

158. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber das Verhalten von Hexachlor-*o*-diketo-R-hexen beim Erhitzen und gegen Phosphorpentachlorid.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

Wir haben das schon früher beschriebene¹⁾, aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dargestellte Hexachlor-*o*-diketo-R-hexen, $C_6Cl_6O_2, 2H_2O$, der Einwirkung von Wärme und von Phosphorpentachlorid unterzogen und dabei einige Beobachtungen gemacht, welche uns der Mittheilung werth erscheinen.

Das Erhitzen des Diketons, $C_6Cl_6O_2$, wurde in der Hoffnung unternommen, hier eine ähnliche Umwandlung zu erreichen, wie wir sie bei dem Ketopentenderivat, $\begin{array}{c} CCl_2 - CCl_2 \\ | \\ CCl = CCl \end{array} \rangle CO$, erreicht haben, welches seiner Hauptmenge nach in die isomere Verbindung $\begin{array}{c} CCl - CCl_2 \\ || \\ CCl - CCl_2 \end{array} \rangle CO$ übergeführt werden konnte.

Das Diketoheinderivat, $\begin{array}{c} CCl = CCl - CO \\ | \\ CCl_2 - CCl_2 - CO \end{array}$, hätte bei gleichem Verhalten die Verbindung $\begin{array}{c} CCl - CCl_2 - CO \\ || \\ CCl - CCl_2 - CO \end{array}$ geben müssen, aus welcher durch Reduction ein zweites Tetrachlorbrenzcatechin entstehen konnte.

Die Versuche haben aber ein ganz anderes Resultat ergeben, es tritt allerdings eine Veränderung ein, aber dieselbe ist tiefgreifend, es bildet sich in grösseren Mengen Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , neben den beiden Ketonen, C_5Cl_6O .

Phosphorpentachlorid wurde einwirken gelassen, um ein oder auch beide Atome Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen und die Verbindungen C_6Cl_8O und C_6Cl_{10} zu erhalten. Es entsteht aber keine derselben; bei energischer Einwirkung bildet sich nur Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , neben freiem Chlor und Phosphoroxychlorid. Das Ketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, aus Brenzcatechin verhält sich also ebenso wie die Verbindung $C_6Cl_6O_3$ aus Phloroglucin und wie die beiden aus Resorcin darstellbaren Ketochloride, $C_6Cl_5HO_2$ und $C_6Cl_7HO_2$, aus welchen auch nur Hexachlorbenzol, nicht aber eine chlorreichere Verbindung erhalten werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2719.

Lässt man die Einwirkung des Phosphorpentachlorids weniger energisch vor sich gehen, so ist neben dem Hexachlorbenzol eine Chlorphosphorverbindung vorhanden, welche mit Wasser in einen Phosphorsäureäther, $C_6Cl_5OPO(OH)_2$, übergeht und die also wohl nach der Formel $C_6Cl_5OPCl_4$ zusammengesetzt sein dürfte.

Diese Beobachtungen haben dann noch einige Versuche über das Verhalten des Tetrachlor-*o*-Benzochinons gegen Phosphorpentachlorid veranlasst; dasselbe liefert ebenfalls Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , und den oben erwähnten Phosphorsäureäther.

Verhalten des Hexachlor-*o*-diketo-R-hexens beim Erhitzen.

Zu diesen Versuchen konnte das Hydrat der Verbindung $C_6Cl_6O_2$, welches wir bislang allein in Händen hatten, nicht benutzt werden; das Diketon musste im wasserfreien Zustand dargestellt werden. Es hat dieses keine besonderen Schwierigkeiten, durch mehrmaliges Destilliren bei möglichst niedrigem Druck kann alles Wasser entfernt werden.

Man erhält das Hexachlordiketon alsdann in Form eines dicken, röthlich gefärbten Oels, welches unter 60 mm Druck bei 199° kocht. Bei längerem Aufbewahren erstarrt es krystallinisch, an der Luft zieht es Wasser an und geht wieder in das Hydrat über. Die rothe Farbe scheint übrigens der Verbindung nicht eigenthümlich zu sein, sondern von einer Spur Tetrachlor-*o*-Benzochinon herzuführen, welches bei der Destillation entstanden ist.

Die Analyse des Oels ergab:

- I. 0.3867 g lieferten 0.3220 g Kohlensäure und 0.0025 g Wasser.
 II. 0.1776 g lieferten 0.480 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6Cl_6O_2$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	22.73	22.71	—	
H	0.00	0.05	—	»
Cl	67.17	—	66.83	»

Das Erhitzen des Oels wurde in einer zugeschmolzenen Röhre vorgenommen; nach dreistündigem Erhitzen auf 240° war noch keine Veränderung eingetreten, erst bei 300° machte sich dieselbe bemerkbar, beim Erkalten schieden sich in der Flüssigkeit farblose Nadeln aus, deren Menge zunahm, als noch einige Stunden auf $300-310^{\circ}$ erhitzt wurde. Der flüssige Antheil der Röhre war nur noch schwach gefärbt und weniger dick als vor dem Erhitzen. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine Menge Gas, in welchem kein Chlor nachzuweisen war, der Hauptsache nach bestand es aus Kohlensäure, ein glimmender Span erlosch sofort.

Die ausgeschiedenen Nadeln liessen sich leicht reinigen, sie schmolzen bei 224° und zeigten alle Eigenschaften des Perchlor-

benzols. Die abgetropfte Flüssigkeit enthielt noch etwas Perchlorbenzol gelöst, sie wurde mit Benzin versetzt, wodurch dasselbe zur Ausscheidung kam. Bei längerem Stehen des Filtrats setzten sich dicke farblose Krystalle ab, welche bei 93° schmolzen. Sie gaben sich durch Geruch, Flüchtigkeit und Verhalten gegen Alkali als γ : γ -Hexachlor-

keto-R-penten, $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{array} \text{C Cl}_2$, zu erkennen. Der nicht kristal-

lisirende Theil des Reactionsproductes, welcher noch stark nach dem Keton, $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$, roch, wurde im Vacuum destillirt und das erhaltene, fast farblose Oel mit Alkali zusammengebracht, es entstand die bei 127° schmelzende Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$, wodurch der Beweis geliefert

ist, dass auch das β : γ -Keton, $\begin{array}{c} \text{C Cl}_2-\text{C Cl}_2 \\ | \\ \text{C Cl}=\text{C Cl} \end{array} \text{CO}$, entstanden ist, was

auch der Fall sein muss, da die Ketone, $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$, bei höherer Temperatur in einander übergehen.

Die stattfindende Reaction kann durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. Die Menge des entstandenen Perchlorbenzols entspricht annähernd dieser Voraussetzung.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexachlordiketo-R-hexen.

Erhitzt man das Diketon mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 250° , so verläuft die Reaction sehr glatt, es wird Alles in Perchlorbenzol übergeführt, während zugleich Chlor frei wird.

Das Perchlorbenzol, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolz bei $223-224^{\circ}$.

0.2824 g lieferten 0.2586 g Kohlensäure und 0.0063 g Wasser.

	Ber. für C_6Cl_6	Gefunden
C	25.29	24.99 pCt.
H	0.00	0.24 »

Bei $200-210^{\circ}$ geht die Einwirkung weniger weit, es entsteht zwar auch eine Menge Perchlorbenzol, gleichzeitig aber noch eine zweite Verbindung, welche wir aber nur durch ihr Zersetzungsproduct mit Wasser nachweisen konnten. Wir erhielten, als das Waschwasser vom Perchlorbenzol mit viel Salzsäure versetzt wurde, weisse silberglänzende Flitterchen, welche in Aether löslich waren, aber auf Zusatz von Benzin wieder ausfielen. Von Natriumcarbonat wurde die Verbindung sofort gelöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 203° , doch trat bei dieser Temperatur auch Schwärzung ein. Qualitative Proben ergaben das Vorhandensein von Phosphor.

Grössere Mengen dieser Verbindung waren schwer zu erhalten; sie ist augenscheinlich das erste Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, geht aber leicht weiter in C_6Cl_6 über.

Beim Erhitzen in offenen Gefässen lässt sie sich nicht erhalten.

Um nicht zu viel von dem wasserfreien Diketon, $C_6Cl_6O_2$, anwenden zu müssen, haben wir versucht, dieselbe Verbindung aus dem leicht zugänglichen Tetrachlor-*o*-Benzochinon darzustellen, was in der That auch gelungen ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlor-*o*-Benzochinon.

Auch hier erhält man, wenn man nicht vorsichtig arbeitet, vorzugsweise Perchlorbenzol, welches leicht rein erhalten werden kann. Man darf nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf $200-210^\circ$ erhitzen und wendet zweckmässig etwas mehr als 2 Moleküle Phosphorpentachlorid an. Das Rohr enthält dann neben freiem Chlor eine fast farblose Flüssigkeit und einige gelbliche Krystalle. Man versetzt mit Wasser, wodurch eine milchige Flüssigkeit entsteht, welche bald eine Menge feiner glänzender Blättchen abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Trocknen werden dieselben mit Benzol ausgekocht, um Perchlorbenzol zu entfernen, dann in Aether gelöst und mit Benzin ausgefällt.

Weisse silberglänzende Blättchen, welche unter Schwärzung bei 203° schmelzen, in Aether leicht löslich, durch Benzin ausfällbar. Auch in Wasser etwas löslich, durch concentrirte Salzsäure wieder fällbar. In Soda ohne Veränderung löslich.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_6Cl_5OPO(OH)_2$.

I. 0.2840 g lieferten 0.2155 g Kohlensäure und 0.0198 g Wasser.

II. 0.1698 g lieferten 0.3503 g Chlorsilber und 0.0560 g $Mg_2P_2O_7$.

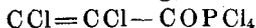
	Ber. für $C_6Cl_5PO_4H$	Gefunden		
		I.	II.	
C	20.79	20.70	—	pCt.
H	0.58	0.78	—	»
Cl	51.19	—	51.02	»
P	8.96	—	9.20	»

Die Verbindung ist identisch mit der aus dem Hexachlordiketon-hexen erhaltenen, sie lässt sich auch, wie O. Fuchs ¹⁾ gefunden, aus den *p*-Derivaten, $C_6Cl_6O_2$ und $C_6Cl_4O_2$, darstellen und bildet auch hier ein Zwischenproduct zum Perchlorbenzol.

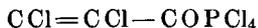
Um die stattfindenden Reactionen vollständig aufklären zu können, müsste man das erste Product der Einwirkung von Phosphorpen-

¹⁾ Inauguraldissertation. Marburg 1891.

chlorid auf die Chinone kennen. Jedenfalls ist dasselbe eine Phosphorchlorverbindung, welche durch Addition entstanden sein kann,



z. B. $\begin{array}{c} | \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{Cl}$. Diese wird sich aber schwerlich rein darstellen lassen, sie wird sofort durch unverändertes Phosphorpentachlorid übergehen in



$\begin{array}{c} | \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C} \\ || \\ \text{CCl} \end{array}$, welche bei Ausschluss von Feuchtigkeit beständig sein wird.

Die Reaction könnte aber auch so erfolgen, dass als erstes Product

eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{P} \text{Cl}_3$ sich bildet, welche dann

weiter mit Chlorphosphor reagirt und die obige Verbindung erzeugt.

Wahrscheinlich entstehen derartige Phosphorverbindungen sehr häufig, wenn Chlorphosphor auf Ketone und Diketone, resp. Chinone einwirkt, entziehen sich aber leicht der Beobachtung. Dass sie sich aus Oxysäuren leicht bilden können, hat vor einiger Zeit Anschütz gezeigt.

159. Marco T. Lecco: Zur Kenntniss der Quecksilber-Nachweisung bei toxikologischen Untersuchungen.

(Eingegangen am 23. März.)

Es wird allgemein angenommen, dass sich das Quecksilber in Salzsäure bei Zusatz von Kaliumchlorat leicht löst. Ebenso erwartet man bei der Zerstörung quecksilberhaltiger organischer Substanzen durch Salzsäure und Kaliumchlorat mit Bestimmtheit, dass auch die ganze vorhandene Menge von Quecksilber in die Lösung übergehen wird. Mit dieser Annahme aber stehen Beobachtungen, welche ich gelegentlich der Untersuchung eines quecksilberhaltigen menschlichen Magens machte, im Widerspruch.

In dem untersuchten Magen konnte man sehr deutlich die kleinen Metallkugeln sehen, welche, isolirt, sich mit Sicherheit als Quecksilber erkennen liessen.

Um den erwähnten Magen weiter auf andere mineralische Gifte zu prüfen und die Menge des gefundenen Quecksilbers quantitativ zu bestimmen, wurde derselbe der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat ausgesetzt. Nach der Zerstörung der organischen Materie wurde das Reactionsproduct wie gewöhnlich weiter verarbeitet. Bei