr versehen, stehen. Ein grosser Theil des entstandenen Pentachlorderivats krystallisirt in gut ausgebildeten, grossen Krystallen heraus, der Rest wird durch Verdunsten gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt.

Die Reaction, welche durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann, ist eine glatte und die Ausbeute eine gute, vorausgesetzt, dass man nicht zu viel Chlor eingeleitet hat; im letzteren Falle entsteht die Heptachlorverbindung, welche aber in Chloroform leicht löslich ist und sich in den Mutterlaugen ansammelt.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Pentachlordiketon<sup>1)</sup> stimmte in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse durchaus mit dem Pentachlorresorcin von Stenhouse überein; es schmolz bei  $92^0$  und krystallisirte in farblosen, gut ausgebildeten Tafeln oder Prismen; es zeigte aber nicht die Unbeständigkeit, welche

<sup>1)</sup> Die Reinheit der Verbindung ergab sich aus der Chlorbestimmung.

	Gefunden		Berechnet
Cl	62.83	62.66	62.80 pCt.

Liebermann und Dittler bei dem nach Stenhouse dargestellten Präparat beobachtet haben. Diese geben an, dass das Pentachlorresorcin unter Schwefelkohlenstoff aufbewahrt werden müsse, weil es an der Luft verwittert und in eine bei  $65^{\circ}$  schmelzende Modification übergehe. Eine derartige Veränderung findet aber auch nicht bei dem nach der Methode von Stenhouse dargestellten Pentachlorresorcin statt, die Krystalle lassen sich ohne Veränderung aufbewahren. Werden sie trübe, so beruht dieses nicht auf einem Verwittern, sondern auf der Aufnahme von Wasser<sup>1)</sup>, es bildet sich ein Hydrat und der Schmelzpunkt erniedrigt sich bedeutend; beim Liegen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum geht das Wasser wieder fort und der Schmelzpunkt ist der normale.

Leicht kann das Hydrat erhalten werden, wenn die Pentachlorverbindung mit Wasser angerieben wird; sie nimmt dann rasch Wasser auf und giebt eine breiartige Masse, welche an der Luft getrocknet 2 Mol. Wasser enthält.

1.5737 g verloren beim Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure 0.1825 g = 11.60 pCt., während sich für  $C_6Cl_5HO_2, 2H_2O$  11.33 pCt. berechnen.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Benzin oder Benzol verliert das Hydrat Wasser, die sich ausscheidenden nadelförmigen Krystalle schmelzen gegen  $75^{\circ}$ , sind aber schon nahezu ganz frei von Wasser.

0.1185 g lieferten 0.2972 g Chlorsilber = 62.01 pCt., während sich für  $C_6Cl_5HO_2$  62.80 pCt. berechnen.

Die Vermuthung von Stenhouse, dass das Rohproduct, dargestellt durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure hauptsächlich aus einem Hydrat des Pentachlorresorcins bestehe, hat sich also bestätigt. Das Pentachlorderivat ist in höherer Temperatur sehr beständig, es destillirt bei 25 mm Druck bei etwa  $160^{\circ}$  ohne Zersetzung. Bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol tritt bald Zersetzung ein; bleibt die alkoholische Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine ölige Verbindung aus; in Berührung mit Wasser geht es, wie schon erwähnt, zunächst in ein Hydrat über, dann löst es sich auf und aus der Lösung scheidet sich beim Stehen eine Säure,  $C_6H_3Cl_5O_3$ , ab, welche auch entsteht, wenn das Pentachlorderivat mit essigsauerm Natron übergossen wird.

Aus Jodkalium macht es wie die meisten Ketchloride sofort Jod frei.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz entsteht in glatter Reaction Trichlorresorcin. Beim Erhitzen mit

<sup>1)</sup> Lässt man das reine Pentachlorketon unter einer Glocke über Wasser liegen, so nimmt es rasch an Gewicht zu.

Schwefelsäure wird Salzsäure abgespalten; das Zersetzungsproduct, welches zu krystallisiren scheint, ist noch nicht untersucht worden.

Von Phosphorpentachlorid wird es bei 200° in Hexachorbenzol,  $C_6Cl_6$ , übergeführt; zunächst entsteht hier wohl eine Verbindung:  $C_6Cl_5H$ , welche Chlor verliert, das dann substituierend wirkt. Die erhaltene Verbindung schmolz bei 225—226° und ergab 74.94 pCt. Chlor, während sich 74.72 pCt. berechnen.

Dichloracetyltrichlorcrotonsäure,  
 $CCl_2H-CO-CCl_2-CH=CCl-COOH$ .

Diese Säure bildet sich beim Zusammenbringen des Pentachlordiketons mit Wasser; reibt man das Diketon mit etwa der fünfzehnfachen Menge Wasser an, so bildet sich zunächst das Hydrat, welches langsam in Lösung geht. Diese Lösung reagirt stark sauer und scheidet beim Stehen in der Kälte, oft schon ehe sich alles Hydrat gelöst hat, einen voluminösen, aus kleinen Nadelchen bestehenden Niederschlag ab, welcher aus fast reiner Säure besteht.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn an Stelle von Wasser eine zehnpcentige Lösung von Natriumacetat angewendet wird; das Pentachlordiketon geht dann rasch in Lösung und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure krystallinisch aus. Zur Reinigung wird dieselbe sorgfältig bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann aus heissem Benzin umkrystallisirt.

Die Säure bildet feine, weisse Nadelchen, welche bei 122—123° schmelzen; in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

I. 0.2410 g lieferten 0.2160 g Kohlensäure und 0.028 g Wasser.

II. 0.1020 g lieferten 0.2436 g Chlorsilber.

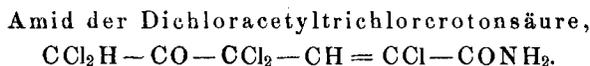
	Ber. für $C_6H_3Cl_5O_3$ <sup>1)</sup>	Gefunden
C	23.82	24.44 pCt.
H	1.00	1.29 »
Cl	59.16	59.05 »

Acetylchlorid wirkt auf die Säure nicht ein, woraus geschlossen werden darf, dass sie kein Hydroxyl enthält. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin konnten keine Derivate erhalten werden, so dass also der directe Nachweis der Ketongruppe nicht gelungen ist. Zinnchlorür scheint nicht einzuwirken, jedenfalls entsteht kein Trichlorresorcin, was mit Sicherheit dafür spricht, dass nicht etwa ein Hydrat der Pentachlorverbindung vorliegt. Eine tiefgreifende Zersetzung tritt beim Erhitzen mit Wasser ein, Kohlensäure entweicht, und es entsteht

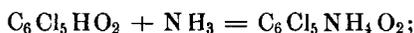
<sup>1)</sup> Bei den Berechnungen sind die genauen Atomgewichte benutzt.

ein leicht flüchtiges, stechend riechendes Oel, aus welchem sich eine Verbindung:  $C_3H_3Cl_3O_2$ , das unten beschriebene *o*-Diketon abscheiden liess.

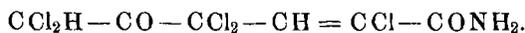
Salze haben wir aus der Säure nicht darstellen können; die Ester derselben entstehen leicht, sind aber bis jetzt flüssig geblieben und vorläufig nicht näher untersucht.



Ebenso leicht wie durch Wasser lässt sich das Pentachlordiketon durch Ammoniak spalten, die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



es werden einfach die Elemente des Ammoniaks aufgenommen. Der Verlauf der Reaction wird derselbe sein wie bei der Einwirkung von Wasser, die entstehende Verbindung muss das Amid der oben beschriebenen Säure sein, entsprechend der Formel:



Die Einwirkung geht am besten in Benzollösung vor sich; man löst das Resorcinderivat in 20 Theilen Benzol und leitet in der Kälte trocknes Ammoniak ein; die sich bildende Verbindung scheidet sich als voluminöse, etwas gefärbte Masse aus, welche leicht das Zuleitungsrohr verstopft. Man filtrirt, trocknet und krystallisirt aus heissem Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle um.

Feine weisse Nadeln, welche bei  $166^{\circ}$  schmelzen, in heissem Wasser löslich, ebenso in heisser verdünnter Salzsäure. Kohlensaures Natron löst in der Kälte ohne Veränderung; Natronlauge löst mit brauner Farbe.

I. 0.1926 g lieferten 0.1736 g Kohlensäure und 0.027 g Wasser.

II. 0.1740 g lieferten 0.4160 g Chlorsilber.

III. 0.2326 g lieferten 9.7 ccm Stickstoff bei 757 mm Druck und  $11^{\circ}$ .

Ber. für $C_6 Cl_5 NH_4 O_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C	24.05	24.58	—	—
H	1.33	1.56	—	»
Cl	59.24	—	59.12	—
N	4.69	—	—	4.94

Ein Ersatz der  $NH_2$ -Gruppe durch OH ist nicht gelungen; bei andauerndem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt allerdings Zersetzung ein; aber man erhält dann auch sofort das *o*-Diketon, welches sich durch den Geruch bemerkt macht und mit Wasserdämpfen überdestillirt werden kann.

Dichlormethylchlorvinyl-*o*-diketon.

Dichloracetyl- $\alpha$ -chloracryl,  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHCl}$ .

Entsteht beim Kochen der oben beschriebenen Säure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_3$ , mit Wasser und destillirt, begleitet von einem gelblichen Oel, mit den Wasserdämpfen über, wenn die Zersetzung in einem Destillirapparat vorgenommen wird.

Ebenso leicht wie aus der Säure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_3$ , kann man das *o*-Diketon aus der Pentachlorverbindung darstellen, welche, wie bereits angegeben, unter dem Einfluss von Wasser in jene Säure übergeht. Am besten verfährt man in folgender Weise: man löst je 10 g des Pentachlordiketons,  $\text{C}_6\text{HCl}_6\text{O}_2$ , in 20 g Eisessig, fügt etwa 300 g Wasser zu und leitet nun Wasserdampf ein; sobald die Flüssigkeit sich erhitzt findet Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung kleiner Oeltröpfchen statt, die beim Kochen rasch überdestilliren, in dem später übergehenden Wasser sich aber zum Theil wieder auflösen. Man destillirt so lange als das Destillat noch den charakteristischen, scharfen Geruch des Ketons zeigt und schüttelt dann das Uebergegangene wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird getrocknet und dann verdunstet, sie hinterlässt ein goldgelbes Oel, welches beim Stehen über Schwefelsäure sehr bald zu einer blättrigkrystallinischen Masse erstarrt, die durch Auspressen von anhaftendem Oel zu befreien ist. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Pentachlordiketons.

Das abgepresste gelbe Oel enthält stets noch feste Substanz aufgelöst, welche man dadurch gewinnen kann, dass das Presspapier mit Aether ausgezogen wird und der nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt wird. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die gelbe Krystallmasse aus heissem Benzin um.

Das Dichlormethylchlorvinylidiketon bildet breite, gelbe Nadeln oder Blätter von  $94^\circ$  Schmelzpunkt; es ist leicht flüchtig und zeichnet sich durch einen charakteristischen an Chinon und Chlorpikrin erinnernden Geruch aus. In Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig ist es leicht löslich; bei etwa 25 mm Druck kocht es bei  $90-92^\circ$ .

- I. 0.0820 g lieferten 0.1744 g Chlorsilber.
- II. 0.0948 g lieferten 0.2026 g Chlorsilber.
- III. 0.1071 g lieferten 0.2280 g Chlorsilber.
- IV. 0.2842 g lieferten 0.3131 g Kohlensäure und 0.0436 g Wasser.
- V. 0.2444 g lieferten 0.2684 g Kohlensäure und 0.0374 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden				
	für $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	29.77	—	—	—	—	30.03	29.99 pCt.
H	1.49	—	—	—	—	1.71	1.70 »
Cl	52.82	—	52.47	52.66	52.64	—	— »

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass eine polymere Verbindung vorlag, so wurde eine Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult vorgenommen.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Substanz	Eisessig	Degression	Mol.-Gew.
I	0.2528 g	24 g	0.220	186
II	0.5322 g	24 g	0.415	206

im Mittel also Mol.-Gew. = 196, während sich für die obige Formel 201 berechnen.

Mit Hydroxylamin sowie mit Toluylendiamin reagirt die Verbindung sehr leicht, sie gleicht in dieser Beziehung den von Pechmann dargestellten *o*-Diketonen; mit Phenylhydrazin und mit Anilin wurden nur harzartige Producte erhalten, bei der Einwirkung von Alkali entsteht Chloracetylen, welches sich sofort unter heftiger Explosion entzündet, wenn die Zersetzung bei Zutritt von Luft vorgenommen wird. Phosphorpentachlorid eliminirt, wenn es im Ueberschuss einwirkt, beide Sauerstoffatome, doch findet gleichzeitig Austritt von Salzsäure statt, so dass eine Verbindung  $C_5H_2Cl_6$  entsteht.

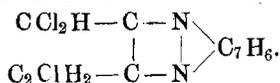
*Einwirkung von Hydroxylamin.* Von den beiden vorhandenen Sauerstoffatomen kann nur eins durch N. OH ersetzt werden; auch bei grossem Ueberschuss von Hydroxylamin und längerem Erhitzen wurde kein anderer Verlauf der Reaction beobachtet. Am besten löst man das *o*-Diketon in heissem Alkohol, setzt eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im Ueberschuss zu und erhitzt einige Zeit. Beim Erkalten resp. auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oxim in schönen, flachen, farblosen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden; man erhält klare, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei  $110^{\circ}$  liegt. In Alkali ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich; Aether, sowie Alkohol lösen sie leicht.

0.1492 g gaben 8.9 ccm Stickstoff bei  $11^{\circ}$  und 757 mm Druck.

0.0744 g gaben 0.1474 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5H_3Cl_3O(NOH)$	Gefunden
N 6.49	7.08 pCt.
Cl 49.15	48.99 »

*Einwirkung von o-Toluylendiamin.* Dieselbe führt zu einem gut charakterisirten Chinoxalin von der Formel:



Man löst das *o*-Diketon in Eisessig, setzt ausreichend salzsaures Toluylendiamin in concentrirter wässriger Lösung zu und erhitzt kurze

Zeit. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oxalin ab; durch Umkrystallisiren aus Benzin wird es gereinigt. Es bildet lange, verfilzte Nadeln, welche einen schwachen Stich in's Gelbliche zeigen; in Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°.

0.103 g lieferten 0.153 g Chlorsilber.

0.129 g lieferten 10.8 ccm Stickstoff bei 11° und 757 mm Druck.

Ber. für	$C_{12}H_9Cl_4N_2$	Gefunden
Cl	37.00	37.72 pCt.
N	9.88	9.94 »

*Einwirkung von Alkali. Monochloracetylen.* Dass bei der Einwirkung von Alkali auf das *o*-Diketon sich Monochloracetylen bildet, wurde bereits in der Einleitung besprochen und dort auch versucht, eine Erklärung der stattfindenden Reaction zu geben. Es wurde angenommen, dass zunächst eine Spaltung des Diketons in  $CHCl_2-COH$  und  $CClH=CH-COOH$  stattfinde und dass ersteres dann das Monochloracetylen liefern könne. Die von dem letzteren entstehende Menge bleibt freilich hinter der berechneten zurück, auch haben wir Monochloracrylsäure oder ein Zersetzungsproduct derselben bis jetzt nicht nachweisen können, es entstehen aber auch gleichzeitig so viele braune schmierige Nebenproducte, dass beides nicht Wunder nehmen kann.

Der Versuch selbst ist in folgender Weise ausgeführt worden: das *o*-Diketon wurde in Mengen von 5 g in einem Kolben, welcher im Stopfen Zu- und Ableitungsrohr sowie einen Tropftrichter enthielt, mit etwas Wasser übergossen und eine Vorlage angefügt, welche bei einem Versuche eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber, bei einem anderen reines Brom enthielt. Die Luft wird durch Wasserstoff verdrängt, der Gasstrom gemässigt und nun verdünnte Natronlauge zufließen gelassen. Die Gasentwicklung beginnt bald, lässt sie, nachdem ein beträchtlicher Ueberschuss von Natronlauge zugeflossen ist, nach, so erwärmt man einige Zeit im Wasserbade und lässt dann im Wasserstrom erkalten. Wichtig ist, dass alles *o*-Diketon zersetzt ist, da sonst beim Auseinandernehmen des Apparates heftige Explosionen eintreten können.

In der ammoniakalischen Silberlösung hatte sich ein grauweißer Niederschlag gebildet, welcher alle Eigenschaften des Chloracetylsilbers zeigte; er explodirte beim Erhitzen sowie durch Druck und Schlag sehr heftig und gab, mit etwas Salzsäure übergossen, ein Gas, welches sich an der Luft unter Explosion und Abscheidung dichter Kohlenstofflocken entflammte.

Bei Anwendung von Brom als Absorptionsmittel für das aus dem *o*-Diketon entstehende Gas erhält man, wenn der Ueberschuss des

Broms entfernt ist, ein dickes Oel, welches mit Wasserdämpfen destillirt, farblose, schwere, blättrige Krystalle von eigenartigem campherähnlichem Geruch gab, deren Schmelzpunkt bei 33—34° lag. Diese Krystalle sind das von Wallach zuerst dargestellte Tetrabromchloracetylen  $C_2HClBr_4$ .

0.1454 g lieferten 0.3385 g Halogensilber, welche beim Schmelzen im Chlorstrom 0.0676 g an Gewicht verloren.

Ber. für $C_2HClBr_4$	Gefunden
Cl 9.32	8.84 pCt.
Br 84.10	84.65 »

Das Vorhandensein einer anderen Bromverbindung konnte nicht nachgewiesen werden, woraus folgt, dass dem Chloracetylen kein Acetylen beigemischt war; letzteres hätte aus der Chloracrylsäure, deren Bildung wir annehmen, entstehen können.

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid.* Dieselbe wurde ausgeführt, um zu einem Product von der Formel:  $CHCl_2-CO-CCl_2-CH=CHCl$  zu gelangen, welches als Zwischenproduct bei der Einwirkung von Wasser auf die Pentachlorketosäure entstehen muss, bis jetzt aber nicht gefasst werden konnte. Das Oel, welches neben dem festen *o*-Diketon bei jener Einwirkung sich bildet, besteht wahrscheinlich zum grössten Theil aus jener Verbindung; dieselbe liess sich aber nicht in reinem Zustand abscheiden<sup>1)</sup>.

Auch aus dem *o*-Diketon ist die Darstellung der betreffenden Verbindung nicht gelungen; wendet man nur ein Mol. Phosphorpentachlorid an, so bleibt immer ein Theil des *o*-Diketons unzersetzt. Die entstehende Verbindung enthält aber nicht 7 Atome Chlor, sondern nur 6 Atome, sie entspricht der Formel:  $C_5H_2Cl_6$ .

0.143 g gaben 0.445 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5H_2Cl_6$	Gefunden
Cl 77.11	76.95 pCt.

Die Reinigung geschah durch Destillation mit Wasserdampf, Aufnahme in Aether und Trocknen im luftverdünnten Raum; man erhielt die Verbindung auf diese Weise in Form eines gelblichen intensiv riechenden Oels. Die Constitution derselben dürfte wohl der Formel  $CCl_2=CCl-CCl_2-CH=CHCl$  entsprechen, näher untersucht haben wir den Körper aber nicht.

(Fortsetzung folgt.)

<sup>1)</sup> Das durch Ausfrieren möglichst von festem Diketon befreite und durch Destillation im Vacuum gereinigte Oel ergab 25.36 Kohlenstoff, 2.14 Wasserstoff und 60.99 Chlor, während sich für die Verbindung:  $C_5Cl_5H_3O$  berechnen: 23.41 Kohlenstoff, 1.17 Wasserstoff und 69.17 Chlor, darnach zu urtheilen enthielt es noch grössere Mengen des *o*-Diketons gelöst.