

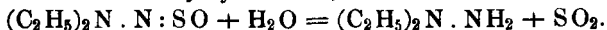
aber augenscheinlich noch verunreinigt war. Da wir nicht sicher waren, ob das Hydrazon unzersetzt destillirbar sei (bei den aromatischen Hydrazinen ist dies nicht der Fall) führten wir zunächst mit dem im Vacuum von jeder Spur Aether befreiten Rückstand eine Schwefelbestimmung aus.

Analyse: Ber. für Proc.: S 23.88; gef. Proc.: S 22.93.

Es lag also in der That ein nicht ganz reines Thionyl-diäthylhydrazon vor. Weitere Versuche ergaben, dass die Verbindung bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig war und etwas unter 20 mm Druck bei 73° siedete.

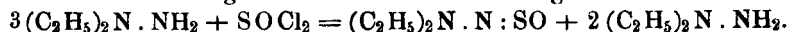
Analyse: Ber. für Proc.: S 23.88; gef. Proc.: S 23.79.

Das Thionyl-diäthylhydrazon, $(C_2H_5)_2N.N:SO$ bildet im reinem Zustand ein völlig farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, das in Wasser untersinkt und von diesem (im Gegensatz zu den aromatischen Thionylhydrazonen) allmählich zersetzt wird:



Auf Zusatz von Natronlauge tritt daher der Geruch des Hydrazins, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der des Schwefeldioxyds auf.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die aliphatischen Hydrazine ebenso wie die aromatischen leicht Thionylhydrazone bilden, dass diese aber schon vom Wasser (ähnlich wie die Thionylamine) zersetzt werden.

Rostock, im Januar 1893.

64. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

(Eingegangen am 11. Februar.)

[Achte Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Orcin.

Von Th. Zincke und A. v. d. Linde.

Die ersten Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Orcin rühren von Schenk¹⁾ und von Stenhouse²⁾ her, ersterer will durch Leiten von Chlor über Orcin einen bei 58.9° schmelzenden Körper gewonnen haben, während Stenhouse unter verschiedenen Bedingungen nur Spuren von krystallisirenden Chlorverbindungen erhielt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 54, 271.

²⁾ Ann. d. Chem. 68, 97.

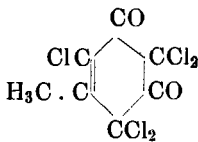
Später hat de Luynes¹⁾ chlorsaures Kali und Salzsäure angewendet, er glaubt Trichlororcin beobachtet zu haben, doch konnte Stenhouse²⁾ auf diese Weise nur Pentachlororcin, $C_6Cl_5(CH_3)O_2$, erhalten, aus welchem durch Reduction mit Jodwasserstoff Trichlororcin sich bildete.

Auch durch Einwirkung von Chlorhydrat gelang Stenhouse die Darstellung des Pentachlororcins, während bei Anwendung von Chlorkalk eine um HClO reichere Verbindung entstand, welche vorläufig als Unterchlorigsäure-Pentachlororcin bezeichnet wurde.

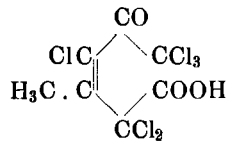
Die Constitution dieser Verbindungen hat Stenhouse nicht weiter berührt, erst Liebermann und Dittler³⁾ sowie Benedikt⁴⁾ haben sich mit der Pentachlorverbindung im Anschluss an die Erörterungen über die Constitution analoger Bromverbindungen beschäftigt, worauf schon in früheren Abhandlungen hingewiesen worden ist⁵⁾.

Nach den Untersuchungen, welche im hiesigen Institut über das Resorcín ausgeführt worden sind⁶⁾, kann die Constitution der beiden von Stenhouse dargestellten Verbindungen nicht zweifelhaft sein. Das Pentachlororcín muss dem Pentachlorresorcín entsprechen, während Unterchlorigsäure-Pentachlororcín verglichen werden kann mit dem aus Heptachlorresorcín durch Chlorkalk erhaltenen Spaltungsproduct, der Säure $C_6Cl_8H_2O_3$.

Der Bildung jenes Orcinderivats wird die der Pentachlorverbindung vorangegangen und dann Spaltung unter Aufnahme der Elemente von unterchloriger Säure eingetreten sein.



Pentachlororcín.



Unterchlorigsäure-Pentachlororcín.

In der That verläuft die Einwirkung von Chlor auf Orcín genau so wie auf Resorcín, es entsteht zunächst Trichlororcín, $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$, und dieses geht dann in bekannter Weise in das Pentachlorid über, dem die oben gegebene Formel zukommen muss, es ist 1, 3, 5-Diketomethyl-pentachlor-R-hexen. Durch Reductionsmittel verwandelt es sich wieder in Trichlororcín.

1) Ann. d. Chem. 130, 34.

2) Ann. d. Chem. 163, 174.

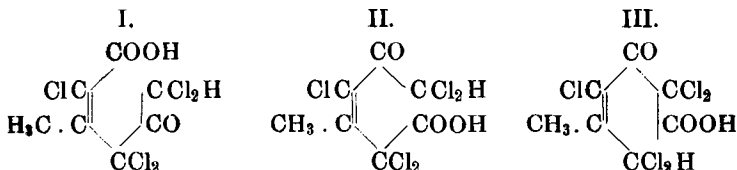
3) Ann. d. Chem. 169, 252.

4) Ann. d. Chem. 199, 127.

5) Zincke, diese Berichte 21, 1027; 23, 3766.

6) Diese Berichte 23, 3766; 24, 912; 25, 2219 und 2680.

Wie das Pentachlorresorcin durch essigsames Natron unter Aufnahme von Wasser gespalten wird, so auch das Pentachlorresorcin; auch hier sind drei Formeln für die entstehende Säure möglich:



Beim Resorcin wurde die dem Schema I entsprechende Formel adoptirt, weil die Säure ein *o*-Diketon lieferte, für welches die Formel $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CHCl}$ als die wahrscheinlichste erschien.

Die Spaltung des Hexachlorresorcins, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$, verläuft dagegen, wie Fuchs und Zincke¹⁾ dargethan haben, nach Schema II, und einen gleichen Verlauf der Reaction glauben wir auch hier annehmen zu sollen.

Bei der Säure aus Hexachlorresorcin ist der Beweis der Constitution leicht zu führen, beim Erhitzen mit Wasser verliert sie Kohlensäure und giebt ein Keton $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$, welches mit *o*-Phenylendiamin unter Abspaltung von Wasser und Salzsäure reagirt, also der Formel $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$ entsprechen muss.

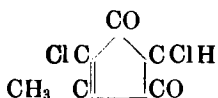
Die Säure aus Pentachlorresorcin verliert beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure und Salzsäure, es entsteht augenscheinlich ein Gemenge von Ketonen, aus welchem mit *o*-Phenylendiamin nichts Krystallisirbares zu erhalten war. Wir vermuthen, dass die Reaction hier ähnlich verläuft wie bei der Säure aus Pentachlorresorcin²⁾ (vergl. den exp. Theil).

Jedenfalls lässt sich ein Beweis für die Formel II mit Hilfe der Ketone vorläufig nicht erbringen. Wir haben schliesslich aber noch eine Reaction aufgefunden, welche entschieden zu Gunsten der Formel II spricht; wird die Säure in kohlenurem Natron gelöst, so tritt bald Zersetzung ein, es scheidet sich ein weisser flockiger Körper aus, welcher der Formel $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}$ entspricht, während die alkalische Lösung eine mit Aether ausziehbare Säure enthält. Man erhält dieselbe in Form eines Oels, das beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure in einen indifferenten Körper $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{H}_4\text{O}_2$ übergeht. Seinem ganzen Verhalten nach ist dieser ein Diketopentenderivat, schliesst sich an die von Zincke und v. Lohr³⁾ untersuchte Verbindung $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ an und muss durch die Formel:

¹⁾ Diese Berichte 25, 2692.

²⁾ Diese Berichte 23, 3781.

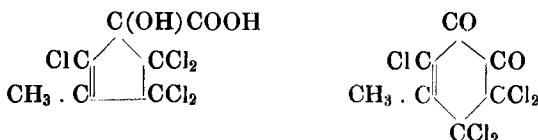
³⁾ Diese Berichte 25, 2219.



ausgedrückt werden. Eine solche Verbindung lässt sich ungewungen nur aus der Säure II herleiten, man wird sich den Vorgang in folgender Weise denken können: Beim Lösen der Säure in Soda geht CCl_2 in CO über, man erhält $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, dieses verliert Kohlensäure und Salzsäure, es entsteht $-\text{CClH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}-$, das ist obiges Pentaderivat.

Diese Umsetzung und der Verlauf der Spaltung des Hexachlororcins berechtigen gewiss dazu, für die Säure aus Pentachlororcins die Formel $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ anzunehmen. Hoffentlich gelingt es, sie noch durch weitere Beobachtungen zu stützen resp. zu beweisen, dann wird man aber auch der Säure aus Pentachlorresorcins eine analoge Formel geben müssen¹⁾.

Was den Körper $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}$ angeht, so ist derselbe vor Kurzem auf einem anderen Wege von Bergmann²⁾ erhalten worden, nämlich aus einer Methylpentachloroxy-R-pentencarbonsäure, die aus dem Methylpentachlor-o-diketo-R-hexen dargestellt worden war; sie ist isomer mit der Säure aus Pentachlororcins.



Wird diese Säure oder auch das Diketon selbst mit Soda zusammengebracht, so entsteht sofort die Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}$;

Bergmann hat ihr vorläufig die Formel $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{ClC} \quad \text{CCl} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{CCl} \end{array}$ gegeben

und ein derartiger Körper lässt sich auch aus unserer Säure ableiten, allerdings nicht ganz ungewungen. Die Zersetzung kann nach der Gleichung:

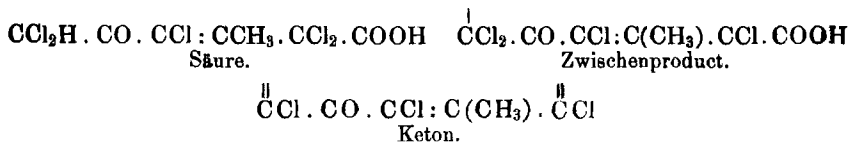


vor sich gehen, die Säure also zuerst Kohlensäure verlieren und dann unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure Ringschließung eintreten. Nun giebt aber die Säure beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons und dieses lässt sich nicht durch Alkali in die Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}$ überführen, was gegen den oben an-

¹⁾ Vergl. Zincke und Fuchs, diese Berichte 25, 2686.

²⁾ Inaug.-Dissert., Marburg 1892.

genommenen Verlauf der Reaction spricht. Diese könnte aber so erfolgen, dass zunächst 1 Mol. Salzsäure austritt und sich dann Kohlen- säure und ein zweites Mol. Salzsäure abspaltet.



Ob ein solcher Verlauf der Reaction angenommen werden darf, müssen wir dahingestellt sein lassen, recht wahrscheinlich erscheint er nicht, auch dürfte es immerhin noch fraglich sein, ob der Verbindung nicht ein höheres Moleculargewicht zukommt¹⁾. Versuche, Halogen zu addiren oder den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen, haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt, die Verbindung ist beständiger als sich erwarten lässt.

Im Gegensatz zu dem Verhalten des Pentachlorresorcins, welches leicht 2 At. Chlor addirt, nimmt das Pentachlororc in kein Chlor mehr auf, alle Versuche Chlor zu addiren, ergaben ein negatives Resultat.

Die bei der Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure auf Orcin entstehende, von Stenhouse als Unterchlorigsäure-Pentachlororc in bezeichnete Verbindung ist thatsächlich eine Säure, sie entspricht jedenfalls der oben gegebenen Formel.

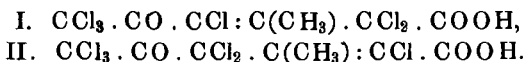
Die Bildung dieser Säure ist leicht verständlich, wie durch chlorsaures Kali und Salzsäure Pentachlororc in entsteht, so auch mit Hilfe von Chlorkalk und Salzsäure; der im Ueberschuss angewandte Chlorkalk bewirkt aber sofort eine Spaltung des Orcinderivats unter Aufnahme von ClOH und man erhält nur das Endproduct der Reaction, also die Säure.

Als wir Pentachlororc in in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk zusammenbrachten, schied sich das Kalksalz der erwähnten Säure ab, was wohl zur Genüge die Richtigkeit der obigen Erklärung beweist. Der Verlauf der Reaction ist also hier der gleiche wie bei dem Hexachlor- und Heptachlorresorc in $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ und $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_2$, welche durch Chlorkalk unter Aufnahme von ClOH ebenfalls in Säure übergehen.

Selbstverständlich kann auch bei dem Pentachlororc in die Spaltung an verschiedenen Stellen stattfinden, aber da die Säure mit

¹⁾ Eine derartige Vermuthung liegt sehr nahe, nachdem sich herausgestellt hat, dass die von Küster und Zincke dargestellten beiden Hexachloroxy-*R*-pentencarbonsäuren $\text{C}_6\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH}$ in Berührung mit Wasser Perchlorketoinden $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$, Kohlensäure und Wasser geben (Zincke und Günther, Ann. d. Chem. 212, 243.)

Alkali Chloroform abspaltet, so kommen doch nur 2 Formeln in Betracht:



Wie schon gesagt, geben wir der ersteren den Vorzug und interpretiren die Spaltung hier ebenso wie bei den Ketochloriden aus Resorcin.

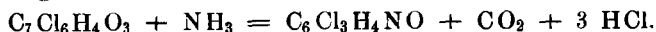
Die Säure zeigt in ihrem Verhalten auch grosse Aehnlichkeit mit der Säure aus Hexachlorresorcin, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$, die Spaltungsproducte besitzen aber, soweit wir sie bis jetzt kennen gelernt, keine sehr charakteristischen Eigenschaften. Bei der Einwirkung von Anilin auf die Säure wird Kohlensäure frei, das entstehende Anilid krystallisirt nicht, beim Erhitzen für sich oder mit Wasser spaltet sich Salzsäure und Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons. Nach den bei der Säure aus $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ gemachten Erfahrungen sollte ein *B*-Pentenderivat, $\text{C}_5\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{O}$, entstanden sein, das ist auch möglich, aber sicher nachweisen konnten wir dasselbe nicht (vergl. hierüber den exp. Theil).

Gegen Alkali verhält sich die Säure wie andere, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$ enthaltende Verbindungen, es tritt Chloroform auf, aber das zweite Zersetzungsproduct, welches eine Säure $\text{HOCO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ sein sollte, konnte nicht in reinem Zustande, auch nicht in Form von Salzen erhalten werden.

Es beruht dies vielleicht darauf, dass Nebenreactionen eintreten, es kann sein, dass $\text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ unter dem Einfluss von Alkali in $\text{CO} \cdot \text{COOH}$ übergeht; dafür sprechende Beobachtungen sind bei anderen Säuren gemacht worden.

Am interessantesten ist das Verhalten der aus Orcin mit Chloroform erhaltenen Säure gegen Ammoniak; Stenhouse¹⁾ erwähnt dasselbe schon und stellt für die eintretende Reaction die Gleichung: $\text{C}_7\text{Cl}_6\text{H}_4\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_5\text{NO} + \text{CHCl}_3 + \text{N} + 2 \text{H}_2\text{O}$ auf, die wenn richtig, verdoppelt werden müsste, da eine Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_5\text{NO}$ nicht existiren kann.

Die entstehende Verbindung besitzt aber die Formel: $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_4\text{NO}$ ²⁾, es wird kein Stickstoff frei, die Reaction verläuft vielmehr nach der Gleichung:



Das Auftreten von Kohlensäure und Salzsäure ist leicht zu constatiren, doch haben wir von einer quantitativen Bestimmung der letzteren abgesehen. Da sich Nebenreactionen kaum vermeiden lassen, so macht sich in der Regel ein schwacher Geruch nach Chloroform be-

¹⁾ Diese Berichte 6, 575.

²⁾ Eine Moleculargewichtsbestimmung ist noch nicht ausgeführt worden.

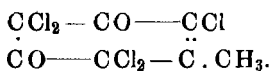
merkbar, wohl dadurch hervorgerufen, dass Ammoniak ähnlich dem Alkali eine Spaltung der Säure bewirkt.

In welcher Weise sich aber die Einwirkung des Ammoniaks vollzieht und welche Constitutionsformel der Verbindung $C_6Cl_3H_4NO$ zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Die schwach sauren Eigenschaften sprechen für das Vorhandensein von OH oder NH und damit gegen das Vorliegen eines Pyridinderivats, an welches man sonst in erster Linie denken könnte¹⁾.

Experimenteller Theil.

1.3.5-Diketomethylpentachlor-R-hexen,

(Pentachlororcin),



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie beim Pentachlorresorcin angegeben²⁾, das im Orcin enthaltene Krystallwasser stört die Reaction nicht, es scheidet sich während der Operation auf der Oberfläche der Chloroformlösung ab und wird abgehoben. Wie beim Resorcin sättigt man schliesslich mit Chlor und lässt die gelb gewordene Lösung einige Zeit stehen, ein Theil des entstandenen Ketochlorids krystallisirt in grossen wasserhellen Prismen aus, er ist genügend rein. Den Rest gewinnt man durch Abdestilliren des Chloroforms und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Benzin. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der berechneten.

An Stelle von Chloroform kann man auch Eisessig anwenden, welcher das Orcin leicht löst, die Einwirkung geht rasch vor sich, die Lösung wird grün und scheidet Trichlororcin ab, welches später wieder in Lösung geht. Die chlorhaltige, eine gelbe Farbe zeigende Lösung, bleibt einen Tag stehen, wobei viel Pentachlorid auskrystallisirt, durch Abdestilliren des Eisessigs im luftverdünnten Raum und Umkrystallisiren des ausgepressten Rückstandes gewinnt man den Rest.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Pentachlororcin stimmt in allen Eigenschaften mit den von Stenhouse durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltenen überein³⁾. Es bildet grosse wasserhelle Prismen, welche bei 120.5° schmelzen,

¹⁾ Nach vorläufigen Versuchen geben die aus Penta- und Hexachlorresorcin entstehenden Ketosäuren mit Ammoniak die gleiche Reaction. Die nähere Untersuchung dieser verschiedenen Derivate ist bereits in Angriff genommen.

²⁾ Diese Berichte 23, 3777.

³⁾ Wir haben auch diese Methode versucht, sie giebt bei Anwendung kleiner Quantitäten ganz gute Ausbeute, ist aber in der Ausführung viel un-
bequemer.

beim Liegen an der Luft nimmt es kein Wasser auf. In Chloroform, warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht auf, nicht ganz so leicht löslich ist es in Aether, viel weniger in kaltem Bensein.

Analyse: Ber. für $C_7Cl_5H_3O_2$ Proc.: C 28.35, H 1.01, Cl 59.97; gefunden Proc.: C 28.45, H 1.16, Cl 59.59.

Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt sich das Pentachlororcine unter Bildung einer öligen Verbindung, in feinerzerriebenem Zustande wird es vom Wasser langsam und ohne dass Lösung eintritt in die unten beschriebene Säure übergeführt, wie es scheint, bildet sich hier zunächst ein Hydrat. Essigsäures Natron führt dieselbe Spaltung rasch hierbei. Auch beim Erhitzen mit Wasser bildet sich die Säure, wird aber sofort unter Abgabe von Kohlensäure und Salzsäure zersetzt, es bildet sich ein Gemenge von Ketonen. Reductionsmittel führen das Pentachlorid glatt in Trichlororcine über.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Das Pentachlororcine wird von fünffach Chlorphosphor erst über 200° angegriffen, man erhält aber nicht Pentachlortoluol, $C_6Cl_5CH_3$, sondern ein Gemenge von Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 mit Heptachlortoluol, $C_6Cl_5CHCl_2$, das bei der Reaction frei werdende Chlor hat substituierend und spaltend gewirkt; Chlormethyl entsteht aber nicht. Auf 1 Mol. des Orcinderivats wendet man 2 Mol. Phosphorchlorid an und erhitzt 12—16 Std. auf 230° , die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Aether von den flüssigen Substanzen befreit und dann mit warmem Alkohol ausgezogen, welcher die Toluolverbindung löst.

Das Heptachlortoluol krystallisirt in schönen weissen Blättern, welche bei 119.5° schmelzen; es ist jedenfalls identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg dargestellten Derivat, obwohl diese den Schmelzpunkt 109° angeben ¹⁾.

Analyse: Ber. für C_7Cl_7H Proc.: C 25.21, H 0.30, Cl 74.49; gef. Proc.: C 24.83, H 0.48, Cl 74.63.

Das Hexachlorbenzol wurde aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, es bildete lange wasserhelle Nadeln von 226 bis 227° Schmp.

Trichlororcine, $C_6Cl_3(OH)_2CH_3$.

Man leitet in eine kalt gehaltene Lösung von Orcine in 10 Th. Eisessig so lange Chlor ein, bis eine reichliche Menge von Krystallen sich abgeschieden hat und die anfangs dunkle Flüssigkeit anfängt gelb zu werden. Nach mehrstündigem Stehen wird die Krystallmasse abgeseugt, die Mutterlauge zur Reduction von entstandenem Pentachlororcine mit Zinnchlorid erhitzt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, beim Erkalten krystallisirt das Trichlororcine aus.

¹⁾ Ann. d. Chem. 150, :106.

Stenhouse hat die Verbindung durch Reduction von Pentachlororcin mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor erhalten, weit bequemer ist die Anwendung von Zinnchlorür.

Das Trichlororcine krystallisirt aus heissem Wasser oder heisser verdünnter Essigsäure in feinen, weissen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, wahrscheinlich $2\frac{1}{2}$ Mol. Verschiedene lufttrockene Proben verloren im Wasserstoffstrom bei 95° 14.76 bis 15.06 pCt., während sich für 2 Mol. 13.67, für $2\frac{1}{2}$ Mol. 16.52 pCt. berechnen. Die trockene Substanz krystallisirt aus heissem Benzol in schönen klaren würfelartigen Krystallen, welche Benzol enthalten; bei 100° getrocknet, schmelzen sie bei 127° .

Analyse: Ber. für $C_7Cl_3H_3(OH)_2$ Proc.: Cl 46.78; gef. Proc.: Cl 46.81.

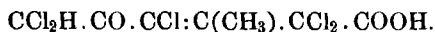
Krystallisirt man aus Eisessig um, so enthalten die Krystalle Essigsäure.

Stenhouse erwähnt nur die wasserfreie Verbindung, er beobachtet den Schmelzpunkt bei 123° .

Acetylverbindung. Krystallisirt aus heissem Benzin in schönen weissen Nadeln. Schmp. $130-131^{\circ}$, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3H_3(OC_2H_3O)_2$ Proc.: Cl 34.15; gef. Proc.: Cl 33.62.

Dichloracetyl-trichlormethylcrotonsäure,



Die Ueberführung des Pentachlororcins in die Säure erfordert einige Vorsicht, da sich die Säure leicht zersetzt; bei Anwendung von Wasser erfolgt die Spaltung nur langsam, rascher wirkt eine Lösung von Natriumacetat, man erhält aber hier viel Nebenproducte, deren Bildung indessen durch Zusatz von Essigsäure verhindert werden kann.

Das Pentachlororcine wird in der dreifachen Menge warmen Eisessigs gelöst und diese Lösung in eine kalte Lösung von Natriumacetat eingetragen (auf 1 Th. Pentachlororcine 20 Th. einer 10 proc. Lösung. Die Spaltung erfolgt rasch, die trübe Lösung klärt sich und wird gelb. Auf Zusatz von conc. Salzsäure scheidet sich die Säure als bald erstarrendes Oel ab, nach 12 Stunden wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 70 pCt. der berechneten, ein Theil des Pentachlororcins entzieht sich der Spaltung und kann durch Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether zurückgewonnen werden.

Die Säure $C_7Cl_5H_3O_3$ krystallisirt in grossen, wasserhellen Prismen, welche bei 115° schmelzen; in Aether, Alkohol, Chloroform ist sie leicht, in Benzol und namentlich in Benzin weniger löslich.

Analyse: Ber. für $C_7Cl_5H_3O_3$ Proc.: C 26.72, H 1.59, Cl 56.41; gef. Proc.: C 26.34, H 1.83, Cl 56.23.

Die Säure zersetzt sich in Berührung mit Basen sehr leicht, Salze konnten nicht dargestellt werden. Die Einwirkung von Soda und von Ammoniak ist genauer verfolgt (vergl. unten); auch beim Erhitzen mit Wasser tritt rasch Zersetzung ein unter Bildung von Ketonen.

Methylester. Wird am besten mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellt. Krystallisirt aus Benzin in farblosen dicken Nadeln oder Prismen. Schmp. 113°.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_5H_7O_3$ Proc.: C 29.24, H 2.14, Cl 54.00; gef. Proc.: C 28.95, H 2.08, Cl 53.99.

Amid. $CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.CONH_2$ bildet sich, wenn das Pentachlororcin in 10 Th. Benzol gelöst unter guter Kühlung mit trockenem Ammoniak behandelt wird; es scheidet sich als dicker Brei ab, der nach dem Trocknen und Waschen mit Wasser aus 50 proc. Essigsäure umkrystallisirt wird.

Weisse, filzige Nadeln, bei 175° schmelzend, in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in heissem Benzin, Benzol und Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_7Cl_5H_6NO_2$ Proc.: C 26.90, H 1.61, Cl 56.57, N 4.48; gef. Proc.: C 27.12, H 1.94, Cl 56.20, N 4.66.

Das Amid zeigt, wie die analoge Verbindung aus Pentachlorresorcin schwach saure Eigenschaften, es löst sich ohne Veränderung in kohlenurem Natron; in die zugrunde liegende Säure konnte es bis jetzt nicht überführt werden.

Zersetzung der Säure mit Wasser. Bildung eines Ketons. Die Säure zeigt beim Kochen mit Wasser dieselben Erscheinungen, wie die Säure aus Pentachlorresorcin; unter Freiwerden von Kohlensäure tritt bald Trübung ein und mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes, stark riechendes Oel über. Die rückständige Flüssigkeit enthält viel Salzsäure.

Wie bei dem Pentachlorresorcin so kann auch hier direct vom Pentachlororcin ausgegangen werden, man löst in 5 Th. Eisessig, setzt 50 Th. Wasser zu, erhitzt im Wasserbade, bis milchige Trübung eintritt und destillirt dann mit Wasserdampf. Das Oel wird mit Aether aufgenommen, sorgfältig getrocknet und im luftverdünnten Raum destillirt; es kocht unter 23 mm Druck bei 150—160°. Die Analyse ergab 28.79 C, 2.02 H und 58.01 Cl.

Hiernach zu urtheilen, scheint ein Gemenge der Ketone $C_6Cl_5H_5O$ und $C_6Cl_3H_5O_2$ vorzuliegen, ganz ähnlich wie bei dem Pentachlorresorcin, wo neben dem charakteristischen Keton $C_5Cl_5H_3O_2$ sich ein Keton $C_5Cl_5H_3O$ gebildet hatte, aber nicht in reinem Zustande abgeschieden werden konnte.

Die oben angegebenen Zahlen sprechen annähernd für ein Gemenge aus gleichen Theilen der beiden Ketone, ein solches verlangt: 29.64 C, 2.06 H, 58.38 Cl.

In den Eigenschaften stimmt die erhaltene Substanz gut mit dem rohen Keton aus Pentachlorresorcin überein, aber während dort das Diketon leicht abgeschieden werden konnte, liess sich hier nichts Charakteristisches erhalten, auch nicht mit *o*-Phenylendiamin.

Für die Beurtheilung der Constitution der Säure sind diese Beobachtungen ohne Belang, sie sprechen jedenfalls nicht gegen die angenommene Formel. Mit der früheren Ansicht über die Säure aus Pentachlorresorcin kommen wir allerdings in Widerspruch, es erscheint aber jetzt fraglich, ob dieselbe aufrecht erhalten werden kann, wahrscheinlich stimmt die Säure in ihrer Structur mit den beiden aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren überein¹⁾.

Einwirkung von kohlensaurem Natron auf die Säure $C_7Cl_5H_3O_3$.

Wie bereits in der Einleitung angegeben, entstehen durch Einwirkung von Soda auf die Säure $C_7Cl_5H_3O_3$ zwei Verbindungen, eine indifferente durch $C_6Cl_3H_3O$ ausdrückbare und eine saure, welche sich leicht unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure zersetzt und ein *R*-Pentenderivat giebt.

Man arbeitet am besten in kleinen Quantitäten und vermeidet Erwärmung; je 5 g der Säure werden mit etwas Wasser übergossen, Eis hinzugefügt und nun nach und nach unter gutem Umrühren soviel Sodalösung zugefügt, bis die anfangs rasch wieder verschwindende alkalische Reaction stehen bleibt; man braucht etwas mehr als 3 Aeq. Soda. Die ausgeschiedenen Flocken werden abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig gereinigt; die Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, filtrirt harzige Substanzen ab, schüttelt wiederholt mit Aether aus und lässt den Aether verdunsten.

Zur Ueberführung in das Pentenderivat wird die so erhaltene ölige Säure im Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure aufhört, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und das Uebergegangene aus Benzin umkrystallisirt.

Das Methyldichlor-*m*-diketo-*R*-penten, $C_5Cl_2H(CH_3)O_2$, dessen Constitutionsformel in der Einleitung gegeben ist, bildet weisse glänzende Blättchen oder dünne Tafeln; es schmilzt bei 80°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_2H_4O_2$ Proc.: C 40.24, H 2.24, Cl 39.63; gefunden Proc.: C 40.14, H 2.27, Cl 39.17.

Eine nähere Untersuchung dieses Ketons ist unterblieben, da es inzwischen gelungen ist, noch weitere derartige Derivate darzustellen, über welche im Zusammenhange berichtet werden soll.

Die indifferente Verbindung bildet kleine farblose Prismen von 182 — 183° Schmelzpunkt, sie hat die Zusammensetzung $C_6Cl_3H_3O$.

¹⁾ Zinke & Fuchs, diese Berichte 25, 2686.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3H_3O$ Proc.: C 36.47, H 1.52, Cl 53.89; gefunden Proc.: C 36.08, H 1.53, Cl 53.78.

Wie bereits angegeben, ist sie identisch mit einer von Bergmann aus dem *o*-Diketochlorid, $C_6H_5(CH_2)O_2$, erhaltenen Verbindung, die Constitution hat noch ermittelt werden können, auch die Moleculargrösse ist noch unsicher.¹⁾

Trichloracetyl-trichlormethylcrotonsäure,
 $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot COOH$.

Diese Säure entsteht aus Pentachlororcine durch Einwirkung von Chlorkalk, also analog wie die Säure $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COOH$ aus Heptachlorresorcin²⁾; sie bildet sich auch, wenn Orcin in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk zusammengebracht wird. Diese von Stenhouse gegebene Vorschrift haben wir anfangs befolgt; auf 3 g Orcin kamen 10 g conc. Salzsäure und 160–180 g Chlorkalklösung (3.5–3.6 pCt. HClO enthaltend) in Anwendung. Man löst das Orcin in der Salzsäure in der Wärme auf, lässt etwas erkalten und giesst nun langsam und unter gutem Umrühren in die Chlorkalklösung, bei jedem Zusatz tritt Purpurfärbung ein, welche aber rasch verschwindet, meist macht sich auch ein Geruch nach Chloroform bemerkbar. Gegen Ende der Oxydation scheidet sich das Kalksalz der Säure ab, man lässt noch einige Zeit stehen und zersetzt dann mit überschüssiger Salzsäure. Die ausgeschiedene krystallinische Säure wird nach dem Trocknen an der Luft aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Die Ausbeute liess stets zu wünschen übrig, wie erhielten etwa ebenso viel rohe Säure als Orcin angewendet wurde.

Viel besser sind die Resultate, wenn an Stelle der Salzsäure Eisessig angewendet³⁾, sonst aber nichts an den Verhältnissen und dem Verfahren geändert wird. Man erhält etwa 90 pCt. der berechneten Ausbeute an Rohproduct.

Die Säure $C_7Cl_6H_4O_3$ krystallisirt aus Benzol in farblosen, durchsichtigen, oft eine ansehnliche Grösse erreichenden prismatischen Krystallen von 140,5^o Schmp. Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform lösen die Säure leicht.

¹⁾ Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn Ammoniak auf die Säure $C_7Cl_5H_3O_3$ einwirkt; wir hofften dabei ein stickstoffhaltiges Derivat $C_6H_5Cl_2NO$ zu erhalten, entsprechend dem aus der Säure $C_6Cl_5H_2O_3$ dargestellten (siehe unten), haben aber bis jetzt nur kleine Quantitäten einer solchen Verbindung in unreinem Zustand abscheiden können, das Ammoniak wirkt hier im Wesentlichen wie kohlenensaures Natron.

²⁾ Diese Berichte 24, 912.

³⁾ Stenhouse hat auch Eisessig benutzt, giebt aber an, dabei eine Säure $C_6H_4Cl_4O_3$ von 130^o Schmp. erhalten zu haben (Diese Berichte 6, 575).

Analyse: Ber. für $C_7Cl_6H_4O_3$ Proc.: C 24.08, H 1.15, Cl 61.00; gef. Proc.: C 23.64, H 1.04, Cl 60.61.

Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure, beim Kochen mit Wasser findet eine ähnliche Zersetzung statt. In essigsaurer Lösung mit Anilin zusammengebracht, findet Bildung des Anilinsalzes statt, wird jetzt erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab unter Bildung eines braunen dickflüssigen Anilids; leichter erfolgt die Abspaltung von Kohlensäure, wenn Anilin allein angewendet wird. Ammoniak führt die Säure sofort in die unten beschriebene Verbindung $C_6Cl_3H_4NO$ über.

Methylester. Mit Hilfe von Salzsäure dargestellt und aus heisser verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Weisse Krystallnadeln, bei 93.5° schmelzend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_6H_6O_3$ Proc.: C 26.46, H 1.66; gef. Proc.: C 26.13, H 1.62.

Verhalten gegen Wasser. Eine glatte Zersetzung findet augenscheinlich nicht statt, destillirt man die Säure mit Wasserdämpfen, so geht ein gelbliches, intensiv riechendes Oel über, welches nach dem Trocknen und Destilliren im luftverdünnten Raum bei der Analyse 26.75 C, 1.53 H und 66.33 Cl ergab, also der Formel: $C_5Cl_5(CH_3)O$ entspricht (ber.: 26.83 C, 1.11 H, 66.08 Cl). Das erhaltene Oel ist aber sicher kein einheitliches Product, es enthält wahrscheinlich von dem durch obige Formel ausgedrückten Keton (Pentachlormethylketo-*R*-penten), daneben aber auch andere Producte. Mit Alkali spaltet sich deutlich Chloroform ab, was auf eine Verbindung mit $CCl_3.CO$ hindeutet; vielleicht ist auch hier ein Diketon neben dem Keton $C_5Cl_6H(CH_3)O$ entstanden, letzteres muss Chloroform abspalten können.

Einwirkung von Alkali. Beim Zusammenbringen mit überschüssigem Alkali tritt sofort Zersetzung der Säure ein, es spaltet sich Chloroform ab und es entsteht eine in Wasser lösliche, durch Aether der angesäuerten Flüssigkeit entziehbare Säure. Die Reindarstellung derselben ist, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, nicht gelungen und so können wir nicht sagen, ob hier wirklich die erwartete zweibasische Säure vorliegt oder ob diese durch Alkali weiter zersetzt ist. Löst man die Säure $C_7Cl_6H_4O_3$ in überschüssiger Soda, so scheidet sich nur sehr wenig, unter Umständen gar kein Chloroform ab, die Säure wird aber doch zersetzt, wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie die oben beschriebene Säure $C_7Cl_5H_5O_3$.

Einwirkung von Ammoniak auf die Säure $C_7Cl_6H_4O_3$.

Verbindung $C_5Cl_3(CH_3)NHO$.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die Säure geht ausserordentlich leicht vor sich, löst man die Säure in essigsauerm Natron und fügt verdünntes Ammoniak zu, so bewirkt schon der erste Tropfen

eine Abscheidung der stickstoffhaltigen Verbindung; versucht man die Säure mit Ammoniak zu neutralisiren, so beobachtet man Abscheidung noch ehe alle Säure gesättigt ist.

Zur Darstellung grösserer Mengen vertheilt man die Säure in Wasser, kühlt gut ab und setzt in kleinen Quantitäten verdünntes Ammoniak zu bis dasselbe vorwaltet, dann wird mit Essigsäure angesäuert, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der berechneten, ein Theil der Säure zersetzt sich unter Abspaltung von Chloroform.

Die Verbindung $C_5Cl_3(CH_3)NHO$ krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche bei 187.5^0 schmelzen; in warmem Alkohol, in Eisessig und Benzol ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3H_4NO$ Proc.: C 33.90, H 1.89, Cl 50.07, N 6.61; gef. Proc.: C 34.19, H 2.02, Cl 50.09, N 6.69.

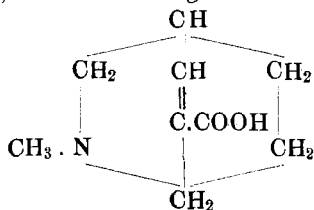
Basische Eigenschaften besitzt das Ammoniakderivat nicht, wohl aber schwach saure, es giebt ein in schönen glänzenden Blättchen krystallisirendes Natriumsalz, welches durch viel Wasser zersetzt wird.

65. Alfred Einhorn und Yoshisumi Tahara: Ueber die Constitution des Anhydroecgonins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Vor einiger Zeit hat Merling¹⁾ in einer bedeutsamen Arbeit die Constitution des Tropicins aufgeklärt und auch zugleich für das Anhydroecgonin, von dem der Eine von uns schon früher den Nachweis erbracht hatte, dass es eine Carbonsäure des Tropicins ist, eine neue Formel aufgestellt, nämlich die folgende:



Demnach wird das Anhydroecgonin von Merling aufgefasst als ein Tropicin, in welchem eines der beiden Brückenkohlenstoffatome mit der Carboxylgruppe verbunden ist. Als wir unsere Versuche, welche

¹⁾ Diese Berichte 24, 3108.