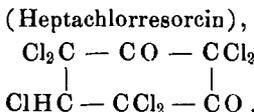


## 157. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

[Sechste Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Resorcin  
von Th. Zincke und S. Rabinowitsch<sup>1)</sup>.Heptachlor-*m*-diketo-*R*-hexylen

Das Pentachlorresorcin nimmt, in Chloroform- oder Eisessiglösung längere Zeit mit Chlor behandelt, noch zwei Atome Chlor auf und geht in die Heptachlorverbindung über. Zur Darstellung derselben ist es aber nicht nöthig, das Pentachlorderivat zu isoliren, man leitet, ohne die Abscheidung des Pentachlorresorcins abzuwarten (vergl. diese Berichte XXIII, 3777), weiter Chlor ein, wendet aber zweckmässig von vornherein mehr Chloroform an (auf 1 Theil Resorcin 10 Theile Chloroform). Die stark chlorhaltige Lösung bleibt, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einige Tage stehen, riecht sie dann noch nach Chlor und giebt eine Probe, auf dem Uhrsälchen verdunstet, einen öligen Rückstand, welcher auch bei Zusatz von etwas Pentachlorresorcin keine Spur von Krystallisation zeigt, so ist die Einwirkung beendet, andernfalls leitet man nochmals Chlor ein, lässt wieder einige Zeit stehen und prüft von Neuem.

Am besten verbindet man die Darstellung der Heptachlorverbindung mit derjenigen des Pentachlorresorcins. Man verfährt so wie bei letzterem angegeben, giesst die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Pentachlorderivat ab und leitet weiter Chlor ein, bis eine Probe beim Verdampfen keine Spur von Krystallisation mehr erkennen lässt. Nun wird das Chloroform abdestillirt und der ölige gelbe Rückstand wiederholt im luftverdünnten Raum destillirt und das unter 25—30 mm Druck bei 170—180° Uebergehende für sich aufgefangen.

Das Heptachlor-*m*-diketo-*R*-hexylen bildet frisch destillirt ein farbloses dickes Oel, welches allmählich zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 50°, einmal geschmolzen, wird es nur sehr langsam wieder fest, erstarrt aber sofort nach Zusatz einer kleinen Menge<sup>1)</sup> der festen Substanz. Der Siede-

---

<sup>1)</sup> Fortsetzung von S. 3784, Bd. XXIII.

punkt liegt bei 25 mm Druck zwischen 170° und 175°. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist die Verbindung leicht löslich.

I. 0.5488 g lieferten 0.4206 g Kohlensäure und 0.0207 g Wasser.

II. 0.1691 g lieferten 0.477 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6Cl_7H_2O_2$	I.	II.
C	20.38	20.90	— pCt.
H	0.28	0.42	— »
Cl	70.27	—	69.75 »

Zinnchlorür und schwefligsaures Salz reduciren die Heptachlorverbindung zu Trichlorresorcín,  $C_6HCl_3(OH)_2$ , Tetrachlorresorcín entsteht nicht. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Abspaltung von Salzsäure ein, die Zersetzung ist aber keine glatte, eine Verbindung  $C_6Cl_6O_2$  war nicht aufzufinden. Wasser wirkt zersetzend ein, zunächst scheint wie bei der Pentachlorverbindung Hydratbildung einzutreten, dann bilden sich ölige Producte. Von Natriumacetat und ebenso von Natriumcarbonat wird die Heptachlorverbindung gelöst, augenscheinlich unter Bildung von Säuren, welche aber ölig waren und vorläufig nicht untersucht worden sind. Auch durch Einwirkung von Ammoniak in Benzollösung wurden unerquickliche harzige Producte erhalten. Die Heptachlorverbindung giebt meist grade mit denjenigen Agentien, welche bei dem Pentachlorresorcín zu gut charakterisirten Verbindungen führen, keine bemerkenswerthen Producte. Dagegen liefert sie unter dem gleichzeitigen Einfluss von Wasser und Halogen sehr charakteristische Zersetzungsproducte, was bei der Pentachlorverbindung nicht der Fall ist.

Bei der Einwirkung von Halogen und Wasser wird Halogenoxyl (ClOH, BrOH) addirt unter gleichzeitiger Spaltung des sechsgliedrigen Ringes, es entstehen Ketosäuren von der Formel:  $C_6H_2Cl_8O_3$  und  $C_6H_2Cl_7BrO_3$ . Die Constitution derselben kann, wie in der Einleitung auseinander gesetzt worden ist, durch die Formeln:



ausgedrückt werden.

*Einwirkung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Wasser auf Heptachlorresorcín.*

Trichloracetyl-pentachlorbuttersäure,



Zur Darstellung dieser Säure haben wir uns anfangs des Chlorhydrats bedient. 5 g der Heptachlorverbindung wurden in 10 g Eisessig gelöst, dann abgepresstes Chlorhydrat in grösserem Ueberschuss zugefügt und nach einigem Stehen gelinde auf dem Wasserbade bis

zur beginnenden Trübung erwärmt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich jetzt die Säure als farbloses, bald erstarrendes Oel ab.

Die Ausbeute an roher lufttrockener Säure ist nahezu die berechnete.

Ohne die Ausbeute sehr zu beeinträchtigen, kann man die Anwendung des Chlorhydrats umgehen, man sättigt die essigsäure Lösung mit Chlor und fügt nun, während weiter Chlor eingeleitet wird, nach und nach kleine Stückchen Eis hinzu, im Ganzen etwa doppelt soviel als Eisessig angewendet wurde. Es bildet sich dann reichlich Chlorhydrat; man lässt wieder stehen und leitet, wenn der Geruch nach Chlor rasch verschwinden sollte, unter Zusatz von Eis nochmals Chlor ein.

Das zu diesen Versuchen dienende Heptachlorid braucht nicht durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt zu werden, man kann direct das Rohproduct, wie es durch Abdestilliren des Chloroforms gewonnen wird, anwenden.

Noch einfacher und bequemer ist es, von vornherein in essigsaurer Lösung zu chloriren. Man löst das Resorcin in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet einen kräftigen Strom von trockenem Chlor ein, die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, wodurch das zunächst entstehende Trichlorresorcin am Auskrystallisiren verhindert wird und nun leicht durch das weitere Chlor in Pentachlorresorcin übergehen kann. Man hört mit dem Einleiten von Chlor erst auf, wenn die erkaltete Flüssigkeit vollständig mit Chlor gesättigt ist, verschliesst das Gefäss lose und lässt bei mittlerer Temperatur stehen; nach 24—36 Stunden wird von Neuem Chlor eingeleitet und dieses so oft wiederholt, bis eine Probe beim Verdunsten einen Rückstand giebt, welcher keine Spur von Krystallisation zeigt.

Leitet man nicht ausreichend Chlor ein, so bleibt ein Theil des Pentachlorresorcins unverändert und die Ausbeute ist eine geringere, im Uebrigen schadet letzteres nicht.

Die essigsäure, mit Chlor gesättigte Lösung wird nun wie oben behandelt, man setzt Eisstücke und Wasser — zusammen etwa 20 Theile — zu und leitet weiter Chlor ein, bis reichlich Chlorhydrat entstanden ist. Das Ganze bleibt dann stehen bis ein Theil der Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$  sich abgeschieden hat, diese wird abfiltrirt und das chlorhaltige Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser auf 50—60° erwärmt, wodurch der Rest zur Ausscheidung kommt.

100 g Resorcin lieferten auf diese Weise behandelt 240—260 g der rohen Säure.

Zur Reinigung krystallisirt man aus heissem Benzol um.

Die Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$  bildet dicke, glänzende, meist zu Warzen vereinigte farblose Nadeln, welche bei 139—140° schmelzen. In Al-

kohol, Aether, heissem Benzol ist sie leicht löslich, viel weniger löst sie sich in Benzin.

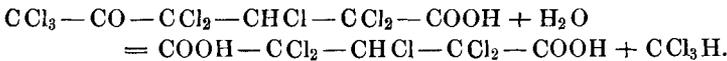
I. 0.1298 g lieferten 0.0848 g Kohlensäure und 0.0082 g Wasser.

II. 0.1224 g lieferten 0.3462 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_2Cl_8O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	17.74	17.81	— pCt.
H	0.45	0.70	— »
Cl	69.92	—	69.94 »

Die Säure ist leicht zersetzbar; aus Jodkalium macht sie Jod frei; erwärmt man sie mit Wasser, so geht zunächst ein Theil in Lösung, dann tritt plötzlich Trübung ein, Kohlensäure entweicht und die unten näher beschriebene Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  scheidet sich ab.

Beim Lösen der Säure in Aetznatron oder kohlensaurem Natron spaltet sich Chloroform ab und es entsteht eine Verbindung  $C_5HClO_4$ , welche das Verhalten einer 2basischen Säure zeigt<sup>1)</sup>. Die Bildung dieser Säure und das gleichzeitige Auftreten von Chloroform beweist, dass die von uns aus andern Gründen für die Säure  $C_6Cl_8H_2O_3$  hergeleitete Formel die richtige ist; die Spaltung verläuft entsprechend der Gleichung:



*Methyläther.* Derselbe entsteht leicht, wenn die Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erwärmt wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wird er gereinigt. Perlmutterglänzende Blättchen, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Benzol und Benzin schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°. Von kohlen- saurem Natron wird der Aether nicht gelöst.

I. 0.270 g lieferten 0.2014 g Kohlensäure und 0.0312 g Wasser.

II. 0.0974 g lieferten 0.266 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_4Cl_8O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	20.01	20.34	— pCt.
H	0.95	1.28	— »
Cl	67.59	—	67.53 »

**Dichlorbromacetyl-pentachlorbuttersäure,**  
 $CCl_2Br - CO - CCl_2 - CHCl - CCl_2 - COOH.$

Diese Säure lässt sich noch leichter darstellen als die entsprechende Trichlorverbindung. Man löst das Heptachlorresorcin in

<sup>1)</sup> Der Verlauf der Reaction ist jetzt von Hr. v. Lohr sicher festgestellt worden und die Säure  $C_5HCl_5O_4$  näher untersucht; dieselbe entspricht jedenfalls der oben gegebenen Formel. Ganz ebenso verhält sich die Verbindung  $C_6H_2Cl_7BrO_3$  gegen Alkali.

4—5 Theilen Eisessig, fügt überschüssiges Brom hinzu und verdünnt dann allmählich mit dem mehrfachen Volum Wasser, beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen scheidet sich die Säure als rasch erstarrendes Oel ab.

Auch hier ist es nicht nöthig, von dem reinen Heptachlorresorcin auszugehen; man kann die Chlorirung des Resorcins von Anfang an in Eisessiglösung vornehmen, muss aber, wenn dieselbe beendet ist, dafür Sorge tragen, dass das überschüssige Chlor abgedunstet ist, ehe Brom und Wasser zugefügt wird.

Aus 20 g Resorcin wurden auf diese Weise 75 g rohe Säure erhalten.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, bildet die Säure schöne glänzende Prismen, welche bei  $149^{\circ}$  schmelzen; in Aether und Alkohol ist sie leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

I. 0.2174 g lieferten 0.1282 g Kohlensäure und 0.0166 g Wasser.

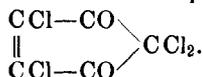
II. 0.2188 g lieferten 0.5702 g Halogensilber, welche im Chlorstrom erhitzt 0.54942 g Chlorsilber lieferten.

Ber. für $C_6H_2Cl_7BrO_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 15.99	16.03	— pCt.
H 0.44	0.84	— »
Cl 55.10	—	54.52 »
Br 17.75	—	17.08 »

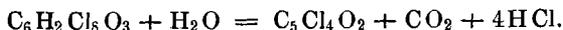
Im Verhalten gleicht die Säure durchaus der vorhin beschriebenen Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$ ; in alkoholischer Lösung macht sie aus Jodkalium Jod frei; beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, wobei ein Gemenge von  $C_5Cl_4O_2$  mit  $C_5Cl_3BrO_2$  entsteht, was leicht verständlich ist. Kohlensaures Natron, sowie Aetznatron wirken spaltend ein, es entsteht<sup>1)</sup>, wie Hr. v. Lohr neuerdings nachgewiesen hat,  $CHCl_2Br$  und die schon oben erwähnte Säure  $C_5HCl_5O_4$ , was durchaus beweisend für die Constitution der Säure  $C_6H_2Cl_7BrO_3$  ist.

*Verhalten der Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$  gegen Wasser.*

Tetrachlordiketo-R-penten,



Wie schon erwähnt wurde, zersetzt sich die Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$  beim Erhitzen mit Wasser und zwar im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  ist mit Wasserdämpfen flüchtig und leicht zu isoliren. Man übergiesst die Säure in einem Destillirapparat mit

<sup>1)</sup> Vergl. die Anmerkung auf S. 915.

der 20—25fachen Menge Wasser und leitet Wasserdampf ein; sobald die Flüssigkeit ins Sieden kommt, tritt die Reaction ein, und das Diketon  $C_5Cl_4O_2$  destillirt in reinem Zustand über. Die Ausbeute beträgt etwa 28 pCt. der angewandten rohen Säure, also etwa die Hälfte der berechneten. In welcher Weise sich aber der andere Theil der Säure zersetzt, hat noch nicht ermittelt werden können; flüchtige Producte entstehen ausser der Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  nicht, wohl aber eine nichtflüchtige, in Wasser leicht lösliche Säure, welche dem Destillationsrückstande mit Aether entzogen werden kann. Ein Zwischenproduct, welches Licht auf den Verlauf der Reaction werfen könnte, wird diese Säure schwerlich sein, und haben wir deshalb die Untersuchung noch hinausgeschoben.

Das Tetrachlordiketo-R-penten besitzt grosses Krystallisationsvermögen; es kann aus Benzin in klaren, dicken, rhombischen Tafeln erhalten werden, deren Flächen meist etwas gekrümmt erscheinen. Im Habitus erinnern die Krystalle an die des  $\gamma$ : $\gamma$ -Hexachlorketo-R-pentens  $C_5Cl_5O$ , mit welcher Verbindung wir die vorliegende auch in nahen Zusammenhang bringen (vergl. die Einleitung XXIII, 3773). Der Schmelzpunkt des Diketons liegt bei 75—76°, es ist leicht flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge, sein Geruch ist eigenartig stechend, doch weniger intensiv als der des Ketons  $C_5Cl_6O$ . In Wasser ist es kaum löslich, in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Benzin leicht löslich.

Zur Analyse wurde Material von verschiedenen Darstellungen verwandt und dasselbe im Vacuum getrocknet.

I.	0.1616 g	lieferten	0.1536 g	Kohlensäure	und	0.007 g	Wasser.
II.	0.2374 g	»	0.2230 g	»	»	0.005 g	»
III.	0.1207 g	»	0.2966 g	Chlorsilber.			
IV.	0.1080 g	»	0.2644 g	»			

	Berechnet für $C_5Cl_4O_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	pCt.
C	25.65	25.92	25.62	—	—	
H	0.00	0.48	0.23	—	—	»
Cl	60.66	—	—	60.75	60.53	»

Das Diketon  $C_5Cl_4O_2$  reagirt leicht mit Ammoniak, mit Anilin und mit Alkali. Letzteres spaltet es in Dichloressigsäure und Dichloracrylsäure, ein Verhalten, durch welches, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, die Constitution der Verbindung aufgeklärt wird. Die beiden Ketogruppen befinden sich nicht in benachbarter Stellung, sie sind durch die  $CCl_2$ -Gruppe getrennt und die doppelte Bindung befindet sich zwischen zwei  $CCl$ -Gruppen. In der That reagirt das Diketon nicht mit *o*-Toluylen-diamin, auch mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnten keine Verbindungen erhalten werden. Zinnchlorür wirkt ebenfalls

nicht ein, aus Jodkalium wird in alkoholischer Lösung nur langsam Jod frei gemacht. Sehr eigenartig ist die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid, welches zunächst chloraddirend wirkt und im Ueber-schuss angewendet zu Hexachloräthan  $C_2Cl_6$  führt; gleichzeitig entsteht eine Verbindung, welche der Formel  $C_3Cl_4O$  zu entsprechen scheint.

*Einwirkung von Alkali auf die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$ . Bildung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dichloracrylsäure und Dichloressigsäure.*

Wässrige 10procentige Natronlauge wirkt nur langsam auf die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  ein, sobald aber etwas Alkohol zugesetzt wird, tritt unter Erwärmung rasch Lösung ein. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure schüttelt man wiederholt mit Aether aus und lässt den ätherischen Auszug verdunsten; es hinterbleibt ein farbloses Oel von stark sauren Eigenschaften, welches beim Stehen im Exsiccator bald Krystalle der Dichloracrylsäure ausscheidet. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Benzin lassen sich dieselben reinigen.

$\alpha$ - $\beta$ -Dichloracrylsäure,  $CClH=CCl-COOH$ , bildet, in der angegebenen Weise gereinigt, schöne weisse Krystallnadeln, welche bei  $87-88^\circ$  schmelzen. In Wasser, Alkohol, Aether ist sie leicht löslich, beim Erhitzen verflüchtigt sie sich leicht.

I. 0.1594 g lieferten 0.1515 g Kohlensäure und 0.0256 g Wasser.

II. 0.130 g lieferten 0.2658 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_3H_2Cl_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	25.54	25.80	—	pCt.
H	1.42	1.78	—	»
Cl	50.33	—	50.56	»

Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen, welche sich in viel heissem Alkohol lösen.

0.168 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0903 g  $BaSO_4$ .

	Ber. für $(C_3HCl_2O_2)_2Ba, H_2O$	Gefunden
Ba	31.53	31.61 pCt.

Das Silbersalz krystallisirt in feinen, weissen, langen Nadeln; in heissem Wasser löst es sich ohne Zersetzung auf.

0.1750 g lieferten 0.0994 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_3HCl_2O_2Ag$	Gefunden
Ag	43.54	42.75 pCt.

Mit dem, was bis jetzt durch die Untersuchungen von Bennet und Hill<sup>1)</sup>, sowie von Ciamician<sup>2)</sup> über die  $\alpha$ - $\beta$ -Dichloracryl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 657.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2392.

säure bekannt geworden ist, stimmen unsere Beobachtungen, soweit es die Salze angeht, gut überein. Der Schmelzpunkt der Säure ist von den genannten Forschern bei 85—86° gefunden worden, auch wird angegeben, dass die Säure beim Liegen an der Luft sich rasch verflüchtige, was wir von unserer Säure nicht eigentlich sagen können. Am auffälligsten erscheint aber die Angabe von Hill, dass die Säure beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Monochloracetylen und Malonsäure zerfalle. Diese Zersetzung haben wir nicht beobachtet und so schien uns nöthig, um Irrthümer zu vermeiden, die  $\alpha$ - $\beta$ -Dichloracrylsäure zum Vergleich darzustellen. Wir haben nach den Angaben von Ciamician gearbeitet, und zuerst aus Succinimid Dichlormaleïnimid dargestellt, was recht gut gelang, und letzteres dann durch Erhitzen mit Wasser zersetzt. Die auf diese Weise erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigte Säure zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit der von uns aus dem Resorcin dargestellten, sie war auch keineswegs so flüchtig, als sie nach den älteren Angaben sein soll; beim Kochen mit Barytwasser trat keine augenfällige Zersetzung ein. Näher studirt haben wir das Verhalten der Säure gegen Barytwasser nicht; für uns war es ausreichend, die Identität unserer Säure mit der aus dem Dichlormaleïnimid erhaltenen zu constatiren.

Die neben der Dichloracrylsäure aus der Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  sich bildende Dichloressigsäure lässt sich schwierig in reinem Zustande abscheiden. Man muss das Gemenge der Säuren an Baryt binden, und die trockenen Baryumsalze mit Alkohol ausziehen, welcher den dichloressigsäuren Baryt leicht löst. Man fällt dann den Baryt mit Schwefelsäure aus, entzieht der wässrigen Lösung die Säure mit Aether und verwandelt in das charakteristische Kalksalz. Dasselbe ist sorgfältig mit dem dichloressigsäuren Kalk verglichen worden, es ist analysirt und endlich durch den Aethyläther hindurch in Dichloracetamid verwandelt.

*Einwirkung von Ammoniak und von Anilin auf die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$ .*

Mit Ammoniak verbindet sich das Diketon  $C_5Cl_4O_2$  direct und ebenso mit Anilin bei Gegenwart von Eisessig; ein Austritt von Salzsäure findet nicht statt. Die entstehenden Verbindungen sind wahrscheinlich nichts anderes als Amid und Anilid der Säure



Dass diese Säure bei der Einwirkung von Alkali nicht entsteht,

beruht wohl darauf, dass das Diketon  $CCl_2$   $\begin{matrix} \text{CO}-CCl \\ \parallel \\ \text{CO}-CCl \end{matrix}$  gleichzeitig

an zwei Stellen angegriffen wird, während die schwächeren Basen den Ring nur an einer Stelle — zwischen CO und  $CCl_2$  — zu spalten

vermögen. Die Einwirkung von Ammoniak muss ausserdem in Benzol-lösung vorgenommen werden und dann scheidet sich das Product sofort aus, entzieht sich also der weiteren Einwirkung von Ammoniak; lässt man letzteres aber in alkoholischer Lösung einwirken, so tritt das Amid nicht auf, man erhält schlecht charakterisirte Producte.

Ob es möglich sein wird, aus dem Amid oder Anilid zu der obigen Säure zu gelangen, erscheint noch fraglich.

Sehr bemerkenswerth ist, dass Anilin in alkoholischer Lösung anders reagirt, es findet jetzt ein Austausch von 1 Atom Cl gegen  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  statt. Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{O}_2$  und ihre Constitution entspricht vielleicht auch dieser Formel; es kann aber auch sein, dass zunächst eine Sprengung des Ringes unter Aufnahme von Anilin erfolgt und dann Salzsäure austritt. Auf diese Weise würde ein Pyridinderivat entstehen. Eine Ueberführung des ersteren Anilids in das zweite ist noch nicht gelungen.

#### *Einwirkung von Ammoniak.*

Amid:  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CONH}_2$ ? Man löst das Diketon in der zehnfachen Menge Benzol und leitet trockenes Ammoniak ein, sehr bald erfolgt die Abscheidung einer festen Verbindung und der Kolbeninhalt verwandelt sich schliesslich in einen dicken Brei von weissen Nadeln. Man saugt ab und krystallisirt aus Aether-Benzin um.

Die Verbindung bildet schöne, klare, prismatische Krystalle, welche bei  $190^\circ$  schmelzen; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Benzol und Benzin schwerer löslich. Von wässriger Natronlauge wird sie fast farblos gelöst, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung das Amid unverändert ab; bleibt die alkalische Lösung bei mittlerer Temperatur stehen, so färbt sie sich gelblich, und Ammoniak wird frei. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether einen weissen Körper ab, welcher aber nicht die zu Grunde liegende Säure zu sein scheint.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Amids ergab:

I. 0.2134 g lieferten 0.1888 g Kohlensäure und 0.031 g Wasser.

II. 0.1170 g lieferten 0.2680 g Chlorsilber.

III. 0.360 g lieferten 19 ccm Stickstoff bei 744 mm Druck und  $18^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2\text{NH}_3$	I.	II.	III.
C	23.91	24.13	—	— pCt.
H	1.19	1.61	—	— »
Cl	56.57	—	56.64	— »
N	5.59	—	—	5.93 »

*Einwirkung von Anilin in essigsaurer Lösung.*

Anilid:  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ ? Man löst das Diketon in warmem Eisessig und fügt Anilin in geringem Ueberschuss hinzu; nach kurzem Stehen fällt man mit Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene voluminöse Masse aus verdünnter Essigsäure um. Feine, weisse, bei  $162^\circ$  schmelzende Nadeln, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch in Natronlauge löst sie sich auf und ebenso in heisser Salpetersäure (1.4 spec. Gew.).

I. 0.1264 g lieferten 0.1880 g Kohlensäure und 0.028 g Wasser.

II. 0.1550 g lieferten 0.2720 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{11}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{H}_7\text{N}$	I.	II.	
C	40.38	40.56	—	pCt.
H	2.14	2.45	—	»
Cl	43.38	—	43.39	»

*Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung.*

Verbindung  $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{N}$ . Man löst das Diketon in Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Anilin hinzu und lässt einige Stunden stehen; es scheiden sich dann kleine gelbe Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Die anilin-haltige alkoholische Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel der Verbindung gelöst, durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure kann die Abscheidung erreicht werden, die vorhandenen Verunreinigungen bleiben dann gelöst.

Die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{N}$  krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, schönen, gelben Nadeln, welche bei  $143^\circ$  schmelzen; in Aether und Chloroform ist sie leicht, in Benzol, Benzin und kaltem Alkohol schwer löslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie nicht gelöst, auf Zusatz von etwas Alkohol tritt Lösung ein, doch wird durch Wasser die Verbindung unverändert ausgefällt.

I. 0.2128 g lieferten 0.3522 g Kohlensäure und 0.0465 g Wasser.

II. 0.0886 g lieferten 0.1280 g Chlorsilber.

III. 0.5056 g lieferten 21.5 ccm Stickstoff bei  $+12^\circ$  und 739.5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden			
	für $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{N}$	I.	II.	III.	
C	45.45	45.13	—	—	pCt.
H	2.07	2.42	—	—	»
Cl	36.62	—	35.66	—	»
N	4.84	—	—	4.98	»

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Verbindung C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.*

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid hat nicht das Resultat geliefert, welches wir glaubten erwarten zu dürfen. Entspricht die Verbindung C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> thatsächlich der gegebenen Formel, so ist sie

ein Derivat des R-Pentens  $\begin{array}{l} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ , leitet sich also von demselben Kohlenwasserstoff ab, wie die beiden Ketone C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>O,

welchen Küster und Zincke die Formeln  $\begin{array}{l} \text{CCl}-\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$  und

$\begin{array}{l} \text{C Cl} = \text{C Cl} \\ | \\ \text{C Cl}_2 - \text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$  geben. Eins von diesen beiden Ketonen oder doch

den aus denselben dargestellten Chlorkohlenstoff  $\begin{array}{l} \text{C Cl} - \text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{C Cl} - \text{CCl}_2 \end{array} \text{C Cl}_2$

hofften wir mit Hilfe von Phosphorpentachlorid erhalten zu können und damit auch einen weiteren wichtigen Beweis für die Constitution des Diketons beizubringen.

Jene Ueberführung ist aber nicht gelungen; das Phosphorpentachlorid ersetzt nicht allein den Sauerstoff, es wirkt auch zugleich chloraddirend, es scheint sogar, als ob diese letztere Reaction leichter eintrete als die erstere. Bei Anwendung von 1 Molekül PCl<sub>5</sub> auf 1 Molekül C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> bleibt daher stets ein Theil des letzteren unverändert, und neben Phosphoroxychlorid lässt sich eine grössere Menge von Phosphortrichlorid nachweisen. Erst wenn 2 Moleküle PCl<sub>5</sub> angewendet werden, geht die Reaction — man muss einige Stunden auf 160—170° erhitzen — zu Ende und man erhält nun neben PCl<sub>3</sub> und POCl<sub>3</sub> eine Verbindung C<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>O, welche ein stark lichtbrechendes wasserhelles Oel von charakteristischem Geruch bildet, unter 25—30 mm Druck siedet dasselbe bei 165—170° unzersetzt.

I. 0.1584 g lieferten 0.0978 g Kohlensäure und 0.0028 g Wasser.

II. 0.2134 g lieferten 0.6769 g Chlorsilber.

III. 0.2604 g lieferten 0.8238 g Chlorsilber.

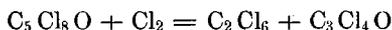
Ber. für C <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> O		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	16.88	16.83	—	— pCt.
H	0.00	0.19	—	— »
Cl	78.86	—	78.28	78.23 »

Die Chlorbestimmungen sind etwas zu niedrig ausgefallen, doch kann an dem Vorliegen einer Verbindung C<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>O nicht gezweifelt werden.

Was die Constitution dieser Verbindung angeht, so liegt es sehr nahe, dieselbe durch die Formel:  $\begin{array}{l} \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$  auszudrücken,

deren Bildung leicht verständlich sein würde. Ein Molekül Phosphor-  
pentachlorid hätte 2 Atome Chlor zur Lösung der doppelten Bindung ab-  
gegeben und das zweite Molekül  $\text{PCl}_5$  die eine CO-Gruppe in  $\text{CCl}_2$  ver-  
wandelt. Mit dieser Auffassung steht aber das Verhalten der be-  
treffenden Verbindung durchaus nicht im Einklang; sie ist beständig  
gegen Alkali, wenigstens ist es nicht gelungen, unter Bedingungen,  
bei welchen sonst leicht Spaltung von Ketochloriden eintritt, eine  
Zersetzung herbeizuführen.

Auch das weitere Verhalten gegen Phosphor-  
pentachlorid spricht da-  
gegen, dass noch ein Ketonchlorid vorliegt; ein solches sollte in  $\text{C}_5\text{Cl}_{10}$   
oder in das von Zincke und Küster dargestellte  $\text{C}_5\text{Cl}_8$  umgewandelt  
werden können, was aber hier nicht der Fall ist. Lässt man  $\text{PCl}_5$   
bei  $300^\circ$  auf die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  einwirken, so bilden sich zwei  
Verbindungen; die eine ist unschwer durch ihre charakteristischen  
Eigenschaften als Perchloräthan,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , zu erkennen, die andere,  
welche ölig ist, ergab Zahlen, welche annähernd für die Formel  
 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$  sprechen. Die stattfindende Reaction würde also durch die  
Gleichung:



ausgedrückt werden können; sie ist nur dann verständlich, wenn in  
der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  der Sauerstoff in derselben Form wie im  
Aethylenoxyd enthalten ist.

Ein gleiches Resultat — Bildung von Perchloräthan neben  
einer öligen Verbindung — erhält man, wenn das Diketon  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$   
von vornherein mit 3 Molekülen  $\text{PCl}_5$  auf  $300^\circ$  erhitzt wird.

Die Constitution der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  sowie die des zweiten  
Oxyds ( $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}?$ ) ist also noch aufzuklären und sind dahin zielende  
Versuche bereits in Angriff genommen<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Einiges aus dieser Untersuchung, welche ich mit Hrn. v. Lohr zu-  
sammen ausführe, will ich hier kurz mittheilen. An Stelle von  $\text{PCl}_5$  haben  
wir einerseits freies Chlor, andererseits Chlor im Entwicklungszustand ( $\text{MnO}_2$   
und Salzsäure) auf das Diketon einwirken lassen. Freies Chlor führt dasselbe  
bei höherer Temperatur leicht in eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$  über und diese  
scheint sich analog dem Diketon zu verhalten, sie wird von Alkali angegriffen  
und wir erwarten als Spaltungsproducte Trichloracrylsäure und Dichlor-  
essigsäure zu erhalten. Nascirendes Chlor dagegen sprengt augenscheinlich den  
Pentenring im Diketon, es bildet sich ein Chlorid  $\text{CCl}_3 - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COCl}$ ,  
welches aber durch die wässrige Salzsäure in die zugehörige Säure übergeht.  
Letztere scheint flüssig zu sein, giebt aber mit Wasser ein festes Hydrat,  
dessen Analyse noch aussteht. Beim Lösen in Alkali tritt sofort Spaltung in  
Chloroform und Dichlormaleinsäure ein, mit welcher Spaltung die Auf-  
fassung der Säure durchaus im Einklang steht. Th. Zincke.