

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

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

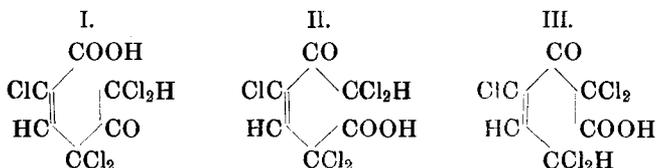
(Eingegangen am 25. Februar.)

Neunte Mittheilung.

Ueber die aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins entstehenden Säuren. Oxydation derselben mit Chlorkalk.

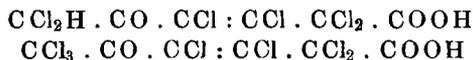
Von Th. Zincke und O. Fuchs.

Nach den Versuchen von Zincke und Rabinowitsch<sup>1)</sup> geht das Pentachlorresorcins  $C_6Cl_5HO_2$  durch Aufnahme von Wasser in eine Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  über, für welche drei Formeln in Betracht kommen, wenn die Spaltung zwischen CO und  $CCl_2$  stattfindet:



Die Genannten haben sich für die erste Formel entschieden, weil die Säure beim Kochen mit Wasser ein Orthodiketon liefert, dessen Verhalten für die Formel:  $CHCl : CH . CO . CO . CHCl_2$  spricht.

Nach den Erfahrungen aber, welche wir inzwischen bei der Untersuchung des Hexachlorresorcins  $C_6Cl_6O_2$  aus *s*-Dioxybenzoesäure gemacht haben<sup>2)</sup>, erscheint es zweifelhaft, ob die Spaltung des Pentachlorderivats thatsächlich so verläuft wie früher angenommen wurde. Aus dem Hexachlorresorcins erhielten wir mit Natriumacetat und mit Chlorkalk je eine Säure, für welche man, wie ausführlich begründet worden ist<sup>3)</sup>, die Formeln:



annehmen muss.

Es ist nun wenig wahrscheinlich, dass das Pentachlorderivat sich anders verhält, wie das Hexachlorderivat, die Spaltung wird bei ersterem zwischen denselben CO- und  $CCl_2$ -Gruppen stattfinden, wie bei letzterem, also dem Schema II entsprechend.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, haben wir die Untersuchung des Pentachlorresorcins  $C_6Cl_5HO_2$  resp. der aus diesem ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3766.

<sup>2)</sup> Der Kürze wegen gebrauchen wir die Bezeichnungen Penta- und Hexachlorresorcins.

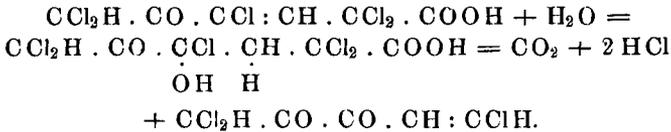
<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2680.

stehenden Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  wieder aufgenommen und sind dabei zu dem Schluss gekommen, dass jener Säure nicht die früher gegebene Formel zukommt, sondern dass sie durch



ausgedrückt werden muss, dass die Spaltung der Hauptsache nach also in derselben Weise verläuft wie bei dem chlorreicheren Ketochlorid, kleinere Mengen können sich hier wie dort in anderer Weise zersetzt haben, nachweisen konnten wir es nicht.

Wie schon erwähnt, wurde die obige Formel seiner Zeit nicht adoptirt, weil die Säure mit Wasser ein *o*-Diketon liefert, dessen Verhalten zu Gunsten der Formel:  $CCl_2H \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CHCl$  spricht. Diese Formel lässt sich aber ganz gut, was früher übersehen wurde, mit der neuen Auffassung der Säure in Einklang bringen. Der Uebergang in das Diketon wird so zu Stande kommen, dass sich Wasser addirt und  $CO_2$  und 2 HCl austreten.



Die aus dem Hexachlorresorcin durch Aufnahme von Wasser entstehende Säure, welche  $CCl : CCl$  enthält, liefert beim Kochen mit Wasser kein *o*-Diketon, sondern spaltet nur  $CO_2$  ab<sup>1)</sup>; der Grund für dieses abweichende Verhalten liegt vielleicht darin, dass der Atomcomplex  $CCl : CCl$  Wasser nicht zu addiren vermag.

Uebrigens geht auch die Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  niemals glatt in das *o*-Diketon über, ein Theil verliert augenscheinlich nur  $CO_2$  und giebt ein Keton  $C_5Cl_5H_3O$ , das in seiner Constitution wohl dem Keton  $C_5Cl_6H_2O$  aus Hexachlorresorcin entsprechen dürfte; leider konnte es nicht frei von dem *o*-Diketon erhalten werden<sup>2)</sup>.

Nach den bei der Untersuchung des Hexachlorresorcins gemachten Erfahrungen haben wir jetzt versucht, jenes Keton  $C_5Cl_5H_3O$  durch Erhitzen der Säure darzustellen, aber ohne Erfolg, da die Zersetzung keine glatte ist; neben  $CO_2$  tritt Salzsäure auf, auch bilden sich theerige Producte.

Des Weiteren haben wir die Einwirkung von Chlorkalk untersucht, da bei dem Hexachlorderivat in essigsaurer Lösung auf diese Weise eine glatte Spaltung erzielt wurde; unter Aufnahme von HClO entsteht die Säure:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CCl_2 \cdot COOH$ .

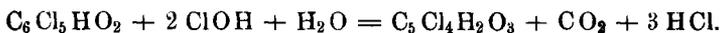
Ganz dieselbe Reaction tritt ein, wenn das Pentachlorresorcin bei Gegenwart von Eisessig mit Chlorkalk zusammengebracht wird,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2692.

) Diese Berichte 23, 3784.

man erhält eine Säure:  $C_6Cl_6H_2O_3$ , welcher, wie gleich gezeigt werden soll, die Constitution  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot CCl_2 \cdot COOH$  zukommt.

Lässt man aber die Essigsäure fort, reagirt der Chlorkalk direct auf Pentachlorresorcin, so findet stürmische Entwicklung von  $CO_2$  statt und man erhält eine Säure:  $C_5Cl_4H_2O_3$

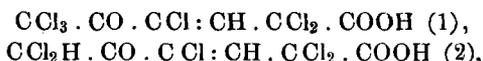


Ganz dieselbe Säure entsteht aber auch, wenn die soeben erwähnte Säure  $C_6Cl_6H_2O_3$  oder die durch Aufnahme von Wasser aus Pentachlorresorcin entstehende von Zincke und Rabinowitsch beschriebene Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  mit Chlorkalk behandelt wird.

Diese Umwandlungen sind wichtig, sie ermöglichen, da sich die Constitution der Säure  $C_5Cl_4H_2O_3$  hat ermitteln lassen, die Feststellung der Structur jener beiden Säuren.

Die Säure  $C_5Cl_4H_2O_3$  entspricht der Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot COOH$ , sie giebt mit Alkali in glatter Reaction Chloroform und Monochlormaleinsäure:  $HOOC \cdot CCl : CH \cdot COOH$ , deren Identität mit der schon bekannten, durch sorgfältigen Vergleich festgestellt wurde.

Für die aus Pentachlorresorcin entstehenden Säuren  $C_6Cl_6H_2O_3$  und  $C_6Cl_5H_3O_3$  können demnach nur die Formeln:



in Betracht kommen, die für die letztere Säure früher angenommene Formel (vergl. oben I) muss jetzt fallen gelassen werden.

Der Uebergang der Säure  $C_6Cl_6H_2O_3$  in die Säure  $C_5Cl_4H_2O_3$  ist leicht verständlich, es handelt sich hier nur um einen Oxydationsvorgang, die Gruppe  $CCl_2 \cdot COOH$  geht, indem  $CO_2$  und  $2HCl$  frei werden, in  $COOH$  über, sie verhält sich wie  $CO \cdot COOH^1$ ).

Weniger einfach ist die Reaction bei der Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  (Formel 2), ausser der Abspaltung von  $2HCl$  und  $CO_2$ , also ausser dem Uebergang von  $CCl_2 \cdot COOH$  in  $COOH$  findet noch Ersatz von 1 Atom Wasserstoff durch Chlor statt. Von einer directen Substitution unter dem Einfluss von Chlorkalk kann wohl keine Rede sein, man wird hier, wie in ähnlichen Fällen z. B. bei der Dichloracetophenon-carbonsäure<sup>2)</sup> annehmen müssen, dass der Complex,  $CCl_2H \cdot CO$ , Chlorkalk gegenüber sich wie  $CCl_2 : C \cdot OH$  verhält, durch Addition von  $ClOH$  entsteht dann  $CCl_3 \cdot C(OH)_2$  und dieses geht durch Verlust

<sup>1)</sup> Vielleicht werden alle  $\alpha$ -Ketonsäuren durch Chlorkalk so oxydirt, dass eine Carbonsäure und Kohlensäure entsteht. Brenztraubensäure unterliegt der Oxydation sehr leicht, ebenso Benzoylcarbonsäure, die entstandene Benzoëssäure scheidet sich beim Ansäuern mit Salzsäure ab.

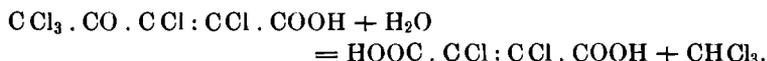
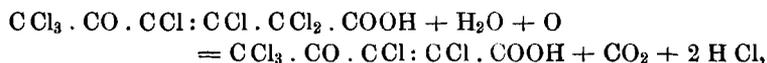
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2399. Ann. d. Chem. 268, 297.

von Wasser in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  über, als erstes Product der Chlorkalkeinwirkung muss die Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  entstehen. Das ist auch der Fall, die Oxydation beginnt nicht sofort, bei einiger Vorsicht kann man eine ziemlich glatte Ueberführung der Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_3\text{O}_3$  (Formel 2) in die obige Säure erreichen<sup>1)</sup>.

Diese Beobachtungen haben uns veranlasst, auch die beiden aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren:

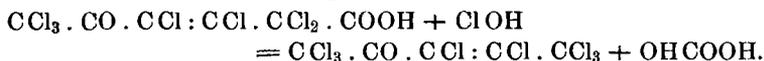


der Einwirkung von Chlorkalk zu unterwerfen. Das Verhalten derselben stimmt aber nicht ganz mit dem der oben besprochenen Säuren überein. Die erstere kann allerdings leicht in die zweite übergeführt werden,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}$  geht auch hier in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  über, aber die zweite Säure ist sehr beständig gegen Chlorkalk, was eigentlich zu erwarten war, da sie ja mit Hülfe von Chlorkalk dargestellt wird. Bei Anwendung von concentrirter Lösung scheidet sie sich zudem in Form des schwerlöslichen Kalksalzes aus, so dass man mit verdünnter Chlorkalklösung arbeiten muss. Dann findet Einwirkung statt, welche je nach den Bedingungen verschieden verläuft. Arbeitet man ohne Zusatz von Essigsäure, so geht die Reaction über das Oxydationsproduct, die Säure  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{HO}_3$ , hinaus, man erhält durch Spaltung derselben Dichlormaleinsäure



<sup>1)</sup> In derselben Weise wird man auch die Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton zu erklären haben (Darstellung von Chloroform). Von einer directen Chlorirung kann meiner Meinung nach keine Rede sein, das Aceton verhält sich hier wie eine ungesättigte Verbindung:  $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , addirt  $\text{ClOH}$  und spaltet dann Wasser ab, es entsteht so Monochloraceton,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{CHCl} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , welches von Neuem  $\text{ClOH}$  aufnimmt. Das Endproduct  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zerfällt dann durch den Kalk in  $\text{CCl}_3\text{H}$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , es kann aber auch sein, dass die Reaction theilweise bis zur Bildung von  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$  fortschreitet. Derselbe Vorgang wird sich bei der Bildung von Chloroform aus Aethylalkohol abspielen, zunächst entsteht Aldehyd, welcher als  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{OH}$  in Reaction tritt und in der geschilderten Weise schliesslich in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COH}$  übergeht, letzteres spaltet sich dann. Auch die Bildung von Zimmtsäure aus Benzylidenaceton wird in gleicher Weise verlaufen, bei Anwendung von Natronlauge und Brom wird sich das Zwischenproduct,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$  durch Addition von  $\text{BrOH}$  und Abspaltung von Wasser bilden.

Löst man dagegen die Säure in Eisessig, so scheidet sich auf Zusatz von viel verdünnter Chlorkalklösung bald ein stark lichtbrechendes Oel ab, Chloroform entsteht fast gar nicht, ebensowenig Dichlormaleinsäure, wohl aber Kohlensäure. Das Oel hat die Zusammensetzung  $C_5Cl_8O$ , es ist identisch mit der von Zincke und v. Lohr aus dem Tetrachlordiketo-*B*-penten,  $C_5Cl_4O_2$  erhaltenen Verbindung, welcher man die Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CCl_3$  beilegen könnte, wenn sie nicht so beständig wäre<sup>1)</sup>. Der Chlorkalk hat also in der Weise eingewirkt, dass die Elemente von ClOH aufgenommen und Kohlensäure, OHCOOH ausgetreten ist:

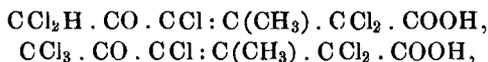


Eine ganz ähnliche Reaction haben Zincke und Kegel<sup>2)</sup> bei der Untersuchung des Hexachlortriketons aus Phloroglucin beobachtet.

In derselben Weise wie die Perchlorsäure reagirt auch das Hexachlorresorcin, was leicht verständlich, da es von Chlorkalk sofort in jene Säure übergeführt wird.

Auch die beiden aus dem Pentachlororcin entstehenden, vor Kurzem von Zincke und v. d. Linde<sup>3)</sup> beschriebenen Säuren haben wir auf ihr Verhalten gegen Chlorkalk untersucht, um sichere Beweise für ihre Constitution zu gewinnen.

Wesentlich im Hinblick auf die beim Hexachlorresorcin gemachten Beobachtungen sind diesen beiden Säuren die Formeln



beigelegt worden, welche auch im Einklang mit den weiter beobachteten Thatsachen stehen. Erstere Säure geht leicht durch Chlorkalk in die letztere über, die Oxydation erfolgt aber nur sehr langsam, da das Kalksalz der Säure schwer löslich ist; wird es aber angegriffen, so findet Bildung einer Säure von der Formel:  $C_6Cl_4H_4O_3$  statt<sup>4)</sup>. Diese giebt mit Alkali in glatter Reaction Chloroform und Chloreitraconsäure:  $HOOC \cdot CCl : C(CH_3) \cdot COOH$ , woraus folgt, dass ihr die Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot COOH$  zukommt. Demnach haben die Säuren aus Pentachlororcin die ihnen beigelegte Constitution.

Bei einigen der Säuren, welche  $CCl_2 \cdot COOH$  enthalten, geht, wie man sieht, die Ueberführung in die um 1 Atom Kohlenstoff ärmere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2234.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 231.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 311.

<sup>4)</sup> Ob es möglich ist, die Oxydation so zu leiten, dass ein Keton  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CCl_3$  entsteht, haben wir nicht ermittelt.

Säure nicht leicht vor sich, die Gruppe  $\text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  widersteht der Oxydation oder geht in  $\text{CCl}_3$  über. Leicht kommt man aber zum Ziel, wenn die betreffenden Säuren vorher mit Soda behandelt werden. Wahrscheinlich geht hierbei  $\text{CCl}_2$  in  $\text{CO}$  über, aus den  $\delta$ -Keton-säuren werden  $\delta\alpha$ -Diketonsäuren und diese oxydiren sich leicht.

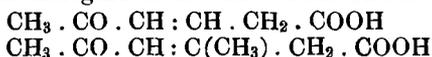
Auf diese Weise haben wir sowohl die Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_3$  aus Hexachlorresorcin, als auch die eben besprochene Säure aus Pentachlororcin leicht oxydiren können. Das Oxydationsproduct der Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_3$  ist die von Zincke und von Lohr auf anderem Wege erhaltene Perchloracetylacrylsäure:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ . (Vergl. den experimentellen Theil).

Auch die anderen  $\delta$ -Keton-säuren aus Penta- und Hexachlorresorcin sowie aus Pentachlororcin werden von Sodalösung zersetzt, aber nicht alle in gleicher Weise. Bei den meisten scheint Bildung von  $\delta\alpha$ -Keton-säuren einzutreten, welche an sich wenig charakteristisch sind, aber durch ihr Verhalten beim Erhitzen Interesse verdienen; sie spalten Salzsäure und Kohlensäure ab und gehen in gechlorte Diketo-*R*-pentene über.

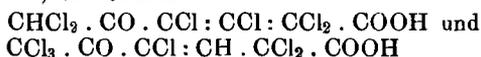
Eine Ausnahme bildet in dieser Beziehung nur die Säure  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ , welche neben harzigen Producten merkwürdigerweise Perchlorketoinden  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  liefert, identisch mit dem von Zincke & Günther<sup>1)</sup> untersuchten Körper.

Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure lassen sich die gechlorten  $\delta$ -Keton-säuren in Diketo-*R*-pentene überführen. Alle in dieser Richtung gemachten Beobachtungen und Erfahrungen haben wir in der folgenden Abhandlung zusammengestellt.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, betrachten wir die verschiedenen aus Resorcin und Orcin mit Hülfe der Ketochloride erhaltenen Säuren — es sind im Ganzen sechs<sup>2)</sup> — als gleichartig construiert, wir sehen sie als Halogenderivate der beiden Säuren:



an. Ihr Verhalten ist aber nicht so gleichmässig, wie man es bei dieser Auffassung erwarten sollte; das Vorhandensein von  $\text{CH}_3$  und von 1 At. H an Stelle von Chlor, bedingt gewisse Verschiedenheiten, ja schon die Stellung von einem Wasserstoffatom ruft ein verschiedenes Verhalten hervor, die Säuren:

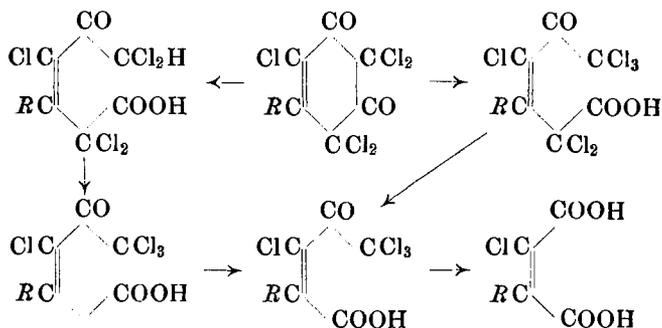


weichen bedeutend von einander ab. (Vergl. auch die folgende Abhandlung).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 243.

<sup>2)</sup> Als siebente Säure schliesst sich hieran die aus Heptachlorresorcin  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_2$  mit Chlorkalk erhaltene (diese Berichte 24, 913), sie enthält keine doppelte Bindung.

In der folgenden Tabelle sind die aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins bis jetzt erhaltenen Säuren zusammengestellt; in den Formeln bedeutet *R* entweder *Cl* oder *H* oder *CH<sub>3</sub>*.



### Experimenteller Theil.

#### *Einwirkung von Chlorkalk auf Pentachlorresorcins in essigsaurer Lösung.*

#### Trichloracetyltrichlorcrotonsäure, CCl<sub>3</sub>.CO.CCl:CH.CCl<sub>2</sub>.COOH.

Man löst das Pentachlorresorcins in der 1½ fachen Menge Eisessig und fügt zu dieser Lösung nach und nach unter gutem Umrühren soviel Chlorkalklösung hinzu, bis keine Rothfärbung mehr eintritt und die Lösung bleibend weingelb gefärbt erscheint. Auf 1 Thl. Pentachlorresorcins wird man 4—5 Thl. einer Chlorkalklösung brauchen, welcher 3.5—4 pCt. ClOH enthält.

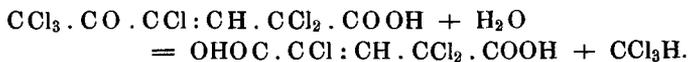
Beim Stehen der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Calciumsalz der entstandenen Säure in feinen voluminösen Blättern ab. Man filtrirt und zersetzt mit Salzsäure, wobei ein bald erstarrendes Oel sich abscheidet. Die vom Calciumsalz abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch viel Säure, durch Zusatz von Salzsäure wird sie abgeschieden, ist aber weniger rein und bleibt in der Regel lange flüssig. Die Ausbeute an roher Säure beträgt 78—80 pCt. der berechneten.

Die Säure krystallisirt aus Benzin in derben farblosen Krystallen, welche bei 96° schmelzen; in Aether, Alkohol, Benzol ist sie leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proc.: C 21.52, H 0.60, Cl 63.55; gef. Proc.: C 21.84, H 0.71, Cl 63.30.

Der Methylester ist bis jetzt flüssig geblieben. Beim Erhitzen mit Wasser erleidet die Säure ähnlich den aus Hexachlorresorcins C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub> dargestellten Säuren Zersetzung, es bildet sich unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> das Keton C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Von verdünnter Natronlauge sowie von Sodalösung wird sie schon in der Kälte zersetzt. Nach

den bei verschiedenen ähnlichen Säuren gemachten Erfahrungen erwarteten wir eine Zersetzung entsprechend der Gleichung:



Bei Anwendung von Natronlauge tritt auch Chloroform auf und der angesäuerten Flüssigkeit kann mit Aether eine Säure entzogen werden, dieselbe ist ölig, bräunlich gefärbt und zeigt keine Neigung zur Krystallisation, giebt auch keine gut charakterisirten Salze. Nach ihrem Verhalten zu urtheilen, dürfte sie kaum die oben formulirte 2basische Säure enthalten; die Einwirkung von Natronlauge mag vielleicht zunächst der Gleichung entsprechend verlaufen sein, die entstehende Säure ist dann aber weiter verändert worden.

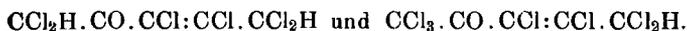
Weniger energisch wirkt Sodalösung; bei vorsichtigem Verfahren wird nur wenig Chloroform gebildet, das Hauptproduct ist eine ölige Säure, wahrscheinlich durch Uebergang von  $\text{CCl}_2$  in  $\text{CO}$  entstanden. Beim Erhitzen zersetzt sich diese Säure unter Bildung eines *R*-Pentenderivats,  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  (vergl. die folgende Abhandlung). Chlorkalk oxydirt sie zu  $\text{CO}_2$  und der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , welche auch entsteht, wenn die ursprüngliche Säure mit Chlorkalk behandelt wird (siehe unten).

*Einwirkung von Wasser.* Keton,  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$ . Man löst die Säure in der doppelten Menge Eisessig, setzt die 20fache Menge Wasser zu und leitet Wasserdampf ein. Die Flüssigkeit trübt sich dann bald und mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, welches, vom Wasser getrennt, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wird.

Das Keton,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$ , bildet ein schweres gelbliches Oel, es ist stark lichtbrechend und zeigt einen charakteristischen scharfen, campherähnlichen Geruch; unter 18—20 mm Druck siedet es bei 122—124°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$  Proc.: C 20.63, H 0.68, Cl 73.13; gef. Proc.: C 20.80, H 0.94, Cl 72.05.

Es steht in den nächsten Beziehungen zu den beiden früher von uns<sup>1)</sup> beschriebenen Ketonen:



Der wesentliche Unterschied ist, dass es  $\text{CCl} : \text{CH}$  an Stelle von  $\text{CCl} : \text{CCl}$  enthält; für sein Verhalten scheint dieses von Bedeutung zu sein. Während die beiden obigen Ketone mit *o*-Phenylendiamin und mit Anilin gut charakterisirte und hübsch krystallisirende Verbindungen geben, konnten hier nur ölige oder schmierige Substanzen erhalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2692 u. 2695.

Gegen Alkali verhält sich unser Keton genau wie das entsprechende chlorreichere Keton, beim Schütteln damit tritt vollständige Zersetzung unter Abspaltung von Chloroform ein, die angesäuerte Lösung giebt an Aether in reichlicher Menge eine ölige Säure ab, deren Reinigung ebenso wenig gelang wie bei jenem Keton; es wird dieses wohl darauf beruhen, dass die Natronlauge tiefer eingreifend wirkt und die zuerst entstehenden Producte, wahrscheinlich eine Tri- und eine Tetrachlorcrotonsäure, sich zersetzen. Wir geben aber die Hoffnung nicht auf, diese interessanten Säuren doch noch zu erhalten.

*Einwirkung von Chlorkalk auf Pentachlorresorcin.*

Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ .

Das Pentachlorresorcin wird möglichst fein zerrieben unter Zusatz von Eis mit verdünnter Chlorkalklösung (1.12—1.15 pCt.  $\text{ClOH}$  enthaltend) übergossen. Auf 1 Th. des Ketonchlorid sind etwa 30 Th. jener Lösung erforderlich. Die Einwirkung ist sehr energisch, es findet starke Erwärmung und stürmische Entwicklung von Kohlensäure statt; beim Stehen scheiden sich in reichlicher Menge weisse glänzende Blättchen der freien Säure ab, man säuert mit Salzsäure stark an, um den Rest der Säure abzuscheiden, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser um. Die Ausbeute ist eine gute, 70 bis 80 pCt. der berechneten.

Die Säure bildet weisse atlasglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, schmilzt bei  $126^\circ$ , ist in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich, ziemlich löslich in Benzol und in heissem Wasser, wenig löslich in Benzin. Aus Benzol krystallisirt sie in dünnen stark glänzenden Tafeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_3\text{H}_2$  Proc.: C 23.83, H 0.79, Cl 56.32; gef. Proc.: C 23.82, H 0.92, Cl 56.47, 56.25.

Die Säure spaltet sich leicht in Chloroform und Monochlormaleinsäure, löst man sie in überschüssigem kohlen saurem Natron, so fällt sie bei sofortigem Ansäuern unverändert aus, bleibt die Lösung stehen, so tritt Zersetzung ein, rasch erfolgt dieselbe mit Natronlauge. Durch Sättigen der Säure mit kohlen saurem Baryt kann man das Baryumsalz erhalten, dasselbe ist leicht zersetzlich und wird durch Alkohol nicht gefällt.

*Methylester.* Durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Derbe, farblose Tafeln vom  $71^\circ$  Schmelzpunkt.

Analyse: Ber. f.  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{HO}_3\text{CH}_3$  Proc.: Cl 53.35; gef. Proc.: Cl 53.47.

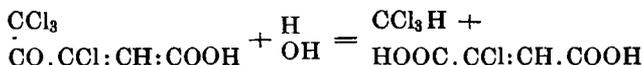
Dieselbe Säure erhält man, wenn die aus Pentachlorresorcin mit Hilfe von Natriumacetat und von Chlorkalk in essigsaurer Lösung dargestellten Säuren  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_3\text{O}_3$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}_3$  mit verdünnter Chlor-

kalklösung behandelt werden. Die Einwirkung verläuft leicht und glatt, die Reaction selbst, sowie ihre Bedeutung für die Auffassung dieser beiden Säuren ist in der Einleitung bereits besprochen worden.

*Verhalten der Trichloracetyl-β-chloracrylsäure gegen Alkali.*

Monochlormaleinsäure,  $\text{HOOC.CH:CCl.COOH}$ .

Man löst die Trichloracetylchloracrylsäure in überschüssiger 10procent. Sodalösung und lässt 24 Stunden stehen. In der Regel ist die der folgenden Gleichung entsprechende Zersetzung:



dann vollendet, was man daran erkennt, dass die Lösung durch Natronlauge nicht getrübt wird, ist dieses der Fall, so setzt man noch Sodalösung zu und lässt wieder stehen. Alsdann wird Salzsäure im Ueberschuss zugefügt und 12 bis 15 mal mit Aether ausgezogen, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet, abdestillirt und das hinterbliebene Oel über Schwefelsäure gestellt; es erstarrt nach einiger Zeit zu einer weissen, harten Masse.

So dargestellt ist die Säure schon verhältnissmässig rein; zur völligen Reinigung krystallisirt man aus Aether-Benzin oder auch aus Aether allein; man erhält weisse Krystallkrusten oder eine aus weissen Nadeln bestehende voluminöse Masse.

Der Schmelzpunkt der Monochlormaleinsäure ist nicht scharf, bei  $95-96^\circ$  sintert sie zusammen, schmilzt dann allmählich und ist bei  $108^\circ$  völlig geschmolzen.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4$  Proc.: C 32.17, H 2.00, Cl 23.56 gef. Proc.: C 31.90 H 2.32, Cl 23.45.

In Aether, Alkohol, Eisessig ist die Säure leicht löslich, in Benzin und Petroleumäther unlöslich, in feuchter Luft zieht sie Wasser an. Beim Erhitzen auf  $180^\circ$  tritt Abspaltung von Wasser ein, es bildet sich das ölige unzersetzt flüchtige Anhydrid.

Von Salzen haben wir das saure Kaliumsalz und das Baryumsalz dargestellt, welche die Säure sehr gut charakterisiren.

*Saures Kaliumsalz*,  $\text{C}_2\text{ClH} \begin{Bmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOK} \end{Bmatrix}$  Sternförmig gruppirte farblose Nadeln, in 4—5 Th. Wasser löslich.

Analyse: K 20.74; gef. Proc.: 20.79.

*Baryumsalz*,  $\text{C}_2\text{ClH} \begin{Bmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{Bmatrix} \text{Ba}$ ,  $2 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, in heissem nur wenig mehr als in kaltem. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in weissen

lockeren Krystallrinden aus, welche von verdünnter Salzsäure erst beim Erwärmen zersetzt werden. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  verliert das Salz Krystallwasser, beim Liegen an der Luft wird wieder Wasser aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $\text{BaC}_4\text{HClO}_4$  Proc.: Ba 47.66, Cl 12.42; gef. Proc.: Ba 47.26, Cl 11.88. Das lufttrockene Salz verlor 10.20 pCt. Wasser, während sich für 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  11.20 pCt. berechnen.

In der Literatur liegen Angaben von Carius<sup>1)</sup> und von Perkin<sup>2)</sup> über die Chlormaleinsäure vor, welche indessen unter sich wenig stimmen. Carius will die Säure bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von chloresurem Kali und Schwefelsäure auf Benzol erhalten haben, er beschreibt die Säure selbst, sowie das saure Kaliumsalz und das Baryumsalz. Perkin erhielt die Säure durch Erhitzen der Chlorfumarsäure und Lösen des Anhydrids in Wasser. Die Säure wird nicht beschrieben, sondern nur das saure Kaliumsalz, dessen Eigenschaften mit dem von uns dargestellten übereinzustimmen scheinen.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir Chlormaleinsäure aus Chlorfumarsäure dargestellt und in saures Kaliumsalz und Baryumsalz übergeführt; unsere Beobachtungen folgen hier.

#### Monochlormaleinsäure aus Chlorfumarsäure.

Die nach Perkin aus Weinsäure dargestellte Chlorfumarsäure zersetzt sich bei der Destillation nicht glatt in Wasser und Chlormaleinsäure-Anhydrid, ein Theil destillirt unverändert mit über, was auch Kauder<sup>3)</sup> beobachtet hat. Derselbe macht sogar die Bemerkung, dass ihm die Reindarstellung der Chlormaleinsäure aus Chlorfumarsäure nicht gelungen sei, er habe sie namentlich nicht frei von Chlorfumarsäure erhalten können.

Es ist indessen leicht, die Chlormaleinsäure rein darzustellen, man braucht das mit Chlorfumarsäure verunreinigte Anhydrid nur der Destillation im luftverdünnten Raum zu unterwerfen, um es rein zu erhalten. Bei einer Oelbadtemperatur von  $125^{\circ}$  kocht es unter 25 mm Druck bei  $95^{\circ}$ ; Chlorfumarsäure destillirt nicht mit über.

Die durch Lösen des Anhydrids in Wasser erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Benzin beim Schmelzen dieselben Erscheinungen wie unsere Säure, sie sinterte bei  $95^{\circ}$  zusammen und war bei  $106^{\circ}$  völlig geschmolzen.

Aus der Säure wurde das saure Kaliumsalz und das Baryumsalz dargestellt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 217.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Soc. 53, 695.

<sup>3)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 31, 1.

Das saure Kaliumsalz zeigte dieselben Krystallformen wie das oben beschriebene; es enthielt kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_4ClH_2O_4K$  Proc.: K 20.74; gef. Proc.: 20.47.

Das Baryumsalz enthält wie unser Salz 2 Mol. Krystallwasser, es war im kalten und warmen Wasser ziemlich gleich löslich und wurde durch Abdampfen der wässrigen Lösung in weissen Krystallrinden erhalten, welche unserem Salze durchaus glichen.

Analyse: Ber. für  $C_4ClHO_4Ba, 2H_2O$  Proc.:  $H_2O$  11.20; gef. Proc.:  $H_2O$  10.45. Ber. für  $C_4ClHO_4Ba$  Proc.: Cl 11.03; gef. Proc.: 11.15.

Hiernach kann kein Zweifel obwalten, dass die aus dem Pentachlorresorcin auf angegebenem Wege erhaltene Säure identisch ist mit der von Perkin erhaltenen Chlormaleinsäure.

Die von Carius erhaltene Säure kann keine reine Chlormaleinsäure gewesen sein; der Schmelzpunkt wird zu  $171-172^\circ$  angegeben, bei  $180^\circ$  soll Sieden unter Bildung des Anhydrids eintreten. Das saure Kaliumsalz enthielt 1 Mol.  $H_2O$  und war schwer löslich, während das 5 Mol. enthaltende Baryumsalz als leicht löslich beschrieben wird. Dass Salze unter anderen Bedingungen einen andern Krystallwassergehalt zeigen können, ist bekannt, aber der hohe Schmelzpunkt spricht gegen das Vorhandensein von reiner Chlormaleinsäure. Die Bildung dieser Säure unter den von Carius eingehaltenen Bedingungen ist übrigens recht gut möglich; als Hauptproduct erhielt er Trichlorphenomalsäure (Trichloracetylacrylsäure<sup>1)</sup>), als Nebenproduct eine chlorhaltige Säure, welche ihm mit Barythydrat die vermeintliche Chlormaleinsäure lieferte. Ist letztere thatsächlich entstanden, so wird Carius wohl eine chlorirte Trichloracetylacrylsäure, möglicherweise die oben von uns beschriebenen, in unreinem Zustande unter Händen gehabt haben.

*Einwirkung von Chlorkalk auf die aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren.*

Da die durch Aufnahme von Wasser aus Hexachlorresorcin entstehende Säure  $CCl_2H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$  bei der Einwirkung von Chlorkalk übergeht in die Säure  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ , so kommt für die weitere Einwirkung nur diese in Betracht. Sie entsteht leicht direct aus Hexachlorresorcin<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Chlorkalk und so lassen sich die zu besprechenden Reactionen auch mit diesem Ketochlorid durchführen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, können die obigen Verbindungen nicht zu  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$  oxydirt werden, man erhält je nach den Bedingungen hauptsächlich Dichlor-

<sup>1)</sup> Kekule und Strecker, Ann. Chem. Pharm. 223, 175.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2694.

maleinsäure oder ein Perchlorketon,  $C_5Cl_8O$ . Die Dichlormaleinsäure,  $HOOC.CCl:CCl.COOH$ , ist natürlich ein Spaltungsproduct der intermediär entstehenden Säure  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ , man erhält sie, wenn Hexachlorresorcin oder die durch Aufnahme von Wasser resp.  $ClOH$  daraus entstehenden Säuren mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Chlorkalklösung in Berührung bleiben. Es findet bald Abscheidung von kohlen saurem Kalk statt, dem sich etwas Keton,  $C_5Cl_8O$ , beimengt. Ist die Einwirkung beendigt, so wird filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Wir haben die Dichlormaleinsäure in allen Fällen durch das Baryumsalz und das Silbersalz nachgewiesen, beide sind so charakteristisch, dass Zweifel ausgeschlossen sind, in den Silbersalzen ist überdies das Silber bestimmt worden.

Das Keton,  $C_5Cl_8O$ , entsteht, wenn die oben erwähnten Verbindungen in etwas Essigsäure gelöst, mit verdünnter Chlorkalklösung zusammengebracht werden; kohlen saurer Kalk und ein stark lichtbrechendes Oel scheiden sich ab, man zieht letzteres mit Aether aus, trocknet und destillirt im luftverdünnten Raum; unter 25 mm Druck kocht die Verbindung bei  $158-159^{\circ}$ , sie bildet ein farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel von charakteristischem Geruch.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_8O$  Proc.: C 16.68, Cl 78.86; gef. Proc.: C 16.38, Cl 78.26, H 0.12.

Dieses Spaltungsproduct des Hexachlorresorcins ist identisch mit der Verbindung, welche Zincke und v. Lohr<sup>1)</sup> aus dem Penten-derivat  $\begin{matrix} CCl.CO \\ \ddot{C}Cl.CO \end{matrix} > CCl_2$  erhalten haben und genau so wie dort, liegt auch hier für dasselbe die Formel:  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_3$  am nächsten, welche aber in keiner Weise die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers erklärt und nicht ohne Weiteres angenommen werden darf.

*Ueberführung der Säure  $C_6Cl_7HO_3$  aus Hexachlorresorcin in Perchloracetylacrylsäure,  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ .*

Man lässt auf die Säure  $C_6Cl_7HO_3$  kohlen saures Natron einwirken, säuert mit Salzsäure an, zieht das entstandene Product mit Aether aus und oxydirt es vorsichtig mit Chlorkalklösung. Der muthmaassliche Verlauf der Reaction ist in der Einleitung besprochen worden<sup>2)</sup>, der Erfolg hängt davon ab, dass die Sodalösung nicht zu energisch einwirkt und niemals in grösserem Ueberschuss vorhanden ist, da sonst Spaltung der Säure  $C_6Cl_7HO_3$  in Chloroform und Perchlorglu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2234.

<sup>2)</sup> Vergl. auch die folgende Abhandlung.

aconsäure stattfindet<sup>1)</sup>, ganz kann man übrigens diese Wirkung des kohlensauren Natrons nicht verhindern.

Am besten verfährt man so, dass die Säure mit Wasser übergossen und nun  $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge Soda (3 Aequivalente) zugesetzt wird, wodurch nur ein Theil der Säure in Lösung geht, nach einiger Zeit setzt man das zweite Drittel zu und dann den Rest langsam in kleinen Quantitäten; eine Neutralisation wird aus den oben angeführten Gründen so nicht erreicht, man muss zur Beendigung der Reaction noch soviel Sodalösung zusetzen, dass die Flüssigkeit dauernd schwach alkalisch bleibt, dann wird mit Salzsäure versetzt, mit Aether ausgezogen und durch Chlorkalk vorsichtig oxydirt. Beim Ansäuern scheidet sich ein Theil der entstandenen Säure aus, der Rest wird mit Aether ausgezogen.

Die so erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der von Zincke und v. Lohr<sup>2)</sup> beschriebenen Perchloracetylacrylsäure überein, sie krystallisirt mit Wasser, schmilzt wasserhaltig bei  $50^{\circ}$  und nach dem Trocknen bei  $83-84^{\circ}$ , mit Alkali spaltet sie Chloroform ab. Da ein Zweifel an der Identität beider Säuren nicht aufkommen kann, so haben wir uns mit diesen Versuchen begnügt.

*Einwirkung von Chlorkalk auf die beiden aus Pentachlororcin entstehenden Säuren. Ueberführung derselben in Trichloracetylchlormethacrylsäure und Chlorcitronsäure.*

Die von Zincke und v. d. Linde<sup>3)</sup> aus dem Pentachlororcin dargestellten Säuren  $C_6Cl_5(CH_3)H_2O_3$  und  $C_6Cl_6(CH_3)HO_3$  lassen sich leicht in ein Derivat der Acetylmethacrylsäure, in die Verbindung  $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).COOH$  überführen. Die erstere Säure  $CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$  geht in essigsaurer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalk in die zweite Säure  $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2COOH$  über, welche direct aus Pentachlororcin oder Orcin mit Chlorkalk entsteht. Längere Zeit mit viel verdünnter Chlorkalklösung in Berührung, oxydirt sie sich zu dem Methacrylsäurederivat.

Sicherer kommt man zum Ziel, wenn man die mit Chlorkalk aus Orcin erhaltene Säure zunächst mit kohlensaurem Natron behandelt und die so entstehende Verbindung dann oxydirt. Man verfährt wie im vorigen Abschnitt angegeben, die Einwirkung der Sodalösung verläuft hier ungleich glatter, nur ein geringer Theil der Säure zersetzt sich unter Abspaltung von Chloroform. Bleibt die alkalische Reaction stehen, so säuert man an, filtrirt die etwa sich abscheidende,

1) Zinke und Fuchs, diese Berichte 25, 2697.

2) Diese Berichte 25, 2228.

3) Diese Berichte 26, 311.

unzersetzt gebliebene Säure ab und zieht mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein dickes, saures Oel, welches nach dem Lösen in Wasser mit verdünnter Chlorkalklösung oxydirt wird. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann der grösste Theil der entstandenen Säure ab, den Rest entzieht man der Lösung mit Aether. Die Ausbeute beträgt 65 pCt. der berechneten.

Die Trichloracetylchlormethacrylsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOOH}$ , krystallisirt aus heissem Benzin-Benzol in farblosen Nadeln oder Prismen, welche bei  $135^\circ$  schmelzen, in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, ziemlich löslich in heissem Wasser und in Benzin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_3$  Proc.: C 27.09, H 1.50, Cl 53.54; gef. Proc.: C 26.73, H 1.54, Cl 53.66.

Versuche, den Methylester mit Salzsäure oder Schwefelsäure darzustellen, gaben kein Resultat.

*Verhalten gegen Natronlauge. Chlorcitraconsäure.* Gegen Natronlauge verhält sich die Säure genau so wie die ihr nahe stehenden Säuren, sie spaltet Chloroform ab und geht in eine zweibasische Säure über, die entstehende Säure ist Chlorcitraconsäure, während die übrigen hierher gehörigen Säuren Maleinsäure resp. gechlorte Maleinsäuren gegeben haben.

Die Spaltung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Säure in kohlen saurem Natron gelöst und nun so lange Natronlauge zugefügt wurde, bis eine Probe mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab. Das ausgeschiedene Chloroform wurde nicht weiter berücksichtigt, die Flüssigkeit stark angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt Chlorcitraconsäureanhydrid in Form einer blättrigen Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt, wurden perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $101-102^\circ$  erhalten, während Swarts den Schmelzpunkt zu  $98-100^\circ$  angiebt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_3$  Proc.: Cl 24.20; gef. Proc.: Cl 23.83.

Abgesehen von dem Schmelzpunkt, den wir etwas höher gefunden haben, stimmen alle unsere Beobachtungen mit den Angaben über das Anhydrid der Chlorcitraconsäure überein.