

125. Hans Landolt (junior): Ueber die Einwirkung der Halogene auf Chloranilsäure und Bromanilsäure.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Das Verhalten der Chlor- und Bromanilsäure gegen Halogene ist durch meine z. Th. bereits erwähnte Untersuchung und unter Berücksichtigung der früheren Arbeiten von A. Hantzsch und J. U. Nef nunmehr in allen einzelnen Phasen klargelegt worden.

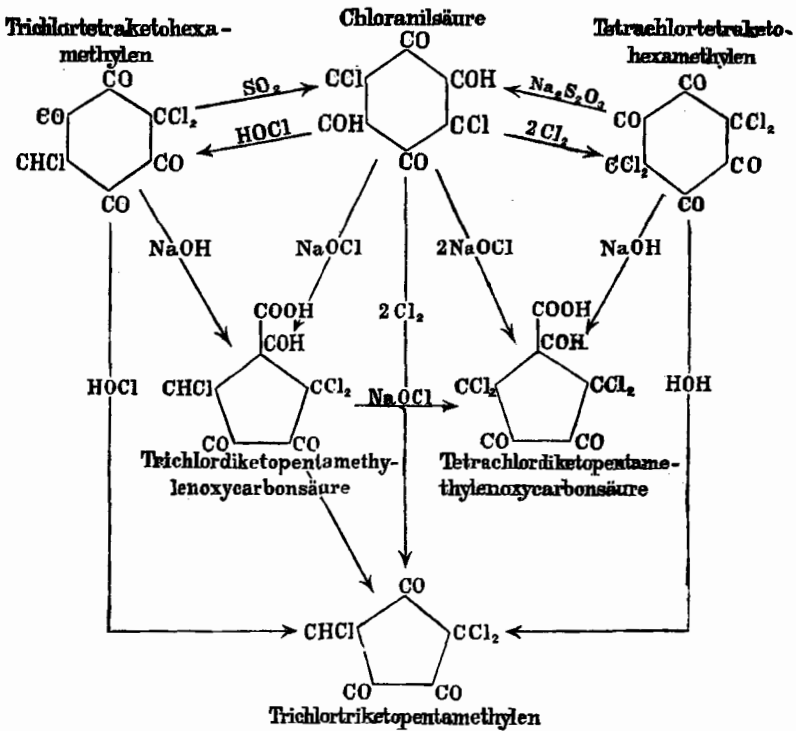
Da diese Prozesse ziemlich verwickelt erscheinen und da die Spaltung dieser Benzolderivate durch geringe Aenderung der Einwirkungsbedingungen verschieden verläuft, so soll die Reaction der Halogene auf die Anilsäuren zuerst in kürzester Zusammenfassung vorgeführt werden:

A. Verhalten der Chloranilsäure gegen Chlor.

Chloranilsäure geht in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschluss von Wasser über in Tetrachlortetraketohexamethylen (Nef), durch wässrige unterchlorige Säure in Trichlortetraketohexamethylen (Landolt); das Tetrachlorketon liefert durch Alkali Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (Landolt), das Trichlorketon durch Alkali Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (Landolt); daher bildet sich diese letztere auch direct aus Chloranilsäure und 1 Molekül unterchlorigsaures Natron (A. Hantzsch), erstere aus Chloranilsäure und 2 Molekülen unterchlorigsaures Natron (A. Hantzsch). Ebenso geht die Trichlorsäure durch unterchlorigsaures Salz in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, durch Chlor aber in Trichlortriketopentamethylen über (A. Hantzsch), und letzteres entsteht auch direct aus Chloranilsäure durch Chlor in wässriger Lösung (Landolt).

Die nachstehende Tabelle auf Seite 843 giebt diese Umwandlungen wieder und fügt hinzu, wie die Ketone des Hexamethylens wieder zu Chloranilsäure reducirt werden können.

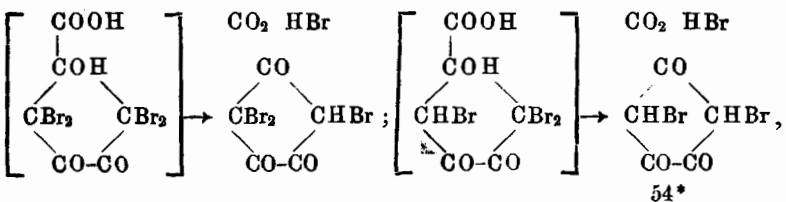
Dieselbe zeigt mit grösster Regelmässigkeit, dass die primären Umwandlungsproducte, die Hexamethylenderivate, nur bei Ausschluss von Alkali entstehen, dass umgekehrt aus diesen die secundären Producte, die Oxycarbonsäuren des Pentamethylens nur bei Anwesenheit von Alkali erzeugt werden, während sie sich in saurer Lösung auffallender Weise nie bilden, sondern unter Abspaltung von Kohlendioxyd das tertiäre Endproduct, Trichlortetraketopentamethylen erzeugen.



B. Das Verhalten der Bromanilsäure gegen Brom ist etwas abweichend.

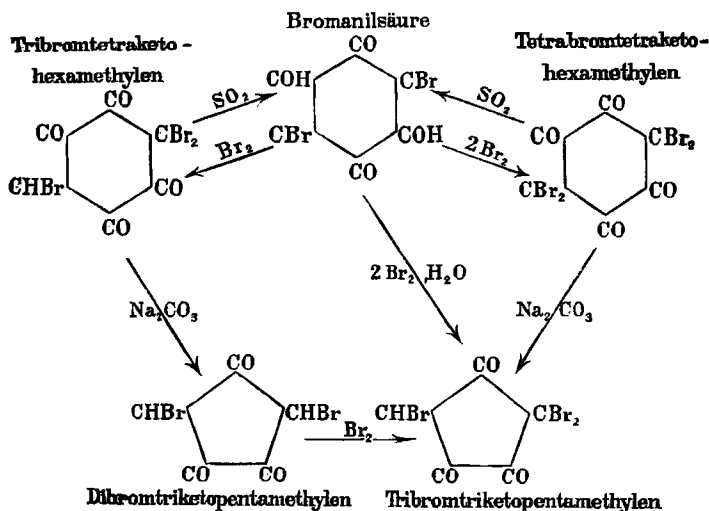
Durch meine Beobachtungen wird bestätigt und ergänzt, was A. Hantzsch und auch Zincke bei anderen ähnlichen Bromverbindungen fand, nämlich dass dieselben gegenüber den entsprechenden Chlorverbindungen weit zersetzlicher sind, und dass vor allem die bromirten Oxycarbonsäuren des Pentamethylens nicht beständig sind, sondern sofort in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$  und bromirte Ketone desselben Fünfringes zerfallen.

Wo man also aus Bromanilsäure Tetrabromdiketopentamethylenoxy-carbonsäure, analog der Verbindung aus Chloranilsäure, erwarten sollte, erhielt man stets Tribromtriketopentamethylen und ebenso statt der Tribromdiketopentamethylenoxy-carbonsäure ein in der chlorhaltigen Reihe nicht bekanntes Product, das Dibromtriketopentamethylen:



in welch' letzterem die symmetrische Stellung der zwei Bromatome durch Spaltung in Oxalsäure und symmetrisches Dibromtetrachloracetone,  $\text{CBrCl}_2 - \text{CO} - \text{CBrCl}_2$ , nachgewiesen werden konnte.

Aus Bromanilsäure (Silbersalz) und Brom entsteht also bei Anschluss von Wasser Tetrabromtetraketo-hexamethylen (Nef), bei Anwesenheit von Wasser zuerst Tribromtetraketo-hexamethylen (Landolt), beide als die Analoga der entsprechenden Chlorverbindungen. Aus dem Tetrabromtetraketon entsteht sodann aber stets direct Tribromtriketopentamethylen (Landolt) und aus dem Tribromtetraketon das bisher noch nicht bekannte Dibromtriketopentamethylen (Landolt), (neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{HBr}$ ); endlich bildet sich Tribromtriketopentamethylen, wie zu erwarten war, auch direct aus Bromanilsäure und Brom (Hantzsch), sowie aus Dibromtriketopentamethylen durch die erforderliche Menge Bromwasser (Landolt). Folgendes Schema soll dies verdeutlichen:

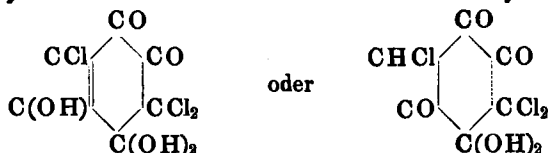


## Experimenteller Theil.

### I. Spaltungsproducte der Chloranilsäure.

Da diese chlorhaltige Reihe ganz vollständig bekannt ist, so soll sie zuerst angeführt werden, trotzdem die Versuche ursprünglich mit den bromhaltigen Substanzen, bezw. mit der Darstellung des sog. Bromanilsäurebromides begonnen wurden.

## Hydrat des Trichlortetraketohexamethylens:



Dieses primäre Product, aus Chloranilsäure durch Anlagerung von unterchloriger Säure hervorgegangen, entsteht nur bei Abwesenheit sowohl von freiem Alkali als auch von freiem Chlor, also aus Chloranilsäure mit freier unterchloriger Säure.

Chloranilsäure wird mit einer wässrigen Lösung von unterchloriger Säure, dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Suspension von Quecksilberoxyd, bis zur Gelbfärbung der Lösung versetzt, und zwar langsam und unter stetem Schütteln der gekühlten Chloranilsäurelösung. Hierbei kann man auch, wie bei der entsprechenden Bromverbindung ausführlicher besprochen werden wird, das saure Natronsalz der Chloranilsäure mit Vortheil verwenden. Stets wird indess etwas mehr als ein Molekül unterchloriger Säure auf ein Molekül Chloranilsäure verbraucht, was auf eine zwar geringe, aber doch nachweisbare Oxydation des Trichlortetraketohexamethylens zu Trichlortriketopentamethylen zurückzuführen ist.

Die wässrige Lösung, welche charakteristisch gelbgrün gefärbt ist, wird ausgeäthert, der ätherische Extract mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und im Vacuum verdunstet. Die zurückbleibende gelbe, undentlich krystallinische Masse wird durch Waschen mit etwas Benzol von einer gelben Verunreinigung befreit, und beim Umkrystallisiren aus Aether-Benzol vollständig rein in weissen Krystallwarzen ausgeschieden.

Trichlortetraketohexamethylen löst sich leicht mit gelbgrüner Farbe in Aether, Alkohol, sowie besonders leicht in Wasser, und kann aus allen drei Lösungsmitteln durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur unverändert erhalten werden. Bei 158° schmilzt es unter Zersetzung und theilweiser Rückbildung von Chloranilsäure, kann aber durch vorsichtiges Erhitzen theilweise unverändert sublimirt werden. Gegen Lakmus reagirt es stark sauer.

	Gefunden		Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
	I.	II.	
C	27.74	—	27.54 pCt.
H	1.51	—	1.15 >
Cl	—	40.54	40.72 >

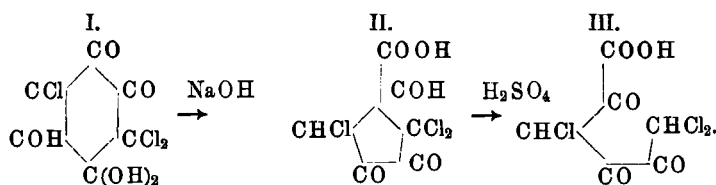
Es ist nicht möglich, das vielleicht als Krystallwasser vorhandene Wassermolekül durch Erwärmen auszutreiben, denn eine abgewogene Menge der Substanz verlor bei 100° nur sehr wenig, bis auf 106° erbitzt aber sehr rapid an Gewicht. Der Verlust betrug

13 pCt. (Theorie 6.9 pCt.), war aber, wie nachfolgende Analyse zeigt, nicht auf Wasserabgabe, sondern auf beginnende Verflüchtigung zurückzuführen; denn die Zusammensetzung hatte sich nicht wesentlich verändert:

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_6H_3Cl_3O_5$	für $C_6HCl_3O_4$
C	27.10	27.53	29.6 pCt.
H	1.52	1.15	0.4 >

Das Wasser ist somit, wie oben bereits geschehen, in die Formel aufzunehmen.

Mit diesem Triketon sind nunmehr drei isomere Körper bekannt, welche aus Chloranilsäure in folgender Reihenfolge hervorgehen: primär entsteht Trichlortetraketohexamethylen-Hydrat (I), aus diesem durch Alkali Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (II), und aus letzterer durch concentrirte Schwefelsäure Trichlordiacetylglyoxylsäure (III).

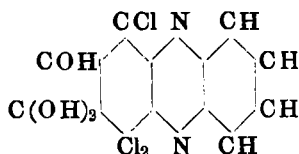


Reduction des Trichlortetraketohexamethylens zu Chloranilsäure. Durch Reduction geht das farblose Triketon, obwohl etwas schwierig, in Chloranilsäure zurück; nämlich nicht durch schweflige Säure in der Kälte, oder gar freiwillig, wie das entsprechende Bromanilsäurederivat, sondern nur durch Erwärmen mit schwefliger Säure unter Zusatz von etwas Alkali, oder noch besser durch Natriumthiosulfat.

Es färbt sich dabei die anfänglich grüngelbe Lösung des Trichlorderivates intensiv roth, und scheidet in concentrirten Lösungen den grössten Theil der regenerirten Chloranilsäure wieder aus.

Dadurch wird bewiesen, dass in diesem Product noch alle sechs Kohlenstoffatome der Chloranilsäure in directer ringförmiger Verbindung vorhanden sind.

Azin des Trichlortetraketohexamethylens,



Auch aus verdünnten Lösungen des Trichlorketons fällt beim Zusammenbringen mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin ein schöner,

metallisch glänzender, oranger Niederschlag, der sich an der Luft ohne merkliche Zersetzung rasch roth färbt, und scharf bei 117° schmilzt.

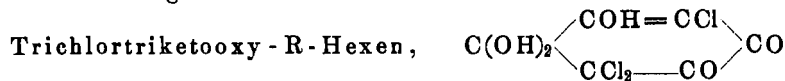
	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_6H_3Cl_3O_3N_2C_6H_4$
C	43.02	—	—	—	—	43.18 pCt.
H	2.26	—	—	—	—	2.10 »
Cl	—	31.42	32.04	—	—	31.93 »
N	—	—	—	8.66	8.47	8.40 »

Da das Azin, wie das Ketonchlorid selbst, noch ein Molekül Wasser enthält, so wurde auch hier der Versuch gemacht, dasselbe durch Erhitzen auszutreiben, doch ebenfalls ohne positives Resultat. Beim Erhitzen auf 60° überstieg die Gewichtsabnahme die theoretische schon bedeutend, und der darauf analysirte Körper hatte seine Zusammensetzung nicht wesentlich verändert.

	Gefunden		Berechnet	
	für $C_6H_3Cl_3O_3N_2C_6H_4$		für $C_6HCl_3O_2N_2C_6H_4$	
C	43.47		43.18	45.06 pCt.
H	1.89		2.10	1.58 »

Es ist danach auch dieses Molekül Wasser in die Formel des Azins aufzunehmen.

Ein Diazin lässt sich nicht erhalten, was vielleicht darauf hindeutet, dass das vorliegende »Tetraketon« doch vielleicht eher als das tautomere



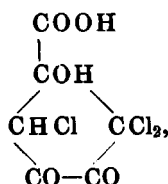
aufzufassen sein könnte.

Leider erhält man mit Phenylhydrazin nur eine schlecht aussehende, ungenügende Fällung, so dass die Zahl der vorhandenen Ketonsauerstoffe nicht bestimmt werden konnte.

Ein Versuch, das Trichlortetraketohexamethylen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in eine offene Säure umzuwandeln, wie dies durch analoge Behandlung der isomeren Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure gelingt, hatte keinen Erfolg, da sich die Substanz auch bei starkem Erwärmen in der Säure nicht löst.

Einwirkung von Alkalien auf Trichlortetraketohexamethylen. Das Ketonchlorid wurde in concentrirte Natriumcarbonatlösung unter Kühlung eingetragen, nach einigem Stehen der Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether mehrmals extrahirt. Beim Verdunsten des Auszuges hinterblieb ein weisser krystallinischer Körper. Er charakterisirte sich durch seinen Schmelzpunkt von 170°, wie durch alle übrigen Eigenschaften, besonders auch durch die

Neigung mit Aether zu krystallisiren, als Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:



Dass diese, wie bisher nur vermuthet, aus ätherischer Lösung mit Aether krystallisirt, wurde dadurch bestätigt, dass aus einer wässrigen Lösung der so erhaltenen trocknen Substanz durch Erwärmen der Aether ausgetrieben und entzündet werden konnte.

Die Oxycarbonsäure ist in gleicher Weise, wenn auch weniger glatt, aus dem Ketonchlorid durch verdünnte Natronlauge oder Ammoniak zu erhalten.

Während, wie erwähnt, Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure nach A. Hantzsch durch unterchlorige Säure in alkalischer Lösung, also durch Natriumhypochlorit zur Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure chlorirt wird, so entsteht bei Abwesenheit von Alkali, also durch Einwirkung von freier unterchloriger Säure auf Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, Trichlortriketopentamethylen.

Die wässrige Lösung der Oxycarbonsäure wurde mit 1 Molekül unterchloriger Säure versetzt, ausgeäthert, der Auszug getrocknet und verdunstet. Man erhielt so einen gelben, schwer zum Erstarren zu bringenden Syrup, der mit alkoholischem Ammoniak unter Kühlung versetzt, ein gut krystallisirendes Salz ergab, das sich durch den Schmelzpunkt  $207^{\circ}$  und sonstige Eigenschaften als das Ammoniaksalz des Trichlortriketopentamethylens erwies.

Wie zu erwarten, entsteht Trichlortriketopentamethylen auch auf ganz dieselbe Weise aus Trichlortetraketohexamethylen in wässriger Lösung durch 1 Molekül unterchlorige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, ja in kleinen Mengen, wie schon früher angedeutet, bereits bei Einwirkung von 1 Molekül unterchloriger Säure auf Chloranilsäure; denn der geringe Mehrverbrauch an unterchloriger Säure bei Entfärbung einer bestimmten Menge Chloranilsäure ist nachgewiesenermaassen auf die Bildung dieses Triketons zurückzuführen.

Endlich fand schon A. Hantzsch, dass wässrige Chloranilsäure durch Chlorwasser erst entfärbt wird, wenn zwei Moleküle Chlor zugesetzt sind, und dass auch hier vorwiegend das Trichlortriketopentamethylen entsteht.

Durch Wiederholung des Versuches wurde diese Beobachtung bestätigt; der Verbrauch an Chlorwasser entsprach fast genau 2 Molekülen, und es resultirte das leicht zerfliessende Triketon, mit seinem charakteristischen Ammoniaksalz vom Schmp. 207°.

Trichlortriketopentamethylen wird also bei Ausschluss von Alkali stets als Endproduct aus Chloranilsäure durch Chlor oder unterchlorige Säure gebildet.

Das Hydrazon aus Trichlortriketopentamethylen bezw. die Fällung, welche das Trichlorketon mit Phenylhydrazin giebt, wurde schon früher von A. Hantzsch flüchtig untersucht. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde der Eintritt dreier Hydrazinreste dargethan, und daher das Product als Trihydrazon aufgefasst, was heute insofern nicht mehr zwingend ist, als nach neueren Beobachtungen<sup>1)</sup> auch Phenole (z. B. Phloroglucin) mit Phenylhydrazin Salze, theilweise auch unter Wasseraustritt Hydrazide geben.

Durch nochmalige Untersuchung dieses Productes sollte zugleich entschieden werden, ob das vorliegende Keton  $C_5HCl_3O_3$  ein wahres Triketon mit der Gruppe  $CHCl-CO$  oder vielmehr ein Oxydiketon mit der Gruppe  $CCl=COH$  ist, eine Frage, die freilich auch so nicht beantwortet werden konnte. Denn das Product enthielt allerdings drei Hydrazinreste, war aber unter gleichzeitigem Austritt von Chlorwasserstoff gebildet, also gar nicht ein normales Hydrazon des unveränderten Ketons.

Ausserdem war dasselbe so empfindlich, und so wenig zu reinigen, dass überhaupt keine genügend stimmenden Analysenzahlen erhalten wurden.

Die concentrirte wässrige Lösung des Trichlorketons, mit der doppelten theoretischen Menge von essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, schied erst nach längerem Stehen in verschlossenem Gefässe einen braunen flockigen Körper ab, der mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen, und darauf getrocknet, direct zur Analyse verwendet werden musste.

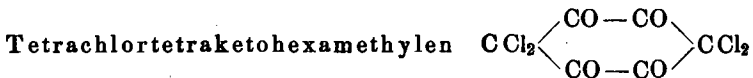
	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2Cl_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O$
C	57.30	56.90 pCt.
H	4.98	4.54 >
Cl	15.20	14.60 >

Das Hydrazon scheint nach einiger Zeit noch mehr Chlorwasserstoff abzuspalten, wenigstens ergab eine spätere Chlorbestimmung derselben Substanz nur noch 11.0 pCt. Chlor.

<sup>1)</sup> Segewetz, diese Berichte XXIV, Ref. 903.

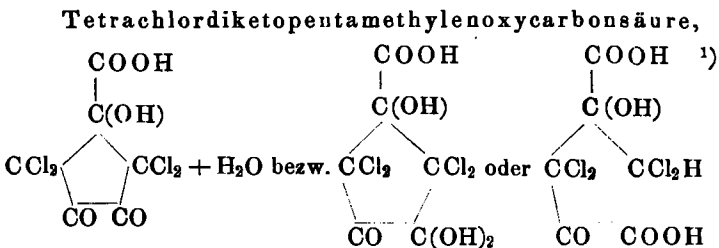


Umwandlung des Tetrachlortetraketohexamethylens durch Alkalien in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.



wurde nach Nef durch Einwirkung von trockenem Chlor auf in Schwefelkohlenstoff suspendirtes chloranilsaures Silber dargestellt. Anfänglich wurde, wie vorgeschrieben, nur so lange Chlor eingeleitet, bis ungefähr zwei Drittel des Silbersalzes umgewandelt waren, — was beiläufig schwer zu entscheiden ist. — Die Reaction verlief ohne Schwierigkeiten, doch musste, wie auch Nef angiebt, sorgfältig jede Feuchtigkeit ferngehalten, und sowohl Chlor als auch Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Allein wie alsdann voranzusehen war, hat es keinen Zweck, nach Nef blos zwei Drittel des Silbersalzes zu chloriren; man soll im Gegentheil unbesorgt Chlor einleiten, bis alles Silbersalz zersetzt ist, wodurch die Ausbeute entsprechend verbessert wird. Das Tetrachlortetraketohexamethylen wurde in genügender Menge in charakteristischen gelblichen Krystallnadeln und Prismen erhalten, die gegen  $60^\circ$  unscharf schmolzen, und wie Nef angiebt, sich mit Wasser sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung zu Salzsäure und Trichlortriketopentamethylen zersetzten.

Wird aber das frisch bereitete Tetrachlortetraketon in concentrirte gekühlte Sodalösung eingetragen, so löst es sich, ohne Salzsäure abzuspalten, und, zum Unterschiede von der durch eine Verunreinigung stark gelb gefärbten wässerigen Lösung zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf, die, angesäuert, und mehrmals ausgeäthert, einen weissen, in prächtigen Nadeln krystallisirenden Körper ergiebt; derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser, krystallisirt aus heisser Salpetersäure unverändert aus, und schmilzt bei  $217^\circ$ . Durch alle diese Eigenschaften erwies er sich als das Hydrat der



Auch das aus ihr dargestellte Ammonsalz zeigte den angegebenen Schmelzpunkt von  $145^\circ$ . Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde

1) Siehe die vorangehende Abhandlung.

die Säure auch nach A. Hantzsch direct aus Chloranilsäure durch 2 Moleküle Natriumhypochlorit dargestellt, und beide Substanzen vollkommen identisch befunden.

Die gleiche Spaltung des Tetraketons gelang auch mit verdünnter Natronlauge, weniger gut dagegen mit Ammoniak, welch' letzteres erhebliche Mengen von Chlorwasserstoff bildete.

## II. Spaltungsproducte der Bromanilsäure.

Wie bereits erwähnt, sind die bromhaltigen Spaltungsproducte der Bromanilsäure viel empfindlicher, als die Chloranilsäurederivate; ihre Darstellung und Reinigung ist daher erheblich schwieriger.

Die zu allen Versuchen verwandte Bromanilsäure wurde nach der Methode von Graebe und Wellner<sup>1)</sup> aus rohem *p*-Phenylendiamin dargestellt; sie muss vollkommen rein sein.

Das primäre Bromproduct der Bromanilsäure entsteht, in Abweichung vom Verhalten der Chloranilsäure, wie A. Hantzsch bereits fand, durch Einwirkung von Bromwasser auf Bromanilsäure. Es ist also nicht nothwendig, unterbromige Säure anzuwenden.

Von diesem, damals »Bromanilsäurebromid« genannten, aber nicht rein dargestellten, sehr zersetzlichen Product war bisher Folgendes bekannt<sup>2)</sup>.

»Wenn man zu einer Lösung von Bromanilsäure so lange Bromwasser hinzusetzt, bis die Farbe der Lösung eben von roth in grünlich-gelb übergeht, so entsteht eine Substanz, die der Bromanilsäure noch sehr nahe steht, und durch gelinde Reduction äusserst leicht wieder in dieselbe rückführbar ist, aber diese Fähigkeit durch Berührung mit Alkali verloren hat. Durch Ausäthern wurde ein immer mit etwas Bromanilsäure verunreinigtes Product erhalten; durch Aufnehmen mit Chloroform, in welchem sich die Bromanilsäure nicht löst, und nachheriges Verdunsten der Lösung wurden ursprünglich farblose, aber leicht sich röthende Prismen vom Schmp. 184—186° gewonnen.«

Bei Wiederholung dieser Versuche zeigte sich zunächst, dass die geringe Löslichkeit der Bromanilsäure in Wasser wegen der anzuwendenden grossen Flüssigkeitsmengen das Extrahiren sehr erschwert, besonders da die entstandene Substanz in Wasser viel leichter löslich ist als in Aether. In ätherischer Lösung zu bromiren, ist wegen der dabei entstehenden Bromirungsproducte des Aethers ebenfalls nicht zulässig. Am vortheilhaftesten geht man aus von dem bisher noch nicht beschriebenen

sauren Natronsalz der Bromanilsäure  $C_6Br_2NaHO_4$ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 263, 31.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI 2438.

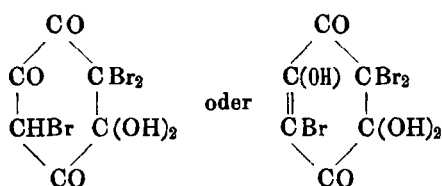
Wenn man gleiche Moleküle Bromanilsäure und bromanilsaures Natron in Wasser löst, so bildet sich eine dunkelviolette Lösung dieses leicht löslichen Doppelsalzes, das in wohlausgebildeten diamantglänzenden, beinahe schwarzen Prismen mit fünf Molekülen Wasser krystallisirt und an der Luft allmählich zu einem rothbraunen Pulver verwittert.

	Gefunden	Ber. für $C_6NaHBr_2O_4 + 5aq$
Na	7.19	7.19 pCt.
H <sub>2</sub> O	22.02	22.15 „

Zur Bromirung der Bromanilsäure braucht indess das saure Natronsalz nicht isolirt zu werden; die zur Bildung desselben erforderlichen Mengen Bromanilsäure und bromanilsaures Natron werden in möglichst wenig Wasser gelöst, und durch die gekühlte Flüssigkeit bis zur Gelbfärbung Bromdämpfe durchgesaugt.

Die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung wird dann mit Aether mehrmals ausgezogen, der Extrakt mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und im Vacuum verdampft.

Es wird so in guter Ausbeute eine immer etwas bräunlich gefärbte, feste Masse erhalten, die sich leicht in Wasser, Aether und Chloroform löst, aber bei Versuchen, sie aus einem dieser Lösungsmittel umzukrystallisiren, stets theilweise zersetzt wird. Nach vielen erfolglosen Versuchen zur Reinigung des Körpers gelang es schliesslich, ihn durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von wasserfreiem Aether mit Benzol in völlig weissen Krystallwarzen zu erhalten. Diese nunmehr reine Substanz ist das Hydrat des Tribromtetraketohexamethylens

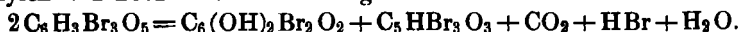


	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	Berechnet für $C_6H_3Br_3O_5$
C	18.91	18.88	18.50	—	—	18.24 pCt.
H	1.08	1.07	1.24	—	—	0.77 „
Br	—	—	—	61.19	61.20	60.76 „

Diese Substanz besitzt im Wesentlichen alle Eigenschaften des »Bromanilsäurebromides« von A. Hantzsch. Durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, und durch die gelbgrüne Färbung der wässerigen Lösung unterscheidet sie sich scharf von der Bromanilsäure. Sie geht durch schwächste Reduktionsmittel, am besten durch wässerige

schweflige Säure, wieder quantitativ in dieselbe über, — eine Eigenschaft die sie ebenso deutlich gegenüber dem ihr äusserlich nicht unähnlichen Tribromtriketopentamethylen als Derivat des C<sub>6</sub>-Ringes charakterisirt.

In reinem Zustande und in trockner Atmosphäre ist das Tribromtetraketoexamethylen beliebig lange haltbar; unrein, oder bei längerem Stehen an feuchter Luft röthet es sich indess bald und giebt ebenfalls reichliche Mengen von Bromanilsäure, desgleichen beim gelinden Erwärmen der Substanz für sich, wobei sie sich schon unter 100° zersetzt, oder in wässriger Lösung. Diese freiwillige Rückbildung von Bromanilsäure wurde von A. Hantzsch als eine einfache Abspaltung von Brom aus dem hypothetischen Bromanilsäurebromid und zugleich als Hinweis dafür betrachtet, dass hier ein Bromadditionsproduct der Bromanilsäure vorliege. Eine genauere Untersuchung mit dem reinen Tribromtetraketoexamethylen zeigte indessen, dass sich hier eine eigenthümliche Wechselreaction vollzieht, indem sich die eine Hälfte des Körpers reducirt, die andere oxydirt; Tribromtetraketoexamethylen zerfällt nämlich in gleiche Theile Tribromtriketopentamethylen und Bromanilsäure wie folgt:



Ein Versuch, die gebildete Bromanilsäure durch längeres Stehenlassen einer wässrigen Lösung des Tribromtriketons quantitativ zu bestimmen, ergab etwas zu wenig Bromanilsäure, vielleicht weil der Prozess doch nicht ganz glatt verläuft. Immerhin wurde auch das daneben gebildete Tribromtriketopentamethylen isolirt und durch sein Ammonsalz vom Schmp. 184° sicher nachgewiesen.

Dadurch lässt es sich auch zum Theil erklären, dass Nef nach Wiederholung des Versuches von Hantzsch das erhaltene Product für ein Gemenge von Tribromtriketopentamethylen und Bromanilsäure gehalten hat, denn der beschriebene Prozess vollzieht sich auch ziemlich leicht, wenn der Aetherextract der mit Brom behandelten Bromanilsäure nicht vollständig getrocknet wird, so dass beim Eindunsten desselben leicht ein Gemenge dieser beiden Körper entsteht.

Der Vollständigkeit halber sollen hier die verschiedenen Versuche folgen, welche vor der Feststellung der Formel des Tribromtetraketoexamethylens zur Ermittlung seiner Zusammensetzung und der Umstände seiner Entstehung ausgeführt wurden.

Die Bromirung der Bromanilsäure zu Tribromtetraketoexamethylen ist keine sehr glatte Reaction; dies zeigte sich durch

**Bestimmung der zur Entfärbung von Bromanilsäure verbrauchten Menge Brom.**

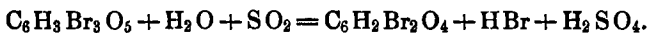
Eine abgewogene Menge reiner Bromanilsäure wurde in Wasser gelöst, und von dieser Lösung ein bestimmter Bruchtheil mit Brom-

wasser von bekanntem Gehalte bis zur Entfärbung versetzt. Wiederholte, von einander unabhängige Bestimmungen, die zum Theil auch mit bromanilsaurem Natron ausgeführt wurden, ergaben, dass statt der zu erwartenden 2 Atome Brom rund 3 Atome verbraucht werden, jedenfalls, indem ein Drittel des Tribromtetraketoexamethylens sogleich weiter zu Tribromtriketopentamethylen oxydirt wird. Dagegen verläuft der umgekehrte Prozess,

die Reduction des Tribromtetraketoexamethylen zu  
Bromanilsäure

durch schweflige Säure ganz glatt; dies ergab sich erstens durch die quantitative Bestimmung des hierbei abgespaltenen Bromwasserstoffes

nach der Gleichung:



Eine abgewogene Menge Tribromtetraketoexamethylen wurde in Wasser gelöst und mit überschüssiger schwefliger Säure versetzt, darauf stark angesäuert, mit Silbernitrat der Bromwasserstoff herausgefällt und bestimmt.

Nach obiger Gleichung:

	Berechnet	Gefunden
HBr	20.5	20.7 pCt.

Dasselbe Resultat ergab sich zweitens durch

Bestimmung der bei obiger Reduction verbrauchten schwefligen Säure.

Eine gewogene Menge Tribromtetraketoexamethylen wurde mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefligsäurelösung einige Zeit in verschlossener Flasche stehen gelassen und darauf die überschüssige Schwefligsäure mit Jod und Stärke zurücktitirt.

Die erhaltenen Resultate sind gegenüber der Theorie deshalb ein wenig zu hoch, weil selbst in den angewandten verdünnten Lösungen die Bromanilsäure langsam zu Hydrobromanilsäure reducirt wird. Ein Parallelversuch bestätigte dies.

Nach obiger Gleichung:

	Berechnet	Verbraucht
SO <sub>2</sub>	16.2	16.6 pCt.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass sich Tribromtetraketoexamethylen glatt zu Bromanilsäure reduciren lässt.

Azin aus Tribromtetraketoexamethylen.

Salzsaures *o*-Phenylendiamin, mit Natriumacetat versetzt, wurde in wässriger Lösung zu einer concentrirten Lösung des Tribromides

gegeben, worauf rasch und in ziemlicher Menge ein rothbrauner Körper niederfiel; derselbe war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, liess sich nicht reinigen und musste daher nach gutem Waschen und Trocknen direct zur Analyse verwendet werden.

Danach liegt allerdings nicht ein einfaches Monazin des Tribromids vor; die Analyse weist vielmehr darauf hin, dass der leicht reducirbare Bromkörper bei dieser Reaction ein Atom Brom verloren und wahrscheinlich als Bromwasserstoff abgespalten hat.

	Gefunden				Berechnet für $C_6OHBr_2ON_2C_6H_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	39.13	—	—	—	39.03 pCt.
H	2.29	—	—	—	1.36 »
Br	—	42.99	—	—	43.36 »
N	—	—	8.22	8.11	7.60 »

Da das Trichlorketon aus Chloranilsäure, wie bereits besprochen, das normale Monazin in glatter Reaction liefert, so wurde das abnorme Azin der Bromreihe nicht näher untersucht, um so mehr, als die Constitution des Tribromides auch ohnedem sicher genug bestimmt ist.

#### Hydrazon aus Tribromtetraketohexamethylen.

Die mit essigsauerm Phenylhydrazin allmählich entstehende, amorphe, braunrothe Fällung, welche sich ebenfalls nicht reinigen liess, war zufolge häufiger Analysen bei jeder neuen Darstellung etwas anders zusammengesetzt. Immerhin zeigt sich auch hier deutlich, dass, wie bei der Bildung des vorher besprochenen Azins, ein Atom Brom abgespalten und drei Phenylhydrazinreste eingetreten waren. Die durchschnittlichen Werthe aus den einzelnen, im Maximum um mehrere Procente abweichenden Analysen deuten auf einen Körper von der Formel:



	Gefunden im Mittel	Berechnet
C	46.9	47.7 pCt.
H	3.9	3.8 »
Br	25.6	26.5 »
N	13.6	13.9 »

#### Hydrat des Dibromtriketopentamethylens.



Wie schon A. Hantzsch beobachtet hat, verliert die durch Brom entfärbte Lösung der Bromanilsäure die Fähigkeit, zu Bromanilsäure reducirt zu werden, sobald man Alkali hinzugefügt hat.

Tribromtetraketohexamethylen wird in Soda gelöst, dann unter Kühlung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten eine fast weisse Krystallmasse ab, die meist nur durch etwas Bromanilsäure verunreinigt ist und durch fractionirte Krystallisation aus Aether-Ligroin leicht rein erhalten wird.

Durch analoge Behandlung des Tribromtetraketohexamethylens mit verdünnter Natronlauge und mit Ammoniak entsteht derselbe Körper; ebenso, was am bequemsten ist, direct aus Bromanilsäure, indem durch Entfärbung mit Bromwasser erst das Tribromtetraketon erzeugt, dieses direct in der Lösung durch Soda zersetzt, und das Dibromtriketopentamethylen nach obiger Vorschrift isolirt wird. Bei allen diesen Prozessen wird indess immer etwas Bromanilsäure zurückgebildet und zwar in einer mit der Concentration der Lösungen wachsenden Menge.

Dibromtriketopentamethylenhydrat krystallisirt nur aus Aether in schönen Prismen, die stets ein halbes Molekül Krystalläther enthalten.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_5Br_2H_4O_4 + \frac{1}{2}(C_2H_5)_2O$
C	25.4	25.9	—	—	25.8 pCt.
H	3.0	2.9	—	—	2.8 >
Br	—	—	49.9	49.3	49.2 >

Dieser Krystalläther konnte leicht qualitativ nachgewiesen werden, indem er beim Lösen der Substanz in wenig Wasser abgeschieden wird und beim Erhitzen entweicht. Quantitativ konnte er zwar nicht direct bestimmt werden, da sich das Keton schon beim Erwärmen auf  $60^\circ$  verändert, wohl aber indirect auf Grund folgenden Verhaltens: Lässt man den krystallisirten Körper kurze Zeit an der Luft liegen, so wird er sofort klebrig und zerfließt alsbald unter Verlust des Aethers zu einem farblosen Oele, das auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht wieder erstarrt, wohl aber durch Zufügen von Aether von Neuem zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Danach wurde eine gewogene Menge des Dibromkörpers längere Zeit an der Luft stehen gelassen und darauf über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Der Gewichtsverlust war als Krystalläther zu berechnen.

Gefunden	Ber. für $\frac{1}{2}$ Mol. $(C_2H_5)_2O$
11.7	11.4 pCt.

Auch aus der Lösung der krystallisirten Substanz in sehr wenig Wasser, Alkohol und andern üblichen Lösungsmitteln erhielt man sie stets nur als dicken farblosen Syrup, der nicht zum Erstarren zu bringen war.

Dibromtriketopentamethylen reagirt und verhält sich zwar auch als Säure, spaltet aber in wässriger und noch mehr in alkalischer Lösung so leicht Bromwasserstoff ab, dass es weder scharf titrirt werden konnte, noch reine Salze lieferte.

Das Baryumsalz ist braun, lackartig und enthielt entsprechend der Titration etwas mehr Baryum, als dem einbasischen Salze entspricht. Dibromtriketopentamethylen giebt beim Eindunsten mit Ammoniak ein ganz undeutlich krystallinisches, eher firnissähnliches Ammonsalz, ferner erzeugt es Fällungen mit Silber, Blei, Kobalt und Nickelsalzen, aber mit *o*-Diaminen und mit Phenylhydrazin nur in concentrirten Lösungen schlecht aussehende Niederschläge.

Die

Einwirkung von Chlor auf Dibromtriketopentamethylen lieferte den Nachweis, dass die Bromatome in diesem Dibromtriketon symmetrisch vertheilt sind. Während aber die Spaltung des Ketons durch Brom in Perbromaceton und Oxalsäure sehr glatt verläuft, vollzieht sie sich in demselben Sinne durch Chlor in Tetrachlordibromaceton überaus schwierig, wohl deshalb, weil Chlor die Substanz zum grössten Theil völlig oxydirt. Versuche, die Spaltung durch Einleiten von Chlor in Wasser- oder Eisessiglösung, in der Kälte oder in der Wärme zu bewirken, hatten keinen Erfolg; ebenso ergab die Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure das erwartete Perhalogenaceton in nur geringer Menge, ja beim Einschliessen und Erhitzen im Rohr trat totale Zersetzung ein. Am besten, obgleich immer noch durchaus ungenügend, wirkte unterchlorige Säure.

Dibromtriketopentamethylen wurde mit einem Ueberschusse von freier unterchloriger Säure und etwas Salzsäure einige Stunden stehen gelassen, wobei sich weisse Krystalle abschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure den Schmelzpunkt  $53^{\circ}$  zeigten, welcher nach A. Hantzsch dem von ihm aus Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure dargestellten symmetrischen Dichlorbromaceton  $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CO}-\text{CCl}_2\text{Br}$  zukommt. In der wässrigen Lösung konnte massenhaft Oxalsäure nachgewiesen werden.

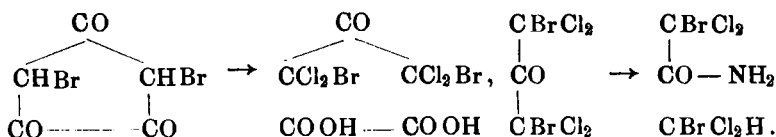
Zur sicheren Identificirung wurde das Halogenketon weiter gespalten. Beim Uebergiessen mit concentrirtem Ammoniak trat augenblicklich ein bromoformähnlicher Geruch auf, die Krystalle nahmen andere Struktur an, ohne sich zu lösen und schmolzen nach dem Ab-



pressen und Trocknen direct bei 130—131°, waren also darnach das bereits bekannte

Dichlorbromacetamid  $\text{CBrCl}_2\text{—CONH}_2$ .

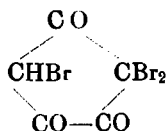
Diese Spaltungen lassen sich also nur mit den symmetrischen Formeln des Dibromtetrachloracetons bezw. des Dibromtriketopentamethylens und zwar folgendermaassen formuliren:



Einwirkung von Brom auf Dibromtriketopentamethylen.

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit einem Ueberschuss von Brom, setzt unmittelbar darauf schweflige Säure bis zur Entfärbung zu, und extrahirt mit Aether, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers das durch directes Bromiren von Bromanilsäure in alkalischer Lösung erhaltene

Tribromtriketopentamethylen



als weisser krystallinischer Körper. Der Schmelzpunkt wurde wie angegeben bei 189° gefunden, der des Ammonsalzes ebenfalls übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen zu 183°, so dass von einer Analyse Umgang genommen werden konnte.

Es ist gegenüber der Unbeständigkeit des Dibromtriketopentamethylens hervorzuheben, dass das Tribromtriketopentamethylen bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt, was bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Aus den beim entsprechenden Trichlortriketopentamethylen angeführten Gründen wurde auch das Verhalten des Tribromtriketopentamethylens gegen Phenylhydrazin eingehender untersucht; allein auch hier steht das gebildete Hydrizon nur in entfernter Beziehung zu dem ursprünglichen Triketon, weil zwar drei Hydrazinreste, aber nur noch zwei Bromatome darin enthalten sind, gleichzeitig also Bromwasserstoff abgespalten worden ist.

Wird die concentrirte wässrige Lösung des Tribromtriketons mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt, so scheidet sich langsam und in geringer Menge ein gelbrother Körper ab, der Anfangs schmierig ist,

bald aber zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Er lässt sich nicht umkrystallisiren, wurde daher, gut gewaschen und getrocknet, direct analysirt. Die Analyse ergab die Formel  $C_5H_2Br_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O$ .

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_5H_2Br_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O$
C	48.11	49.02	—	—	—	49.46 pCt.
H	5.00	4.02	—	—	—	3.95 >
Br	—	—	28.30	—	—	28.67 >
N	—	—	—	14.64	14.63	15.05 >

Bei der Darstellung des Tribromtriketopentamethylens aus dem Dibromderivat wurde bemerkt, dass das überschüssig zugefügte Brom durch einen Zusatz von schwefliger Säure unschädlich zu machen ist. Lässt man nämlich einen Ueberschuss von Brom längere Zeit auf dasselbe einwirken, so bildet sich bald Oxalsäure in der Lösung und es fällt ein weisser Niederschlag von Perbromaceton  $CBBr_3 - CO - CBr_3$ , welcher nach Krystallisiren aus Salpetersäure durch den Schmelzpunkt  $104^\circ$  und sonstige Eigenschaften als solches erkannt wurde, und wie A. Hantzsch bereits fand, das entfernteste und letzte Spaltungsproduct der Bromanilsäure durch Brom darstellt.

Spaltung des Tetrabromtetraketohexamethylens durch Natriumcarbonat. Das nach der Vorschrift von Nef dargestellte Tetrabromtetraketon wurde in stark gekühlte Sodalösung eingetragen; darauf wurde angesäuert, mit Aether extrahirt und der Extract im Vacuum verdunstet. Es resultirte ein gelber, nicht erstarrender Syrup, der, abgesehen von etwas Oxalsäure, zum grössten Theil aus Tribromtriketopentamethylen bestand, das durch sein, bei  $184^\circ$  schmelzendes Ammonsalz nachgewiesen wurde.

Die gleiche Spaltung mit Natronlauge<sup>3</sup> oder Ammoniak ausgeführt, ergab nur in geringer Menge Tribromtriketopentamethylen, dagegen liessen sich infolge tiefer gehender Zersetzung massenhaft Oxalsäure und Bromoform nachweisen.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.