

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

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[Siebente Mittheilung.]

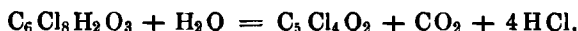
Ueber die aus Heptachlorresorcin dargestellte Säure  $C_6Cl_8H_2O_3$   
und deren Umwandlungsproducte

von Th. Zincke und H. v. Lohr.

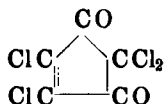
Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche sind eine Fortsetzung der Untersuchungen von Zincke und Rabinowitsch<sup>1)</sup> über das Heptachlorresorcin:  $C_6Cl_7HO_2$ ; sie betreffen die aus dieser Verbindung dargestellte Säure  $C_6Cl_8H_2O_3$  und das Diketon:  $C_5Cl_4O_2$ .

Wie in diesen Berichten<sup>2)</sup> ausgeführt worden ist, entsteht die Säure  $C_6Cl_8H_2O_3$  aus dem Heptachlorresorcin (Heptachlordiketon-R-hexen) unter dem Einfluss von Chlor und Wasser, es findet Aufnahme von unterchloriger Säure und Spaltung des Hexenringes statt.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure entsprechend der Gleichung:



Die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$  wird durch Alkali in Dichloracrylsäure und Dichloressigsäure gespalten, woraus Zincke und Rabinowitsch den Schluss ziehen, dass ihr die Constitutionsformel:



zukomme. Im Weiteren wird dann gefolgert, dass die Säure  $C_6Cl_8H_2O_3$  durch die Formel:



auszudrücken sei.

Unsere Versuche bestätigen diese letzte Folgerung; wir haben die Bildung des Diketons aus der Säure allerdings nicht schrittweise verfolgen können, die Isolirung von Zwischenproducten gelang nicht, doch konnte die Säure durch Alkali anscheinend glatt in Chloroform und eine zweibasische Säure von der Formel:  $C_5Cl_5H_3O_4$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3766 und XXIV, 912.

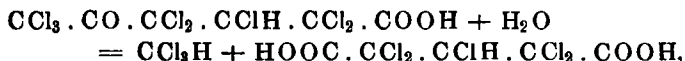
<sup>2)</sup> Ebend. XXIV, 913.

zerlegt werden, eine Spaltung, welche nur möglich ist, wenn der Säure die obige Formel zukommt; die zweite noch denkbare Formel:



kann nicht mehr in Betracht gezogen werden.

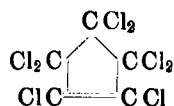
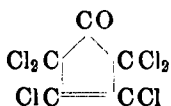
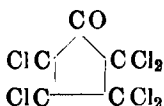
Die Zersetzung der Säure verläuft nach der Gleichung:



die entstehende zweibasische Säure ist eine Pentachlorglutarsäure.

Bei der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  ist es namentlich das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid, welches Interesse verdient, es lässt sich dasselbe auf Grund der bisherigen Versuche mit der oben gegebenen Strukturformel nicht in Einklang bringen.

Die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  ist nach dieser Auffassung ein Pentenderivat, sie steht in naher Beziehung zu den von Zincke und Küster untersuchten Pentenderivaten:



eine von diesen drei Verbindungen sollte aus ihr mit Hilfe von Phosphorpentachlorid darstellbar sein.

Das ist nun nicht der Fall. Zincke und Rabinowitsch erhielten vielmehr eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ , welche bei weiterer Einwirkung von fünffach Chlorphosphor Hexachloräthan lieferte; sie beobachteten, dass das Phosphorpentachlorid zunächst chloraddirend wirke und dann erst Sauerstoff ersetzend. Es gelang aber nicht, beide Reactionen aus einander zu halten, eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$  war nicht darstellbar, auch dann nicht, als mit berechneten Mengen von Pentachlorid gearbeitet wurde; es blieb alsdann ein Theil des Diketons unzersetzt, die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  entsteht auch unter diesen Verhältnissen.

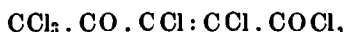
Zincke und Rabinowitsch heben dann noch hervor, dass ihnen die am nächsten liegende Formel:  $\text{CO} \begin{cases} \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \\ \cdot \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{cases}$  für die

Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ , welche die Bildung eines Zwischenproductes  $\text{CO} \begin{cases} \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \\ \cdot \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{cases}$  zur Voraussetzung hat, wenig wahrscheinlich erscheine, die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  zeige nicht das Verhalten eines Ketochlorids.

In der That liegt hier kein Ketochlorid vor; auch die als erstes Product entstehende Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$ , welche bei Anwendung von Phosphorpentachlorid als Chlorirungsmittel sich nicht isoliren lässt,

ist kein Ketchlorid. Dadurch, dass wir an Stelle von fünffach Chlorphosphor freies Chlor anwandten, konnten wir die Verbindung  $C_5Cl_6O_2$  isoliren, sie hat sich als ein Säurechlorid, entstanden durch Spaltung des Pentenringes, herausgestellt. Der Verlauf der Einwirkung von Chlorphosphor auf das Diketon  $C_5Cl_4O_2$  ist jetzt leicht zu erklären.

Das Phosphorpentachlorid giebt in höherer Temperatur 2 Atome Chlor ab, welche sich aber nicht an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome addiren, sondern sich an eine CO- und eine  $CCl_2$ gruppe anlagern und dadurch eine Spaltung des Ringes herbeiführen; es entsteht die Verbindung:



also das Chlorid einer Perchloracetylacrylsäure. Dieses Chlorid wird aber sofort von unverändertem Phosphorpentachlorid angegriffen, indem eines der beiden Sauerstoffatome durch zwei Atome Chlor ersetzt wird, wodurch die von Zincke und Rabinowitsch beschriebene Verbindung  $C_5Cl_6O$  sich bildet. Diese letztere Reaction geht aber augenscheinlich leichter von statten, als die Addition von Chlor, und so ist es nicht möglich das Säurechlorid zu isoliren.

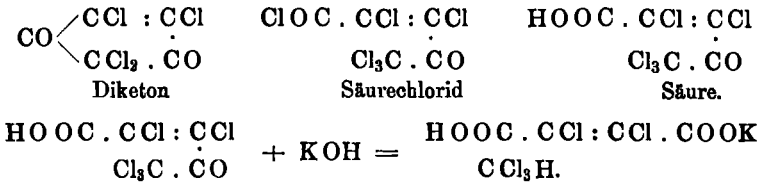
Leicht und glatt gelingt dieses aber, wenn man freies Chlor bei höherer Temperatur auf das Diketon  $C_5Cl_4O_2$  einwirken lässt, ein Ersatz von Sauerstoff durch Chlor ist jetzt ausgeschlossen, man erhält nur die Verbindung  $C_5Cl_6O_2$ . Das Verhalten derselben lässt nun keinen Zweifel, dass ihr die oben gegebene Constitutionsformel zukommt; durch Ammoniak wird sie in ein Säureamid  $C_5Cl_5(NH_2)O_2$ , durch Erhitzen mit Wasser in eine Säure  $C_5Cl_5HO_3$  übergeführt und diese spaltet sich mit Alkali in Chloroform und Dichlormaleïnsäure:  $OHCO \cdot CCl : CCl \cdot COOH$ . Diese letzteren Producte erhält man natürlich auch, wenn das Chlorid  $C_5Cl_6O_2$  direct mit Alkali behandelt wird, ihr Auftreten schliesst für die genannte Verbindung die Formel:

die Formel:  $CO \begin{cases} CCl_2 \cdot CO \\ \cdot \\ CCl_2 \cdot CCl_2 \end{cases}$  aus, eine solche Verbindung muss,

nach den bei dem Diketon  $C_5Cl_4O_2$  gemachten Beobachtungen als Spaltungsproducte Dichloressigsäure und Trichloracrylsäure liefern.

Lässt man an Stelle von freiem Chlor Braunstein und Salzsäure auf das Diketon einwirken, so findet ebenfalls Aufnahme von 2 At. Chlor und Sprengung des Ringes statt, man erhält aber nicht das Säurechlorid, sondern die entsprechende Säure, welche durch das Wasser der Salzsäure aus diesem entsteht.

Die folgenden Formeln und Gleichungen drücken den Verlauf der besprochenen Reactionen aus:



Aus dem Säurechlorid  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$  entsteht durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ , indem ein Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt wird. Die Constitution dieses letzteren Chlorids sollte demnach einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:

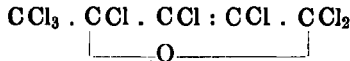


Nach der ersten Formel würde es ein Perchlorketoderivat eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  sein, nach der zweiten das Chlorid einer ungesättigten Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{COOH}$ .

Das gesammte Verhalten der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  stimmt nun mit dieser Folgerung nicht überein, sie ist ausserordentlich beständig, wird von wässrigem Alkali so gut wie garnicht, von alkoholischem nur sehr langsam angegriffen, während Verbindungen, wie sie durch die obigen Formeln ausgedrückt werden, leicht zersetzbar sein müssen; man wird aus der ersten Verbindung Chloroform und Perchlorkrotonsäure, aus der zweiten dagegen Perchlorpropylidenessigsäure:  $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{COOH}$  erhalten.

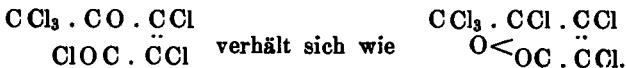
Derartige Umsetzungen treten hier nicht ein und so glauben wir, dass keine der beiden obigen Formeln, so nahe sie auch liegen mögen, in Betracht zu ziehen ist; das eine noch vorhandene Sauerstoffatom kann kein Ketosauerstoff sein.

Es bleibt nur noch eine Möglichkeit, die Verbindung ist ein Oxyd, der Formel:



entsprechend; uns scheint das auch keineswegs unwahrscheinlich, die grosse Beständigkeit der Verbindung Alkalien gegenüber wird so verständlich.

Wie aber die Bildung eines derartigen Oxyds zu Stande kommt, ist schwer zu sagen, man muss schon annehmen, dass in dem Ausgangspunkt, der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$ , welche oben als Säurechlorid formulirt worden ist, ein Lactonchlorid vorliegt, oder doch, dass jene Verbindung wie ein solches reagiren könne,



Die verschiedenen charakteristischen Reactionen, welche das Chlorid  $C_5Cl_6O_2$  zeigt, lassen sich natürlich auch mit der letzteren Formel erklären.

Aus dem Chlorid  $C_5Cl_6O$  erhielten Zincke & Rabinowitsch, wie schon oben bemerkt wurde, durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid Perchloräthan:  $C_2Cl_6$ , ferner eine ölige Verbindung, für welche sie an die Formeln  $C_3Cl_4O$  denken; eine Verbindung  $C_3Cl_{10}$  konnte nicht nachgewiesen werden.

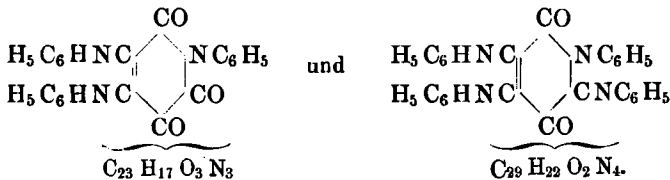
Diese auffällige, aber erst in hoher Temperatur eintretende Zersetzung haben wir jetzt eingehender verfolgt, ohne aber zu einem sicheren Ergebniss zu kommen. Perchloräthan entsteht in Menge, ein anderer gechlorter Kohlenwasserstoff konnte nicht erhalten werden, aber auch die Abscheidung eines Oxyds  $C_3Cl_4O$ , so viel Mühe wir uns auch gegeben haben, gelang nicht, unsere Beobachtungen lassen es vielmehr als fraglich erscheinen, ob ein solches Oxyd wirklich entsteht. Es sieht aus, als ob die Verbindung  $C_5Cl_6O$  bei genügend langer und energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid in  $C_2Cl_6$  und  $COCl_2$  zerfällt, entsprechend der Gleichung:



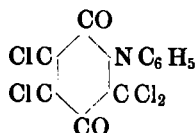
eine vollständige Zersetzung wird allerdings kaum zu erreichen sein.

Wie schon erwähnt worden ist, geht die als Säurechlorid aufgefasste Verbindung  $C_5Cl_6O_2$  durch Ammoniak in ein Amid über; in ganz gleicher Weise wirkt Anilin, es entsteht ein Anilid, dem man die Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CONHC_6H_5$  geben kann. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Anilin geht die Reaction aber weiter, sämmtliche Chloratome werden eliminirt, es entstehen zwei Verbindungen:  $C_{23}H_{17}O_3N_2$  und  $C_{29}H_{22}O_2N_4$ .

Beide sind sehr beständig, einfachere Verbindungen haben sich aus ihnen nicht darstellen lassen und ist ihre Constitution in Folge dessen nicht sicher aufgeklärt. Wir glauben aber nicht fehl zu gehen, wenn wir annehmen, dass hier complicirtere Pyridonderivate vorliegen:

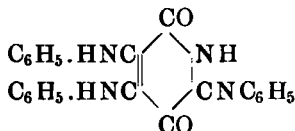


Die Bildung dieser Derivate kann in der Weise zu Stande gekommen sein, dass das Anilid zunächst Salzsäure verliert und in das Pyridonderivat

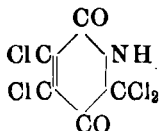


übergeht; auf dieses wirkt das Anilin nun weiter ein, indem bei der Bildung der Verbindung  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$  je 2 At. Cl gegen  $2\text{NHC}_6\text{H}_5$  und  $\text{NC}_6\text{H}_5$  ausgetauscht werden, während beim Uebergang in das Derivat  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$  an Stelle von  $\text{NC}_6\text{H}_5$  ein Atom Sauerstoff die beiden Chloratome ersetzt. Leider sind alle Versuche, das oben angenommene Zwischenproduct zu isoliren, vergeblich gewesen.

Auch auf das dem Anilid entsprechende Amid (vgl. oben) wirkt Anilin unter Eliminirung sämmtlicher Chloratome ein; man erhält eine Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ , welche durch die Formel:



ausgedrückt werden kann; ihre Bildung würde ebenso erfolgen, wie die der oben erwähnten Verbindungen, als erstes Product muss ein Pyridon von der Formel:



entstehen, dessen wir aber ebenso wenig habhaft werden konnten, wie der oben angenommenen Verbindung.

Die Abspaltung von Salzsäure aus dem Amid und Anilid der Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$  scheint nur mit primären Aminen leicht zu geben, wobei aber diese sofort weiter wirken. Versuche mit Chinolin ergaben ein durchaus negatives Resultat, die Bildung eines Pyridonderivats war nicht zu erkennen.

#### Experimenteller Theil.

##### *Darstellung der Säure $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8\text{O}_3$ und des Diketons $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ aus Heptachlorresorcin.*

Die Darstellung der Säure  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8\text{O}_3$  aus dem Heptachlorresorcin  $\text{C}_6\text{HCl}_7\text{O}_2$  kann ganz bedeutend dadurch vereinfacht werden, dass an Stelle von Chlor und Wasser eine Lösung von Chlorkalk zur Spaltung verwendet wird. Man stellt sich das Heptachlorresorcin in der früher beschriebenen Weise in essigsaurer Lösung dar, lässt den grössten Theil des Eisessigs bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen

und giesst alsdann unter gutem Umrühren in eine verdünnte Lösung von Chlorkalk. Es entwickelt sich nur wenig Chlor, die anfangs trübe Lösung wird beim Rühren bald klar und erstarrt dann rasch zu einem dicken Krystallbrei, welcher aus dem Kalksalz der Säure besteht. Wichtig ist, dass die Chlorkalklösung die richtige Concentration hat; ist sie zu concentrirt, so nimmt die Reaction einen anderen Verlauf, die Ausscheidung des Kalksalzes findet dann nicht statt. Die besten Resultate erhielten wir mit einer Lösung, welche etwa 1.15—1.2 pCt. unterchlorige Säure enthielt. Auf 100 g Resorcin kamen 5 l dieser Lösung in Anwendung.

Zur Abscheidung der Säure wird das Reactionsproduct direct mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das Kalksalz abzufiltriren und für sich zu zersetzen, ist überflüssig, da die kleine Menge von Chlor, welche sich beim Ansäuern des Krystallbreies aus dem überschüssigen Chlorkalk entwickelt, nicht auf die Säure einwirkt.

Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig, aus 100 g Resorcin wurden 360 g lufttrockene Säure gewonnen, während sich 370 g berechnen. Die Säure selbst ist reiner wie die nach der früheren Methode dargestellte.

Das ausgeschiedene Kalksalz entspricht der Formel  $(C_5HCl_3O_3)_2Ca$  (1.00 g liefert 0.1550 g  $CaSO_4 = 4.56$  pCt. Ca, während sich 4.71 pCt. berechnen). Es bildet weisse, fettig glänzende Blättchen, in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, eine kalt gesättigte Lösung scheidet beim Verdunstenlassen das Salz in kleinen Täfelchen aus; beim Erhitzen mit Wasser wird es unter Bildung des Diketons  $C_5Cl_4O_2$  zersetzt.

Zur Darstellung des Diketons  $C_5Cl_4O_2$  wurde die schon früher angegebene Methode befolgt<sup>1)</sup>, die Säure mit der zwanzigfachen Menge Wasser übergossen, etwas Salzsäure zugefügt, zum Sieden erhitzt und nun mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Diketon wurde zur Reinigung, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, im luftverdünnten Raume destillirt, unter 25—30 mm Druck kocht es bei 147—149°; im flüssigen Zustande bildet es ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel.

Die Ausbeute ist nicht besonders, wie früher wurde nur die Hälfte der berechneten Menge erhalten, ein grosser Theil der Säure zersetzt sich also in anderer Weise<sup>2)</sup>. Zieht man die im Destillations-

<sup>1)</sup> Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte XXIV, 916. Der Zusatz von Salzsäure verhindert kleine Nebenreactionen, welche sich durch Auftreten von etwas Chloroform bemerkbar machen.

<sup>2)</sup> Wir haben auch daran gedacht, dass die aus Heptachlorresorcin dargestellte Säure nicht einheitlich ist, dass sie die zweite bei der Spaltung noch mögliche Säure in erheblicher Menge beigemischt enthält. Dann aber müssten beide Säuren so zusammenkrystallisiren, dass eine Trennung durch Umkrystallisiren nicht erreichbar ist, was wenig wahrscheinlich erscheint. Auch das Verhalten gegen Alkali spricht nicht für diese Vermuthung.

gefäss zurückbleibende Flüssigkeit mit Aether aus und lässt diesen verdunsten, so hinterbleibt ein dickes, bräunliches, stark saures Oel, aus dem charakteristische Producte bis jetzt nicht erhalten werden konnten.

*Spaltung der Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$  mit Alkali.*

Pentachlorglutarsäure,  $COOH \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COOH$ .

Die Spaltung der Säure  $C_6H_2Cl_8O_3$  in Chloroform und Pentachlorglutarsäure gelingt am besten mit Sodalösung, bei Anwendung von Alkali entstehen leicht Nebenproducte.

Man löst die Säure in der Kälte in überschüssiger zehnpromcentiger Sodalösung und lässt stehen. Die Zersetzung beginnt bald, sie ist beendet, wenn durch Salzsäure keine Abscheidung der ursprünglichen Säure mehr erfolgt. Man säuert nunmehr mit Salzsäure ab, trennt vom ausgeschiedenen Chloroform, welches nach der Reinigung durch seine Eigenschaften identificirt wurde, und zieht wiederholt mit Aether aus. Die mit Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung hinterlässt die Säure beim Abdestilliren in Form eines dicken Syrups, welcher beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Man presst ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol.

Die Säure bildet kleine weisse Nadeln, welche ein Molekül Wasser enthalten, sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Der Schmelzpunkt ist nicht constant, da beim Erwärmen Wasser abgegeben wird; die bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Säure schmilzt bei  $165^{\circ}$ .

Die Analyse der wasserhaltigen Säure ergab:

- I. 0.6322 g verloren bei  $100^{\circ}$  im trockenen Luftstrom 0.0364 g Wasser.
- II. 0.2752 g lieferten 0.1864 g Kohlensäure und 0.041 g Wasser.
- III. 0.1802 g lieferten 0.4024 g Chlorsilber.
- IV. 0.5104 g lieferten 1.1314 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_5Cl_5H_3O_2, H_2O$	I.	II.	III.	IV.	
$H_2O$	5.58	5.75	—	—	—	pCt.
C	18.61	—	18.47	—	—	›
H	1.55	—	1.65	—	—	›
Cl	55.00	—	—	55.22	54.92	›

Der Methylester, durch Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt, entspricht der Formel  $C_5Cl_5H \begin{cases} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ , er krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei  $61-62^{\circ}$  schmelzen.

- I. 0.181 g lieferten 0.1664 g Kohlensäure und 0.0354 g Wasser.
- II. 0.0751 g lieferten 0.163 g Chlorsilber.



	Berechnet für $C_5Cl_5H_7O_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	25.28	25.06	—	
H	2.11	2.18	—	
Cl	53.35	—	53.66	

In ganz derselben Weise zersetzt sich die von Zincke und Rabinowitsch mit Hilfe von Brom und Wasser aus dem Heptachlorresorcin dargestellte Säure  $C_6Cl_7BrH_2O_3$ . Beim Behandeln mit kohlenurem Natron liefert sie Dichlorbrommethan  $CCl_2BrH$  (gef. 47.75 Br und 43.47 Cl, ber. 47.56 Br und 43.27 Cl) und die oben beschriebene Pentachlorglutarsäure. Aus dieser wurde der Methylester dargestellt, er stimmte in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem obigen Ester überein (gef. 24.88 C und 2.33 H).

*Einwirkung von Chlor auf das Tetrachlordiketo-R-penten  $C_5Cl_4O_2$ .*

Wie schon in der Einleitung dargelegt worden ist, haben wir einerseits freies Chlor bei höherer Temperatur, andererseits Braunstein und Salzsäure auf das Diketon einwirken lassen. Im ersteren Falle bildet sich ein Säurechlorid  $C_5Cl_6O_2$  — Perchlor- $\beta$ -acetylacrylsäurechlorid —, aus welchem die zugehörige Säure leicht erhalten werden kann, im zweiten Falle entsteht diese Säure direct.

Perchlor- $\beta$ -acetylacrylsäurechlorid,  
 $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot COCl$ .

Das Tetrachlordiketo-R-penten wird in Mengen von 20—30 g in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage im Oelbade auf  $200^\circ$  erhitzt und nun ein langsamer Strom von trockenem Chlorgas 2 bis 3 Stunden durch die geschmolzene Masse geleitet. Hierbei destillirt ein kleiner Theil des Diketons in die Vorlage über, er wird entfernt und dann das Reactionsproduct durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.

Das Perchloracetylacrylsäurechlorid bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von charakteristischem durchdringendem kampherähnlichem Geruch; unter 17—20 mm Druck kocht es bei  $149-150^\circ$ . Das specifische Gewicht, mit der Mohr'schen Waage bestimmt, beträgt bei  $17^\circ$  1.781, der Brechungscoefficient ist bei  $22.9^\circ$  für Natriumlicht = 1.54953 (mit dem Pulfrich'schen Refractometer bestimmt)

I. 0.4332 g lieferten 0.3112 Kohlensäure und 0.0049 g Wasser.

II. 0.2014 g lieferten 0.5638 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_5O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	19.68	19.59	—	
H	0.00	0.13	—	›
Cl	69.81	—	69.23	›

Das Perchloracetylacrylsäurechlorid ist ein sehr reactionsfähiger Körper. durch Erhitzen mit Wasser kann es in die zugehörige Säure, durch Einwirkung von Ammoniak in das entsprechende Amid übergeführt werden. Alkali wirkt spaltend ein, es entsteht Chloroform und Dichlormaleinsäure.

Mit Anilin und Toluidin bilden sich ausser den einfachen, dem Amid entsprechenden Verbindungen, complicirte chlorfreie Körper (vergl. die Einleitung und weiter unten). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht die Verbindung  $C_5Cl_8O$ .

#### Perchlor- $\beta$ -acetylacrylsäure, $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot COOH$ .

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Braunstein und Salzsäure auf das Diketon  $C_5Cl_4O_2$ , sowie durch Zersetzen des oben beschriebenen Chlorids  $C_5Cl_6O_2$  mit Wasser.

Der Versuch mit Braunstein und Salzsäure wurde ausgeführt, ehe wir die spaltende Einwirkung von freiem Chlor kennen gelernt hatten, wir hofften ein Diketon  $C_5Cl_6O_2$ , spaltbar in Dichloressigsäure und Trichloracrylsäure zu erhalten, ein solches Diketon entsteht indessen nicht, wir erhielten Perchloracetylacrylsäure, welche natürlich nur aus dem oben beschriebenen Chlorid entstanden sein kann, das nascirende Chlor hat ebenso eingewirkt wie freies Chlor.

Die Ausführung ist leicht, man bringt zuerst den feingepulverten Braunstein (auf 1 Mol. Diketon  $C_5Cl_4O$  1 Mol. Braunstein) in ein Einschmelzrohr, dann das Diketon, drückt letzteres fest und lässt nun vorsichtig die berechnete Menge von Salzsäure einlaufen. Nach dem Zuschmelzen wird bis zur völligen Mischung geschüttelt und nun einige Stunden auf  $150-160^\circ$  erhitzt.

Nach dem Oeffnen zieht man die unreine Säure, welche als Oel auf der Manganlösung schwimmt, mit Aether aus, löst in Natriumacetat, säuert mit Salzsäure an und zieht wieder mit Aether aus. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether die Säure als ein gelbliches bald erstarrendes Oel. Beim Liegen über Schwefelsäure wurde die Masse unter Abgabe von Wasser flüssig, beim Versetzen mit Wasser wieder fest. Zur Reinigung muss man die Säure aus heissem Wasser umkrystallisiren, man erhält sie alsdann in wasserhellen, glänzenden Schuppen oder kleinen tafelförmigen Krystallen, welche bei  $50-51^\circ$  schmelzen und  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Beim Liegen in luftverdünntem Raume verliert die Säure rasch Wasser; die Blättchen verwittern zunächst, dann wird das Ganze halbflüssig, zuletzt aber wieder fest; der Schmelzpunkt steigt gegen  $80^{\circ}$ . Die so getrocknete Säure kann aus wasserfreiem Benzin umkrystallisiert werden, man erhält kleine weisse Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei  $83-84^{\circ}$  liegt, in Alkohol, Aether, Benzol ist die Säure leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser entstehen wieder wasserhaltige Krystallblättchen.

I. 0.1712 g der wasserfreien Säure lieferten 0.1344 g Kohlensäure und 0.0086 g Wasser.

II. 0.067 g lieferten 0.1682 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_5H_3O_3$	Gefunden		
		I.	II.	
C	20.96	21.35	—	pCt.
H	0.35	0.56	—	›
Cl	61.93	—	62.07	›

Zur Wasserbestimmung wurde die frisch umkrystallisierte Säure, nachdem sie einige Zeit an der Luft gelegen hatte, im luftverdünnten Raume bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, was lange Zeit in Anspruch nahm.

0.6624 g verloren so 0.0552 g an Gewicht, was 8.18 pCt. Wasser entsprechen würde, während sich für  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser 8.62 pCt. berechnen.

Die Elementaranalyse dieser Säure ergab:

I. 0.2376 g lieferten 0.1715 g Kohlensäure und 0.031 g Wasser.

II. 0.2290 g lieferten 0.5264 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_5H_3O_3, 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	
C	19.15	19.64	—	pCt.
H	1.28	1.44	—	›
Cl	56.57	—	56.84	›

Um die Säure aus dem Säurechlorid  $C_5Cl_6O_2$  darzustellen, erhitzt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure einige Zeit auf  $130-140^{\circ}$  und reinigt die entstandene, meist etwas gefärbte Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Man erhält die oben beschriebenen Krystallschuppen, welche im Exsiccator Wasser abgeben und schliesslich ihren Schmelzpunkt auf  $83-84^{\circ}$  erhöhen. Durch Umkrystallisiren und Reinigen wurde die Säure ganz rein erhalten.

0.1980 g lieferten 0.1514 g Kohlensäure und 0.0082 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	20.96	20.88 pCt.
H	0.35	0.46 ›

*Einwirkung von Alkali.* Essigsäures und kohlen-säures Natron lösen die Säure ohne Zersetzung auf, von Natronlauge wird sie dagegen sofort zersetzt, es bildet sich Chloroform und Dichlormaleinsäure. Auf die Reindarstellung des Chloroforms glaubten wir Verzicht leisten zu dürfen, die Dichlormaleinsäure wurde in reinem Zustand dargestellt und durch die Analyse des Baryum- und Silbersalzes sicher identificirt

Das Baryumsalz krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in glänzenden weissen Blättchen mit  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser; in Wasser ist es ziemlich löslich.

0.3725 g verloren bei  $135^{\circ}$  0.0582 g.

0.1790 g des trockenen Salzes gaben 0.1287 g Barymsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	12.32	12.19 pCt.
Ba	42.86	42.29 »

Das Silbersalz bildet lange weisse Nadeln, welche beim Erhitzen explodiren.

0.1998 g lieferten 0.142 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	54.13	53.5 pCt.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmolz nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei  $118-119^{\circ}$ , beim Anhauchen zerfloss sie; beim Erhitzen sublimirten dünne, glänzende Blättchen, welche ebenfalls bei  $118-119^{\circ}$  schmolzen (Anhydrid der Säure).

#### Amid der Perchlor- $\beta$ -acetylacrylsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CONH}_2$ .

Entsteht aus dem Chlorid der Säure durch Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak; ein Ueberschuss ist zu vermeiden und für gute Kühlung Sorge zu tragen. Das ölige Chlorid verwandelt sich bald in das feste Amid, man säuert, wenn alles Oel verschwunden ist, mit Salzsäure an, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser um.

Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen farblosen Täfelchen, welche bei  $85-86^{\circ}$  schmelzen; sie enthalten Wasser und verwittern beim Liegen an der Luft. Aus heissem Benzol krystallisirt das Amid in wasserhellen Prismen mit rhombischem Querschnitt, welche unter Abgabe von Benzol rasch verwittern und dann bei  $143^{\circ}$  schmelzen. In verdünnter Salzsäure ist das Amid weniger löslich als in Wasser; in Alkohol und Eisessig löst es sich leicht.

Zur Analyse wurde die Substanz bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

I. 0.2544 g lieferten 0.1970 g Kohlensäure und 0.0194 g Wasser.

II. 0.2282 g lieferten 0.5762 g Chlorsilber.

III. 0.4282 g lieferten 18 ccm Stickstoff bei 747 mm Druck u.  $14^{\circ}$ .

	Berechnet für $C_5Cl_5O_2NH_2$	Gefunden			pCt.
		I	II	III	
C	21.27	21.04	—	—	,
H	0.70	0.84	—	—	,
Cl	62.13	—	62.43	—	,
N	4.85	—	—	4.86	,

Eine Verseifung des Amids ist nicht gelungen; die Verbindung ist sehr beständig, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure tritt nur langsam Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure ein, den Verlauf derselben haben wir nicht ermittelt.

#### Anilid und Toluidid der Perchloracetyl- $\beta$ -acrylsäure.

Diese Verbindungen entstehen, wenn das Chlorid der Säure in Eisessiglösung mit der nöthigen Menge von Anilin resp. Toluidin (auf 1 Molekül Chlorid 2 Moleküle Base) zusammengebracht wird; man lässt etwa eine Stunde stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol um.

Das Anilid,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl : CONHC_6H_5$ , krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln, in Eisessig, Benzol und Aether ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 182—183°.

I. 0.1840 g lieferten 0.2481 g Kohlensäure und 0.0331 g Wasser.

II. 0.1692 g lieferten 0.3388 g Chlorsilber.

III. 0.6744 g lieferten 23.3 ccm Stickstoff bei 13.25° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_5Cl_5O_2NHC_6H_5$	Gefunden			pCt.
		I	II	III	
C	36.53	36.76	—	—	,
H	1.67	1.99	—	—	,
Cl	49.06	—	49.51	—	,
N	3.89	—	—	4.01	,

Von Natronlauge wird das Anilid unter Zersetzung gelöst; Anilin führt es in die unten beschriebenen chlorfreien Anilide über.

Das Toluidid,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CO NHC_7H_7$ , gleicht in jeder Beziehung dem Anilid; es schmilzt bei 192—193°.

0.1976 g lieferten 0.3772 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	47.10	47.20 pCt.

#### *Einwirkung von überschüssigem Anilin resp. Toluidin auf das Säurechlorid $C_5Cl_6O_2$ .*

Der Verlauf der Einwirkung von Anilin und Toluidin auf das Chlorid  $C_5Cl_6O_2$  ist bereits in der Einleitung besprochen worden,

man erhält je zwei beständige chlorfreie Verbindungen, welche wahrscheinlich Derivate einer Verbindung:  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \end{array}$  — Triketotetrahydropyridin oder Ketoglutaconsäureimid — sind (vergl. die Einleitung).

#### Anilid $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Man erhitzt das Chlorid  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$  in Eisessiglösung mit überschüssigem Anilin einige Stunden im Wasserbade, wobei sich das Anilid in tiefrothen Nadeln abscheidet. Auch in der Kälte erfolgt die Bildung, beansprucht dann aber längere Zeit. Ganz ebenso wie das Chlorid verhält sich das oben beschriebene Anilid gegen Anilin.

Das Anilid  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$  krystallisirt aus heissem Benzol, worin es ziemlich löslich ist, in intensiv mennigrothen Nadeln, in Eisessig und in Alkohol ist es schwer löslich; der Schmelzpunkt liegt bei  $229^\circ$ .

- I. 0.2748 g lieferten 0.7236 g Kohlensäure und 0.1411 g Wasser.  
 II. 0.2530 g lieferten 0.6704 g Kohlensäure und 0.1114 g Wasser.  
 III. 0.2492 g lieferten 23.7 cmm Stickstoff bei 741.5 mm Druck und  $13^\circ$ .  
 IV. 0.1262 g lieferten 12 ccm Stickstoff bei 743 mm Druck und  $14^\circ$ .

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden				pCt.
		I	II	III	IV	
C	72.03	71.80	72.26	—	—	
H	4.44	4.90	4.82	—	—	›
N	10.99	—	—	10.96	10.92	›

Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung sehr beständig, es ist nicht gelungen sie zu spalten und einfachere Verbindungen aus ihr darzustellen, was immerhin gegen die in der Einleitung gegebene Formel ins Feld geführt werden kann.

#### Anilid, $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Entsteht gleichzeitig mit dem rothen Anilid und bleibt in der Essigsäure gelöst, man fällt mit Wasser aus, entfernt aus dem getrockneten Product mit Alkohol harzige Verunreinigungen und krystallisirt dann aus heissem Benzin um.

Die Verbindung bildet kleine gelbe Warzen, welche bei  $146-147^\circ$  schmelzen, in Eisessig, Benzol, Aether ist sie leicht löslich, schwieriger in Benzin, Alkohol löst sie nur wenig.

- I. 0.1944 g lieferten 0.5394 g Kohlensäure und 0.0866 g Wasser.  
 II. 0.2012 g lieferten 23.4 cmm Stickstoff bei  $9^\circ$  und 727 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden		pCt.
		I	II	
C	75.94	75.67	—	
H	4.81	4.87	—	›
N	12.26	—	12.90	›

Im Gegensatz zu dem rothen Anilid zeigt diese Verbindung schwach basische Eigenschaften, sie enthält an Stelle von Sauerstoff den Rest  $\text{NC}_6\text{H}_5$ . Versuche, sie in die rothe Verbindung überzuführen, ergaben kein Resultat.

Toluidid,  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Diese Verbindung wird mit *p*-Toluidin in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das Anilid  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ . Sie krystallisirt ebenfalls in Nadeln, welche etwas dunkler gefärbt sind wie die Anilinverbindung und bei  $196^\circ$  schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ziemlich dieselben.

- I. 0.2500 g lieferten 0.6708 g Kohlensäure und 0.1308 g Wasser.  
 II. 0.3024 g lieferten 25.4 ccm Stickstoff bei  $8^\circ$  und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$	I	II	
C	73.38	73.18	—	pCt.
H	5.42	5.82	—	>
N	9.91	—	10.07	>

Auch hier entsteht, aber nur in geringen Mengen, eine zweite Verbindung, welche gelb gefärbt ist, sie entspricht jedenfalls dem oben beschriebenen gelben Anilid, ihr Schmelzpunkt liegt bei  $152^\circ$ .

*Einwirkung von Anilin auf das Amid  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{O}_2\text{NH}_2$  aus  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{O}_3$ .*

Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Verläuft die Einwirkung von Anilin auf das Chlorid  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{O}_2$  thatsächlich so, dass ein Anilid mit offener Kette entsteht und aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure eine Verbindung mit geschlossenem stickstoffhaltigen Ring, so muss aus dem Amid  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{O}_2\text{NH}_2$  unter dem Einfluss von Anilin zunächst eine Verbindung  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \ddot{\text{O}} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NH}$  sich bilden und diese dann ihr Chlor gegen Anilinreste austauschen.

Das ist nun auch der Fall; man erhält zwei chlorfreie Verbindungen, eine indifferente, nur in geringer Menge entstehende, nicht näher untersuchte Verbindung und eine schwach basische, welche 4 At. Stickstoff enthält, also wohl dem gelben Anilid entsprechen dürfte.

Um diese Verbindung zu erhalten, kocht man das oben beschriebene Amid in alkoholischer Lösung längere Zeit mit überschüssigem Anilin, versetzt dann mit Wasser und Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene indifferente Product ab, fällt mit kohlensaurem Natron und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Die Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$  krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen orangefarbenen rhombischen Blättchen, welche bei  $221^\circ$  schmelzen.

- I. 0.1000 g lieferten 0.2624 g Kohlensäure und 0.046 g Wasser.  
 II. 0.1564 g lieferten 0.4134 g Kohlensäure und 0.0696 g Wasser.  
 III. 0.3250 g lieferten 40.8 ccm bei 9.5° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O_2$	Gefunden			
	I	II	III	
C 72.21	71.57	72.09	—	pCt.
H 4.72	5.12	4.93	—	,
N 14.69	—	—	14.79	,

Die Verbindung zeigt, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, ausgesprochen basische Eigenschaften, sie giebt auch in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz, dasselbe ist aber wenig charakteristisch; es enthielt 15.15 pCt. Platin, während sich für die Formel  $(C_{23}H_{18}N_4O_2HCl)_2PtCl_4$  16.59 pCt. berechnen.

*Einwirkung von Alkali auf das Säurechlorid  $C_5Cl_6O_2$ .*

Durch wässriges Alkali wird das Chlorid  $C_5Cl_6O_2$ , entsprechend der Gleichung:  $C_5Cl_6O_2 + H_2O = C_4Cl_2H_2O_4 + CHCl_3 + HCl$  in Dichlormaleinsäure, Chloroform und Salzsäure gespalten. Diese Zersetzung steht im Einklang mit den andern Beobachtungen, sie zeigt auf das Bestimmteste, dass dem Chlorid  $C_5Cl_6O_2$  nicht die Formel

$CCl_2 \cdot CO$   
 $\cdot$   
 $CCl_2 \cdot CO$  }  $CCl_2$  zukommen kann, welche wir im Anfang unserer Untersuchung für wahrscheinlich hielten.<sup>1)</sup> Das Chloroform haben wir in Substanz dargestellt und durch Analyse, Siedepunkt und sonstige Eigenschaften sicher identifiziert. Aus der Dichlormaleinsäure ist das charakteristische Anhydrid, sowie Baryum- und Silbersalz dargestellt worden, beide wurden analysirt.

Das Anhydrid, durch vorsichtiges Erhitzen der Säure dargestellt, bildet grosse, sehr dünne, glänzende Blättchen, welche bei 117—118° schmelzen. Das Baryumsalz krystallisirte aus heissem verdünntem Alkohol in weissen glänzenden wasserhaltigen Blättern (das trockene Salz enthielt 42.77 pCt. Baryum, berechnet 42.86 pCt.); das Silbersalz krystallisirte in Nadeln, welche verpufften.

	Gefunden	Berechnet
C	12.43	12.04 pCt.
Cl	18.17	17.78 ,
H	0.11	— ,

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Säurechlorid  $C_5Cl_6O_2$ .*

Verbindung:  $C_5Cl_8O$ .

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid tauscht das Chlorid  $C_5Cl_6O_2$  ein At. Sauerstoff gegen zwei At. Chlor aus, die entstehende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 923.



Verbindung  $C_5Cl_8O$  ist identisch mit der von Zincke und Rabino-witsch direct aus dem Diketon  $C_5Cl_4O_2$  erhaltenen. (Vergl. d. Ein-leitung.) Die Einwirkung findet erst bei etwa  $200^\circ$  statt, man muss 8—10 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Die Röhren öffnen sich meistens ohne starken Druck, man zersetzt das entstandene Phos-phoroxychlorid mit Wasser, nimmt das Oel mit Aether auf, trocknet und destillirt nach dem Abdunsten des Aethers mehrmals im luft-verdünnten Raum.

Die Verbindung  $C_5Cl_8O$  bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von dem durchdringenden charakteristischen Geruch, der vielen Keto-chloriden eigen ist. Der Siedepunkt liegt bei 12—15 mm Druck bei  $153$ — $154^\circ$  (Z. und R. fanden bei 25—30 mm Druck  $165$ — $170^\circ$ ), das spec. Gewicht ist bei  $15.5^\circ$  1.823 (mit der Mohr'schen Waage bestimmt) das Brechungsvermögen ist nahezu dasselbe, wie bei dem Chlorid  $C_5Cl_6O_2$ , für Natriumlicht ist es bei  $15.5^\circ = 1.5558$ .

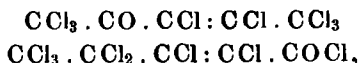
I. 0.2636 g lieferten 0.1590 g Kohlensäure und 0.0024 g Wasser.

II. 0.1544 g lieferten 0.4918 g Clorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_8O$	Gefunden		pCt.
		I	II	
C	16.68	16.45	—	
H	—	0.10	—	>
Cl	78.86	—	78.76	>

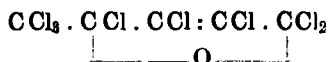
Das Chlorid  $C_5Cl_8O$  ist sehr beständig, woraus Z. und R. den Schluss gezogen haben, dass es ein eigentliches Keto-chlorid nicht sein kann; unsere Untersuchungen, welche das erste Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Diketon  $C_5Cl_4O_2$  in dem Chlorid  $C_5Cl_6O_2$  kennen gelehrt haben, bestätigen dies. Es ist uns aber nicht gelungen, die Constitution der Verbindung  $C_5Cl_8O$  sicher aufzuklären. Von concentrirtem wässerigen Alkali wird sie nicht angegriffen, man kann bis zum Verdampfen fast allen Wassers einkochen, ohne dass Einwirkung erfolgt; alkoholisches Kali greift bei tagelangem Kochen langsam an, es entsteht in geringer Menge eine Säure, welche die Eigenschaften der Dichlormaleinsäure zeigt, das Silberzalz ver-puffte, es enthielt 54.24 pCt. Silber, während sich 54.18 pCt. berechnen. Mit Ammoniak und mit Anilin konnte eine Zersetzung nicht erzielt werden.

Diese Beständigkeit spricht jedenfalls gegen die beiden folgenden Formeln:



mit welchen auch die Bildung von Dichlormaleinsäure nicht recht in Einklang zu bringen ist.

Am wahrscheinlichsten erscheint uns, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, dass sich ein Alkylenoxyd gebildet hat, demselben müsste die Formel:

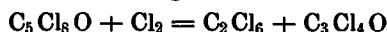


zukommen. Die Bildung der Dichlormaleinsäure ist mit dieser Formel in Einklang zu bringen, durch Aufnahme von Wasser würde zuerst die Verbindung  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} : \text{CCl}_2$  entstehen und diese sich



dann spalten.

Merkwürdig und nicht ausreichend zu erklären ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ . Zincke und Rabinowitsch erhielten hierbei grössere Mengen von Perchloräthan neben Phosphortrichlorid und einer öligen Verbindung, welche einen für die Formel  $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$  stimmenden Chlorgehalt zeigte. Hiernach konnte die Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden.

Wir haben uns nun bemüht, die fragliche Verbindung  $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$  in grösserer Menge darzustellen, aber ohne Erfolg. Die Einwirkung von Phosphorchlorid erfolgt keineswegs leicht, sie geht erst bei Temperaturen von 300—310° vor sich. Höher darf nicht erhitzt werden, da sonst die Röhren leicht zerspringen. Das Reactionsproduct wurde zunächst im luftverdünnten Raum, dann bei gewöhnlichem Druck mehrmals destillirt und jedes Mal das ausgeschiedene Hexachloräthan abfiltrirt, wodurch ein grosser Theil desselben beseitigt werden kann, dann wurde fractionirt, die einzelnen Fractionen abgekühlt, vom Perchloräthan abgegossen und wieder destillirt. Als sich nichts mehr ausschied, wurden die niedrigeren Fractionen längere Zeit im luftverdünnten Raum stehen gelassen und dann analysirt. Der Chlorgehalt war beträchtlich zu hoch; durch Destillation mit Wasserdampf liess sich auch noch Perchloräthan abtreiben, eine vollständige Entfernung gelang aber nicht, die Oele enthielten immer noch davon gelöst und der Chlorgehalt entsprach nicht der Formel  $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$ ; die öligen Producte schienen vielmehr nur eine Lösung von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  in der unveränderten Substanz zu sein. Wurden sie von neuem mit Phosphorpentachlorid behandelt, so liess sich wieder Perchloräthan abscheiden, die Röhren öffneten sich auch unter Druck und das Gas schien Kohlenoxychlorid zu sein.

Es bleibt hiernach noch unentschieden, in welcher Weise Phosphorchlorid auf die Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$  einwirkt, nur soviel steht fest, dass der Sauerstoff nicht durch Chlor ersetzt wird.