

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

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

[X. Mittheilung.]

Ueber die Ketchloride aus gewöhnlichem Phenol.

von Th. Zincke und C. Schaum.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chlorsubstitutionsproducte des Phenols und des Anilins sind im Laufe des letzten Jahrzehntes verschiedene chlorreiche Verbindungen dargestellt worden, welche augenscheinlich der Klasse der Ketchloride angehören.

Es sind dieses die folgenden Verbindungen:

1. Das Trichlorphenolchlor Benedikt's, $C_6Cl_4H_2O$, durch Chloriren von gewöhnlichem Trichlorphenol erhalten ¹⁾).

2. Das Heptachlorphenol Beilstein's, C_6Cl_7HO , aus *m*-Chloracetanilid dargestellt ²⁾).

3. Das Pentachlorphenolchlor Langer's, C_6Cl_6O , aus Pentachloranilin erhalten ³⁾).

4. Das Hexachlorphenol (Pentachlorphenolchlor) Benedikt's, C_6Cl_6O , und endlich

5. Das Hexachlorphenolchlorid, C_6Cl_8O , desselben Chemikers, welche aus Pentachlorphenol dargestellt worden sind ⁴⁾).

Zweifelhaft erscheint vorläufig von diesen Verbindungen die unter 4. aufgeführte; es ist nicht sicher nachgewiesen, ob hier wirklich ein einheitlicher Körper vorgelegen hat. Benedikt erhielt die fragliche Verbindung bei der Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure feinvertheiltes Pentachlorphenol, $C_6Cl_5.OH$, aber nur einmal und in so geringer Menge, dass er sich mit einer Chlorbestimmung begnügen musste. Der Schmelzpunkt lag bei 46^0 , was, wie auch Benedikt hervorhebt, auffallend niedrig erscheint.

Die übrigen Verbindungen sind ohne Schwierigkeit zu erhalten und von uns wiederholt dargestellt worden. Das Hexachlorphenolchlorid ist identisch mit der Verbindung C_6Cl_8O , welche Zincke und Wallbaum ⁵⁾ aus Tetrachlor-*m*-oxybenzoësäure erhalten haben; das Heptachlorketon, C_6Cl_7HO , ist ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, deren Trennung uns gelungen ist; durch Abspaltung von Salzsäure gehen beide in dasselbe Hexachlorderivat, C_6Cl_6O , über, identisch mit dem von Langer erhaltenen Derivat.

Ueber die chemische Natur dieser Verbindungen kann unserer Meinung nach kein Zweifel sein, es handelt sich hier um Derivate

¹⁾ Wiener Monatsh. 4, 233.

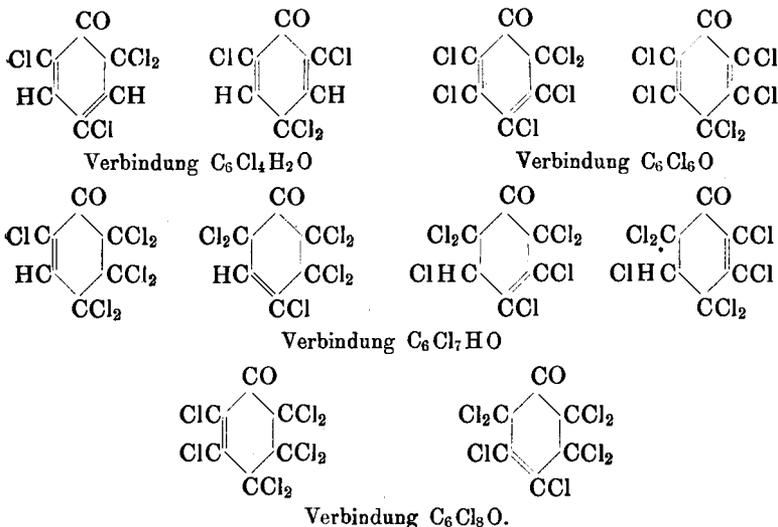
²⁾ Diese Berichte 11, 2182.

³⁾ Ann. d. Chem. 215, 122.

⁴⁾ Wiener Monatsh. 4, 607.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 261, 247.

des Dihydro- und Tetrahydrobenzols, welche CO und CCl_2 enthalten. Die Constitution derselben steht nicht von vornherein fest, da verschiedene Formeln für dieselbe Verbindung möglich sind.



Was im Allgemeinen die Darstellungsweisen dieser Ketochloride angeht, so können sie durch Einwirkung von Chlor auf gechlorte Phenole und gechlorte Aniline in Eisessig erhalten werden; wie die Amidogruppe in den Amidophenolen unter dem Einfluss von Chlor und Salzsäure übergeht in die Carbonylgruppe so auch in den Amidokohlenwasserstoffen ¹⁾.

Welches von den obigen Ketochloriden sich bildet, hängt vom Ausgangsproduct ab. Die in *m*-Stellung zur OH- oder NH_2 -Gruppe befindlichen Wasserstoffatome lassen sich bekanntlich nicht direct durch Chlor ersetzen, Ketochloride mit zur CO-Gruppe metaständigen Chloratomen können daher nur aus *m*-Chlorderivaten des Phenols und des Anilins gewonnen werden. Die in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome werden dagegen leicht durch Chlor ersetzt; Ketochloride des Phenols, welche *o*- oder *p*-ständige Wasserstoffatome enthalten, sind aus diesem Grunde nicht direct zugänglich.

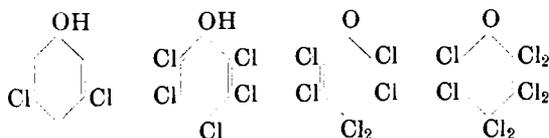
Jedenfalls vollzieht sich die Reaction derart, dass zunächst soweit als möglich Substitution stattfindet, dann erst Ketochloridbildung und zuletzt Addition.

Gewöhnliches Trichlorphenol (1.2.4.6, OH an 1.) lässt sich nur in das Ketochlorid, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}$, überführen, eine Substitution

¹⁾ Auch die Diamidoderivate der Benzolreihe können leicht in die entsprechenden Diketochloride übergeführt werden (vergl. die folgende Mittheilung).

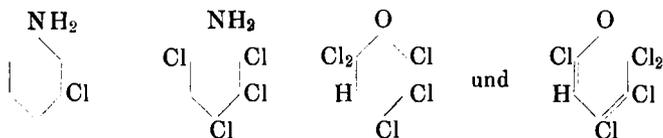
der Wasserstoffatome findet nicht statt, ebenso wenig eine Addition von Chlor; auch bei Anwendung von unterchloriger Säure erhält man nur die Verbindung $C_6Cl_4H_2O$.

Das Octochlorketon, C_6Cl_8O , kann aus dem *s*-Dichlorphenol dargestellt werden, die Substitution geht bis zum Pentachlorphenol, dann findet Bildung des Ketochlorids und Addition statt z. B.:



Zur Darstellung geht man direct vom Pentachlorphenol aus, das als Zwischenproduct angenommene Hexachlorketon hat sich nicht isoliren lassen.

Die beiden Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , und das Hexachlorketon, C_6Cl_6O , haben wir bis jetzt nur aus gechlorten Anilinen erhalten¹⁾, erstere aus *m*-Chloranilin, letzteres aus *s*-Dichloranilin. Bei dem *m*-Chloranilin geht die Substitution bis zum Tetrachloranilin, dann findet Ketonbildung statt und zuletzt Addition von Chlor; da zwei verschiedene Heptachlorketone entstehen, so werden auch zwei verschiedene Pentachlorketone als Zwischenproducte auftreten:



Bei dem *s*-Dichloranilin bildet sich Pentachloranilin, welches in C_6Cl_6O übergeht, eine Addition von Chlor tritt nicht ein.

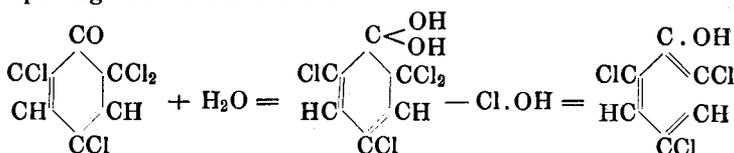
Weshalb das der Fall ist und nicht auch hier ein Octochlorketon entsteht, wie bei der entsprechenden Phenolverbindung ist schwer zu sagen. Eine Addition von Chlor an das Pentachlorphenol unter Bildung eines Derivates, $C_6Cl_7(OH)$, halten wir für ausgeschlossen, es entsteht gewiss zunächst ein Hexachlorketon, C_6Cl_6O , aber die Stellung der CCl_2 -Gruppe könnte hier eine andere sein und dadurch die Aufnahme von Chlor erleichtert werden. In dem Hexachlorketon aus Pentachloranilin liegt nach unserer Meinung ein *o*-Ketochlorid vor, das nicht isolirte Zwischenproduct, C_6Cl_6O , könnte sonach ein *p*-Ketochlorid sein; in den Formeln, welche die Bildung des Octochlorids verdeutlichen, ist diesem Gedanken Ausdruck gegeben.

¹⁾ Vergl. übrigens die Anmerkung bei α -Heptachlorketon.

In ihren chemischen Eigenschaften stimmen die erwähnten Keto-chloride, soweit es ihr Verhalten bei der Reduction angeht, mit den andern bis jetzt untersuchten Ketochloriden überein; sie unterliegen sehr leicht der Reduction und gehen dabei in gechlorte Phenole über und zwar in diejenigen, aus welchen sie dargestellt worden sind oder aus denen sie abgeleitet werden können.

Das Tetrachlorketon, $C_6Cl_4H_2O$, giebt das gewöhnliche Trichlorphenol, $C_6Cl_3H_2.OH$, das Hexachlorketon, C_6Cl_6O und das Octochlorketon, C_6Cl_8O , liefern Pentachlorphenol, $C_6Cl_5(OH)$, die beiden Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , verhalten sich gegen Jodkalium und gegen Alkalisulfit verschieden, das eine liefert Tetrachlorphenol, $C_6Cl_4H.OH$, (1.2.3.4.6 OH an 1.) identisch mit den von Zincke und Wallbaum¹⁾ erhaltenen, das andere dagegen Pentachlorphenol, C_6Cl_5OH , ein Verhalten, welches schon genügt, um zu zeigen, dass es sich hier um structurverschiedene Verbindungen handelt. Von Zinnchlorür werden beide zu Tetrachlorphenol reducirt.

Eine Spaltung des Sechsrings in diesen Ketochloriden und damit eine Ueberführung in ein Hexen- oder Hexinderivat ist bis jetzt nicht gelungen, in dieser Beziehung gleichen die Ketochloride des Phenols denen des α -Naptols und des *p*-Oxychinolins. Mit den letzteren theilen sie die leichte Reducirbarkeit, sie werden schon durch Alkohol, sowie durch Wasser oder Alkali in gechlorte Phenole übergeführt, eine Reaction, welche wohl auf Addition von Wasser und Abspaltung von $Cl.OH$ beruht:



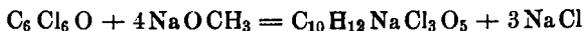
Bemerkenswerthe Derivate sind nur aus den beiden Heptachlorketonen und dem Hexachlorketon erhalten worden, es ist gelungen, dieselben in einfache Abkömmlinge des *o*- und *p*-Benzochinons überzuführen, eine Umwandlung, welche einen Schluss auf ihre Constitution erlaubt.

Die beiden Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , liefern dieselben Producte wie das Hexachlorketon, C_6Cl_6O , sie gehen jedenfalls zunächst in dieses über.

Werden die genannten drei Verbindungen mit methylalkoholischem Natron behandelt, so bildet sich neben Pentachlorphenol, welches durch Reduction entsteht, ein eigenartiges Methoxyderivat von der Formel: $C_{10}H_{13}Cl_3O_5$, welches als Natriumsalz erhalten wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 245.

Das Hexachlorketon reagirt also nach der Gleichung:



d. h. 3 Chloratome werden durch 3 Methoxygruppen ersetzt und ein Molekül Natriummethylat lagert sich an die entstehende Verbindung an.

Die nach Zusatz von Säure sich abscheidende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ ist farblos, sie besitzt schwach saure Eigenschaften, ist in Soda löslich, nicht aber in Natriumacetat. Bei vorsichtigem Erhitzen verliert sie 1 Mol. CH_3OH und geht in eine indifferente gelbliche Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$ über, welche 3 Methoxygruppen enthalten muss und zunächst durch die Formel $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_3\text{O}$ ausgedrückt werden kann. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali wird wieder Methylalkohol aufgenommen und die saure Verbindung zurückgebildet; verwendet man äthylalkoholisches Kali, so entsteht die entsprechende Aethylverbindung. Die sauren Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ werden also durch das aufgenommene Molekül Methylalkohol bedingt.

Das indifferente Product $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$ kann leicht reducirt werden, es entsteht eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$, die Reaction verläuft nach der Gleichung:



An Stelle von Methyloxyl tritt Wasserstoff; die neue Verbindung ist alkalilöslich und giebt ein Acetylderivat, sie wird sich als $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ formuliren lassen. Zu derselben Verbindung gelangt man durch Reduction des Methylats $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$.

Wird das Reductionsproduct der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen, so entsteht eine tiefrothe Verbindung $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$, welche alle Merkmale eines Chinons an sich trägt, sie entspricht der Formel $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_2\text{O}_2$; beim Behandeln mit starken Säuren tritt Verseifung ein, Methoxyl wird durch Hydroxyl ersetzt und man erhält ein Oxychinon $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_2\text{O}_2$.

Ueber den Charakter dieser beiden Verbindungen als Chinone kann kein Zweifel aufkommen, beide lassen sich leicht in die entsprechenden Hydrochinone überführen, das Oxychinon durch Alkali auch in Chloranilsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$.

Die Chloranilsäure ist ein *p*-Chinonderivat, das Trichloroxychinon, aus welchem sie entsteht, wird demnach ebenfalls ein *p*-Chinon sein; es tritt in zwei Formen auf, einer rothen und einer gelben, letztere ist die beständigste und stellt jedenfalls ein *p*-Derivat vor; die rothe Modification könnte vielleicht der Reihe des *o*-Benzochinons angehören und durch Umlagerung in das isomere *p*-Derivat übergehen. Durch geeignete Krystallisationsmittel lässt sich aber aus der gelben

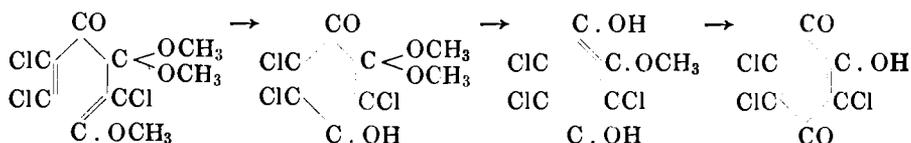
Bei unserer Verbindung ist die Ueberführung in das *p*-Chinon-derivat bis jetzt nicht gelungen; in der Kälte wirkt Chromsäure fast garnicht ein und in der Wärme entsteht sofort das *p*-Oxychinon, $C_6Cl_3(OH)O_2$.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ Methyl- und Aethylalkohol aufnimmt und wieder abgibt, sowie der saure Charakter der entstehenden Alkoholate. Wahrscheinlich werden verschiedene Ketochloride, Chinone oder Diketone, welche durch Natronlauge keine Spaltung erleiden, sich ähnlich verhalten und direct Alkylate aufnehmen; unsere Versuche beschränken sich in dieser Hinsicht auf die eingangs erwähnten Ketochloride des Phenols, welche aber keine Alkoholverbindungen geben, es trat vielmehr Reduction oder Verharzung ein. Inzwischen sind aber von Loring Jackson und Grindley¹⁾ Versuche ausgeführt, welche zeigen, dass das Chloranil ähnliche Verbindungen zu geben vermag wie das Hexachlorketon C_6Cl_6O .

Die soeben erwähnte Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$, welche durch Abspaltung von Methylalkohol aus dem ursprünglichen Methylat entsteht, kann noch auf eine andere Weise und durch andere Zwischenproducte hindurch in Trichlor-*p*-oxychinon, $C_6Cl_3(OH)O_2$, übergeführt werden.

Beim Erwärmen mit Alkali wird OCH_3 gegen OH ausgetauscht, es entsteht eine Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_2(OH)O$, welche das Verhalten eines Chinonderivats zeigt; bei der Reduction geht O in OH über und gleichzeitig tritt OCH_3 aus, man erhält $C_6Cl_3(OCH_3)(OH)_2$, isomer mit der Hydroverbindung aus Trichlormethoxy-*o*-chinon; durch Oxydation kann Letzteres aus der Hydroverbindung zurückgebildet werden. Hier entsteht dagegen bei der Oxydation Trichloroxy-*p*-chinon, das Zwischenproduct — der Methyläther — konnte nicht gefasst werden.

Die folgenden Formeln drücken diese Uebergänge aus:



Die Constitution des Hexachlorketons, C_6Cl_6O , darf nach den obigen Versuchen wohl als feststehend angesehen werden, für die übrigen Ketochloride lassen sich dagegen mit Sicherheit keine Constitutionsformeln aufstellen.

Das Tetrachlorketon, $C_6Cl_4H_2O$, welches aus dem gewöhnlichen Trichlorphenol entsteht, kann ein *o*- oder ein *p*-Ketochlorid

¹⁾ Diese Berichte 26, 1631.

sein, entsprechend den beiden gegebenen Formeln; ähnlich ist es bei dem Octochlorketon, C_6Cl_8O , auch hier kann man nicht zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln unterscheiden¹⁾.

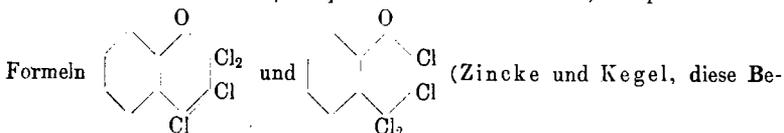
Für die Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , sind oben vier Formeln aufgestellt worden, die beiden ersteren kommen aber in Wegfall, da unsere Verbindungen in dasselbe Hexachlorketon übergeführt werden können. Welche von den Formeln



aber dem einzelnen Keton zukommt, ist schwer zu entscheiden. Beide Verbindungen unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass die eine (Schmelzpunkt 98°) schon in der Kälte von Jodkalium angegriffen wird unter Bildung von Tetrachlorphenol, die zweite (Schmelzpunkt 80°) erst beim Erwärmen und zwar unter Bildung von Pentachlorphenol. Die bei 98° schmelzende Form verliert leichter Chlor, woraus vielleicht auf die Gruppierung $.CO.CCl_2.CClH.CCl_2$ (Formel I) geschlossen werden kann, das andere Heptachlorketon würde dann der Formel II entsprechen. Auch das charakteristische Verhalten beider Verbindungen gegen Kaliumacetat und Eisessig lässt sich mit dieser Annahme in Uebereinstimmung bringen. Erstere (Schmelzpunkt 98°) giebt Pentachlorphenol, verliert also Salzsäure und wird reducirt, die zweite (Schmelzpunkt 80°) giebt das bekannte Hexachlorketon, C_6Cl_6O . Bei Formel II für letztere ist das verständlich, es kann hier kein anderer Vorgang stattfinden, bei der Verbindung I dagegen ist die Bildung eines isomeren, eines *p*-Ketochlorids möglich und dieses könnte reducirt werden, während unser Hexachlorketon gegen Eisessig beständig ist.

Ein ganz sicherer Schluss bezüglich der Constitution der beiden Heptachlorketone ist aber zur Zeit nicht möglich; man wird abwarten müssen, bis ein *p*-Hexachlorketon bekannt wird, dessen Untersuchung auch wohl jeden Zweifel bezüglich des beschriebenen Hexachlorketons, welches wie eine *o*-Verbindung reagirt, heben müsste.

¹⁾ Wie schwierig es ist, derartige Fragen zu entscheiden, zeigt das Verhalten des Tetrachlorketons aus α -Naphтол, welches sich einerseits wie ein α -, andererseits wie ein β -Naphtochinonderivat verhält, entsprechend den



Experimenteller Theil.

Tetrachlorketodihydrobenzol,



Die von Benedikt¹⁾ zur Darstellung dieser Verbindung angegebene Methode — Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure feinvertheiltes *s*-Trichlorphenol — ist recht brauchbar, nur lässt die Ausbeute nach unseren Erfahrungen zu wünschen übrig.

Bequemer stellt man das Tetrachlorketon durch Einwirkung von Chlorkalk dar, doch hat diese Methode den Uebelstand, dass die Verbindung in öligem Zustand erhalten wird und nur langsam krystallisirt. Das Verfahren ist folgendes: 20 g Trichlorphenol werden in 60 g Eisessig gelöst und nun nach und nach 150—200 g einer Chlorkalklösung, welche etwa 5 pCt. unterchloriger Säure enthält, hinzugefügt. Im Anfang wird kein Chlor frei, erst wenn eine gewisse Quantität Chlorkalk zugefügt ist, tritt dieses ein, die Flüssigkeit trübt sich dann bald unter Gelbfärbung und scheidet ein schweres Oel ab; ist aller Chlorkalk zugefügt, so schüttelt man wiederholt gut um, lässt das Oel absetzen, trennt es und zieht den noch gelösten Theil mit Aether aus. Beim Stehen scheidet das Oel das darin enthaltene Keton allmählich ab, doch nimmt dieses in der Regel längere Zeit in Anspruch, rascher kommt man zum Ziel, wenn man es in Eisessig löst und diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird von unverändertem Trichlorphenol und öligen Producten durch Waschen mit etwas Eisessig befreit²⁾, ausgepresst und wiederholt aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Benedikt, welcher 119° Schmp. angiebt, wendete Chloroform an, doch ist die Verbindung hierin sehr leicht löslich.

Das von uns erhaltene Tetrachlorketon bildet glasglänzende, fast farblose, monokline Säulen, deren Schmelzpunkt bei 122° liegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 31.06, Cl 61.17, H 0.87.

Gef. » » 31.50, » 60.83, » 0.92.

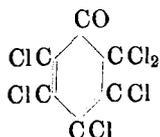
Den Angaben von Benedikt können wir nichts von Bedeutung hinzufügen; ausser Trichlorphenol haben wir keinen charakteristischen Körper aus dem Tetrachlorketon erhalten können; auch die Addition von Chlor war nicht zu erreichen und mit Natriummethylat

¹⁾ Wiener Monath. 4, 233.

²⁾ Die so erhaltene Lösung kann von Neuem mit Chlorkalk behandelt werden.

erhielten wir nur harzige Substanzen, denen Trichlorphenol beigemischt war. Der Uebergang in diese Verbindung findet sehr leicht statt, er wird durch alkoholisches und wässriges Alkali, durch verdünnte und concentrirte Säuren herbeigeführt. Der Verlauf dieser Reduction ist in der Einleitung besprochen.

Hexachlorketodihydrobenzol,



Wir haben dieses Keton aus den beiden Heptachlorketonen durch Abspaltung von Salzsäure, sowie durch Einwirkung von Chlor auf Di- und Trichloranilin (1.3.5 bzw. 1.3.4.5. NH_2 an 1) dargestellt. Die letztere Methode fällt mit der von Langer¹⁾ befolgten zusammen, welcher Chlor auf Pentachloranilin einwirken liess. Am bequemsten ist die Darstellung aus dem leicht zugänglichen Heptachlorketon von 98° Schmp.; man erhitzt dasselbe im Oelbad auf 200—210°, so lagerte sich noch Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht, lässt erkalten und krystallisirt aus heissem Benzin um. Enthält das angewandte Heptachlorketon noch von der zweiten Modification (Schmp. 80°), so bildet sich aus diesem beim Erhitzen ein noch zu erwähnender Körper $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{O}_2$, welcher aber in Folge seiner Schwerlöslichkeit leicht von dem Hauptproduct getrennt werden kann.

Aus dem bei 80° schmelzenden Heptachlorketon erhält man die Hexachlorverbindung durch Erhitzen mit überschüssigem Kaliumacetat und Eisessig; ist bei 98° schmelzendes Keton zugegen, so entsteht aus diesem Pentachlorphenol, welches durch Ausziehen des Rohproducts mit Sodalösung leicht entfernt werden kann.

Die Ueberführung des Di- und Trichloranilins²⁾ in das Hexachlorketon geschieht in derselben Weise, wie die des *m*-Chloranilins in die Heptachlorverbindung, ein Ueberschuss von Chlor schadet nicht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 122.

²⁾ Beide Verbindungen sind in grösserer Menge schwer zugänglich; man stellt sie aus dem nach O. N. Witt (diese Berichte 8, 143) bereiteten Dichlor-*p*-nitranilin dar. Das 1.3.5-Dichloranilin hat Witt schon beschrieben; das 1.3.4.5-Trichloranilin ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Dichlor-*p*-nitranilin wird mit 20 Th. concentrirter Salzsäure übergossen und durch einen Strom von salpetriger Säure diazotirt, das Diazochlorid scheidet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag ab; es zersetzt sich in wässriger Lösung sehr leicht unter Bildung von Phenolen.

Das Hexachlorketodihydrobenzol krystallisirt in quadratischen Formen: Combinationen von Prisma mit dem Octaëder gleicher Ordnung. Die klaren, nur wenig gefärbten Krystalle sind meistens tafelförmig ausgebildet und zeigen einen durchaus monoklinen Habitus. Die aus Heptachlorketon von 98° Schmp. dargestellte Substanz krystallisirt in Nadeln oder in scheinbar monoklinen Säuren, tafelförmige Krystalle sind schwer zu erhalten. Wir glaubten daher anfangs, zwei verschiedene Verbindungen in Händen zu haben, die Krystallmessung hat Identität ergeben.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106°, bei 260° tritt Zersetzung ein, es spaltet sich Chlor ab und es entsteht der oben erwähnte Körper C₁₂Cl₈O₂ (siehe bei Heptachlorketon). Von Reductionsmitteln wird es zu Pentachlorphenol reducirt, dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erhitzen mit 90procentiger Essigsäure, eine Umwandlung von CCl₂ in CO findet nicht statt. In Eisessig- oder Chloroformlösung mit Chlor behandelt bleibt es unverändert.

Analysirt wurden die aus den beiden Heptachlorketonen dargestellten Producte (I aus 98° Schmp. II aus 80° Schmp.).

Analyse: Ber. für C₆Cl₆O.

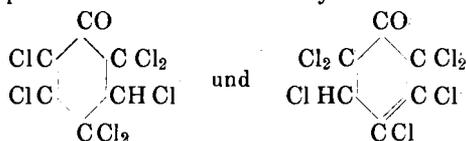
Procente: C 23.95, H 0.00, Cl 70.73.

Gef. » I » 24.22, » 0.15, » 70.97.

» » II » 24.21, » 0.15, » 70.83.

Eine interessante Verbindung entsteht durch Einwirkung von methylalkoholischem Natron, sie kann auch aus den Heptachlorketonen dargestellt werden und ist mit ihren Umwandlungsproducten unten beschrieben.

Heptachlorketotetrahydrobenzole,



Bei der Einwirkung von Chlor auf *m*-Chloranilin bilden sich zwei, durch ihr Verhalten scharf unterschiedene Heptachlorketone,

man muss daher rasch arbeiten. Durch Zusatz von Wasser und Eis wird es in Lösung gebracht und diese dann auf in Eis und Wasser vertheiltes Kupferpulver gebracht. Nach einiger Zeit wird abfiltrirt und nach dem Trocknen mit heissem Alkohol das entstandene 1.3.4.5-Trichlornitrobenzol (NO₂ an 1) ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig wurden gelbliche Nadelchen erhalten, welche zwar kein reines Product darstellten, aber zur Reduction ausreichend rein waren. Mit Zinn und Salzsäure in bekannter Weise behandelt, lieferten sie das 1.3.4.5-Trichloranilin (NH₂ an 1), dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, spröden, fast farblosen Nadeln, welche bei 100° schmelzen. (Gef. Cl 54.21 pCt., Ber. Cl 54.14 pCt.)

C_6Cl_7HO , bei 98° bzw. 80° schmelzend. Das höher schmelzende (α) entsteht in grösserer Menge und ist leicht rein zu erhalten, während die Darstellung des anderen (β) sehr mühsam ist.

Beilstein¹⁾, welcher durch Chloriren von *m*-Chloracetanilid eine Verbindung C_6Cl_7HO erhielt, fand $78.5 - 80^\circ$ Schmelzpunkt, er dürfte wohl ein Gemenge der beiden Verbindungen in Händen gehabt haben. Der Bildung dieser Ketochloride geht jedenfalls eine Verseifung des Chloracetanilids voraus, wir haben es deshalb nicht für nöthig gehalten, diese Versuche zu wiederholen.

Die Darstellung aus *m*-Chloranilin bietet keine Schwierigkeit, die Ausbeute ist eine gute; man erhält 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das *m*-Chloranilin wird in 10 Thl. Eisessig gelöst, 1 Th. conc. Salzsäure zugefügt und nun ohne zu kühlen Chlor eingeleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich stark und scheidet bald feine weisse Nadeln in so reichlicher Menge ab, dass sie breiartig wird. Diese Nadeln sind *v*-Tetrachloranilin, identisch mit den von Beilstein und Kurbatow durch Reduction von *v*-Tetrachlornitrobenzol erhaltenen Verbindung. Man fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, bis nichts mehr aufgenommen wird und lässt dann verschlossen stehen, das Tetrachloranilin geht in Lösung und nach und nach scheiden sich kleine glänzende Kryställchen von Salmiak ab, denen sich bald Krystalle des reinen Heptochlorids beimischen. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit, welche noch freies Chlor enthalten muss, von den Krystallen getrennt, die Hälfte des Eisessig im luftverdünnten Raum im Wasserbade abdestillirt und die Lösung in einer Schale stehen gelassen. Sobald sich eine dicke Krystallkruste abgesetzt hat, giesst man ab, wäscht mit etwas Eisessig nach und lässt weiter verdunsten; haben sich von Neuem Krystalle abgeschieden, so wird wieder abgegossen, nochmals stehen gelassen und dieses so lange wiederholt, als noch Krystallabscheidung erfolgt. Zuletzt bleibt ein allmählich erstarrendes Oel, im Wesentlichen aus dem bei 80° schmelzenden Keton bestehend; man presst die Krystallkuchen aus und krystallisirt wiederholt aus Aether-Benzin um; ist noch viel des 98° -Ketons vorhanden, so müssen die Krystalle durch Auslesen getrennt werden.

Die nach dem Abdestilliren des Eisessigs erhaltene erste Krystallisation und ebenso die neben dem Salmiak abgeschiedenen Krystalle sind in der Regel nicht ganz frei von der niedrig schmelzenden Verbindung, einmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Benzin genügt zur Reinigung. Die weiteren Krystallisationen enthalten immer beide Formen, man krystallisirt ebenfalls aus Aether-Benzin, liest die leicht kenntlichen monoklinen Krystalle des bei 98° schmelzenden

¹⁾ Diese Berichte 11, 2182.

Ketons aus und sucht das isomere in der Lauge anzuhäufen, um es schliesslich in grösseren Krystallen bekommen und ebenfalls auslesen zu können.

α -Verbindung: Schmelzpunkt 98°.

Krystallisirt aus Aether-Benzin in grossen glänzenden farblosen Säulen von ausgeprägt monoklinem Habitus, welche beim Aufbewahren Glanz und Durchsichtigkeit verlieren. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich, weniger in kaltem Benzin. Der Geruch ist sehr charakteristisch, stark campherartig. Beim Erhitzen auf 170° tritt Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Hexachlorketon ein, bei höherer Temperatur wird auch Chlor frei.

Analyse: Ber. für C_6Cl_7HO .

Procente: C 21.36, H 0.30, Cl 73.59.

Gef. » » 21.38, » 0.42, » 73.23.

Charakterisirt ist dieses Heptachlorketon durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich reduciren lässt. Von Zinnchlorür, Natriumsulfit oder Jodkalium wird es in essigsaurer Lösung zu Tetrachlorphenol, identisch mit dem von Zincke und Wallbaum¹⁾ erhaltenen reducirt, beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig geht es in Pentachlorphenol über, ebenso beim Erhitzen mit Alkohol auf 250°.

β -Verbindung. Schmelzpunkt 80°.

Krystallisirt aus Aether-Benzin in schönen glänzenden Krystallen, welche ihrer Auslöschungsrichtung nach rhombisch sind. Es zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse, wie die bei 98° schmelzende Verbindung.

Analyse: Ber. für C_6Cl_7HO .

Procente: C 21.36, H 0.30, Cl 73.59.

Gef. » » 21.93, » 0.60, » 73.12.

Von der isomeren Verbindung unterscheidet es sich wesentlich durch sein Verhalten beim Erhitzen, gegen einige Reductionsmittel und gegen Kaliumacetat. Beim Erhitzen auf 220° spaltet sich Chlor-

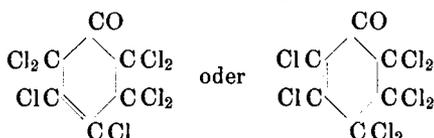
¹⁾ Ann. Chem. 261, 246. Aus warmem Benzin umkrystallisirt, schmolz das von uns dargestellte Tetrachlorphenol bei 65.5° (Zincke und Wallbaum 67°), die Benzoylverbindung bei 114.5° (Zincke und Wallbaum 113—115°). Die Acetylverbindung mit Acetylchlorid dargestellt, bildet durch Zusatz von Wasser aus der Lösung in Eisessig abgeschieden, weisse glänzende Nadeln, welche bei 59° schmelzen. (Ber. 51.78 Cl. Gef. 52.10 Cl). Salpetersäure oxydirt das Tetrachlorphenol zu Trichlorchinon. (Schmp. 166°). Chlor führt es in Heptachlorketon über; ob nur das eine entsteht oder beide, konnten wir nicht entscheiden.

wasserstoff und Chlor ab und es entsteht eine Verbindung, welcher die Formel $C_{12}Cl_8O_2$ zuzukommen scheint.²⁾

Zinnchlorür reducirt zu Tetrachlorphenol, Alkalisulfit und Jodkalium in Eisessiglösung zu Pentachlorphenol, die Einwirkung von Jodkalium erfolgt in der Kälte nur sehr langsam, rasch beim Erhitzen, Kaliumacetat endlich entzieht nur Chlorwasserstoff, es entsteht Hexachlorketodihydrobenzol, identisch mit dem durch Erhitzen der isomeren Heptachlorverbindung erhaltenen.

Gegen Natriummethylat verhalten sich die beiden Heptachlorketone insofern gleich, als beide das Methylat $C_7Cl_3(OCH_3)_4O$ liefern, welches auch aus dem Hexachlorketon entsteht. Bei dem α -Heptachlorketon entsteht aber gleichzeitig in reichlicher Menge Pentachlorphenol, während die β -Verbindung glatter reagirt. Mit den in der Einleitung entwickelten Anschauungen über die Constitution der beiden Heptachlorketone dürfte das wohl im Einklang stehen.

Octochlorketotetrahydrobenzol.



Man löst Pentachlorphenol²⁾ in 10 Theile Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlor, lässt sie einige Zeit stehen und verdunstet dann den Eisessig. Der ausgepresste Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt. Auf diese Weise ist die Verbindung von Benedikt³⁾ dargestellt worden, später haben Zincke und Wallbaum sie durch Chloriren von Perchlor-*m*-Oxybenzoesäure erhalten. Aus der Hexachlorketoverbindung lässt sich nach unseren Beobachtungen das Octochlorid nicht darstellen, ebensowenig aus

¹⁾ Dieselbe Verbindung entsteht bei 260—270° aus dem Hexachlorketon und α -Heptachlorketon, welches zunächst Salzsäure verliert. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich, lässt sich aber aus Nitrobenzol ganz gut umkrystallisiren; man erhält weiche glänzende Nadeln von rein weisser Farbe, welche bei 280° noch nicht schmelzen. Irgend welchen Umänderungen haben wir die Verbindung nicht unterziehen können, sie ist ausserordentlich beständig. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel $C_{12}Cl_8O_2$, (Gef. 31.91 resp. 31.78 C und 62.03 Cl. Die erste Verbrennung auf nassem Wege. Ber. 31.34 C und 61.70 Cl). Wahrscheinlich liegt in der Verbindung ein Diphenylderivat vor.

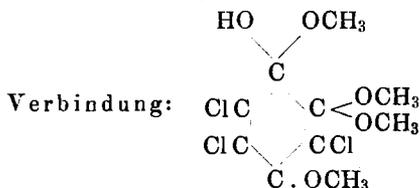
²⁾ Die Darstellung von Pentachlorphenol gelingt recht gut nach der von Weber und Wolff angegebenen Methode aus Hexachlorbenzol (diese Berichte 18, 335). Aus je 5 g Hexachlorbenzol wurden 3 bis 3.2 g Pentachlorphenol gewonnen; 1 g blieb unverändert.

³⁾ Monatsh. für Chemie 4, 607.

Chlorderivaten des Anilins, die Aufnahme von Chlor geht hier nur bis zur Bildung des Hexachlorketons. Umgekehrt haben wir aus dem Pentachlorphenol das Hexachlorketon nicht erhalten können, es entstand immer das Octochlorketon. Benedikt hat dagegen einmal eine kleine Quantität eines Hexachlorids abscheiden können, wenigstens stimmt die Chlorbestimmung für das Vorliegen desselben.

Das Octochlorid bildet grosse, glänzende, nur wenig gefärbte Krystalle. Es schmilzt bei 103° (Zincke und Wallbaum $105-106^{\circ}$) und ist unzersetzt flüchtig. Reduktionsmittel führen es in Pentachlorphenol über, von methylalkoholischem Kali wird es in der Kälte nicht angegriffen, erst beim Erhitzen erfolgt allmählich Zersetzung unter Abscheidung von Chlornatrium, welche aber zu unerquicklichen braunen Producten führt.

Einwirkung von Natriummethylat auf das Hexachlorketon und die beiden Heptachlorketone.



Wie bereits mehrfach erwähnt worden ist, entsteht aus den genannten drei Verbindungen unter dem Einfluss von Natriummethylat ein und dieselbe Verbindung: obiges Methylat, welches zugleich Acetal und Hemiacetal ist. Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz haben wir ausschliesslich das sehr leicht zugängliche Gemenge der beiden Heptachlorketone benutzt, wie es auf oben angegebene Weise erhalten wird.

Die Darstellung des Methylats geschieht in folgender Weise: Je 30 g der Ketochloride werden in 60 g Methylalkohol gelöst, die Lösung gut durch Eis gekühlt und nun langsam unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 11 g Natrium in 100 g Methylalkohol zuliessen gelassen. Die Reaction ist eine energische, von starker Wärmeentwicklung begleitete, weshalb stets für ausreichende Kühlung Sorge getragen werden muss. Ist alles Methylat eingetragen, so lässt man noch einige Zeit in Eis stehen, verdünnt dann die schwach alkalische, gelbliche Flüssigkeit mit Eisstücken und Wasser (zusammen 300 g), wodurch das reichlich abgeschiedene Kochsalz in Lösung geht und ein indifferentes, bisweilen etwas harziger Körper abgeschieden wird. Von diesem wird abfiltrirt und die Flüssigkeit sogleich in mit Eis versetzte Salzsäure einfliessen gelassen, das Methylat scheidet sich neben Pentachlorphenol als weisser flockiger

Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen wird. Das Pentachlorphenol geht in Lösung, das Methylat bleibt als weisses Pulver zurück. Man erhält etwa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute¹⁾.

Zur Reinigung krystallisirt man aus Aceton oder warmem Methylalkohol um, muss aber zu langes Erwärmen vermeiden, da leicht Zersetzung unter Abspaltung von Methylalkohol eintritt, die Flüssigkeit färbt sich dann gelb und scheidet auf Zusatz von Wasser ein gelbes Oel ab, welches langsam krystallinisch wird (vgl. die folgende Verbindung).

Das Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4O$ bildet wasserhelle, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle; es schmilzt bei raschem Erhitzen unter Gelbfärbung bei $142-143^\circ$, bei langsamem Erhitzen tritt Zersetzung und Gelbfärbung schon bei viel niedrigerer Temperatur ein. In Aether und Benzin löst sich die Verbindung schwer, etwas leichter in Benzol, leicht in heissem Methylalkohol, in Aceton und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}Cl_3O_5$.

	Procente: C 37,57,	H 4,10,	Cl 33,29.
Gef. »	« 37,59, 37,40,	« 4,26, 3,96,	« 33,32, 33,71.

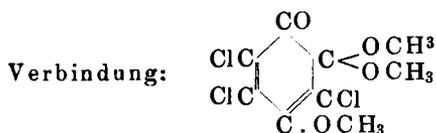
Die Verbindung zeigt einen deutlich sauren Charakter, sie löst sich in Ammoniak, Soda, Baryt mit gelblicher Farbe zu salzartigen Verbindungen. Die Lösung des Baryumsalzes wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, im luftverdünnten Raum trocknet sie zu einer körnig-krystallinischen gelblichen Masse ein.

Beim Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln spaltet das Methylat ein Mol. Methylalkohol ab und geht in die indifferente Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ über (s. unten); mit Natronlauge oder Barytwasser tritt weiter gehende Zersetzung ein, es entsteht die alkali-

¹⁾ Die Flüssigkeit, aus welcher Methylat und Pentachlorphenol gefällt worden sind, enthält noch von letzterem, sowie verschiedene andere Producte, welche aber nicht krystallisiren wollten, wir haben diese Nebenproducte, so gut es ging, auf Pentachlorphenol und das später zu beschreibende Trichloroxychinon verarbeitet. Man zieht die Flüssigkeit mit Aether aus, lässt abdunsten, löst in etwas Eisessig, setzt Salzsäure zu und kocht kurze Zeit, wodurch das Oxychinon entsteht. Es wird wieder mit Aether ausgezogen und der Rückstand, welchen der Aether hinterlässt, mit wässriger schwefliger Säure übergossen. Das Trichloroxychinon geht als Hydroverbindung in Lösung, die Pentachlorverbindung bleibt ungelöst. Das Hydrochinon kann mit Aether ausgeschüttelt werden, scheidet sich aber auch schon beim Stehen der Lösung ab, weshalb diese bald vom Phenolderivat abfiltrirt werden muss.

Was den bei der Darstellung des Methylats sich bildenden indifferenten Körper angeht, so lässt sich derselbe durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure reinigen und schmilzt dann bei 183° ; er ist sehr beständig und scheint eine complicirtere Zusammensetzung zu besitzen.

lösliche Verbindung: $C_6Cl_3(OCH_3)_2(OH)O$; beim Kochen mit Säuren spalten sich alle Methoxyle ab unter Bildung von Oxychinon $C_6Cl_3(OH)O_2$



Wird aus dem Methylat durch längeres Erhitzen auf 130° dargestellt; weniger sicher ist die Darstellung durch Kochen der Lösungen des Methylats in Aceton, Methylalkohol oder Eisessig.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in dicken, durchsichtigen, gelben Tafeln, welche bei 78° schmelzen; sie ist in Benzin schwer, in Aether, Eisessig, Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Cl_3O_4$.

Procente: C 37,57, H 3,16, Cl. 37,00.

Gef. « « 37,42, « 3,36, « 37,34.

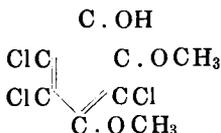
Charakterisirt ist die Verbindung durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Alkohol addirt, es genügt, der Lösung in Methylalkohol einige Tropfen wässriges Alkali hinzuzufügen, um das Methylat zurückzuerhalten.

Ebenso leicht wird Aethylalkohol aufgenommen, das entstehende Aethylat ist leichter zersetzlich wie das Methylat, man kann es nicht umkrystallisiren, sondern reinigt es durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Essigsäure, es bildet dann kleine weisse, bei etwa 140° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, deren Chlorgehalt 31,52 pCt. betrug, während sich 31,89 pCt. berechnen.

Im Uebrigen ist die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ ein Chinon, also ein Dihydrobenzolderivat, durch Reductionsmittel — Zinnchlorür, Alkalisulfit — geht sie in ein wirkliches Benzolderivat, in $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH$, in Trichlor-*o,p*-dimethoxyphenol über, welches auch direct aus dem Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4OH$ erhalten werden kann.

Beim Erwärmen mit Alkali geht die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ in Lösung, es findet Austausch von OCH_3 gegen OH statt, das entstehende Product ist identisch mit dem aus dem Methylat auf gleiche Weise erhaltenen; es ist ebenfalls noch ein Chinon.

Trichlor-*o,p*-dimethoxyphenol,



Man stellt es am besten aus dem Methylat her. Dasselbe wird in Mengen von 1—2 g in etwa 6—8 Thl. Eisessig gelöst, die

Lösung zum Sieden erhitzt und eine frisch bereitete concentrirte Lösung von Zinnchlorür zugefügt. Die Lösung nimmt anfangs eine dunkle Färbung an, wird aber bei weiterem Erwärmen mit Zinnchlorür wieder hellgelb und dann auf Zusatz von etwas Salzsäure fast farblos. Man verdünnt nun mit verdünnter Salzsäure und lässt einige Zeit stehen; das Reductionsproduct scheidet sich in Form feiner Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen wird aus heissem Benzin umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nicht sehr gross, im günstigsten Fall erhält man aus 5 g Methylat 2 g. Die Benzinmutterlaugen enthalten bisweilen in geringer Menge einen zweiten Körper, dessen Natur wir aber nicht ermitteln konnten. In der Zinnflüssigkeit sind nur noch ölige Producte enthalten.

Etwas besser ist die Ausbeute bei Anwendung von Alkalibisulfit, trotzdem dass sich hier zwei Nebenproducte bilden, der auch durch Alkali entstehende Körper, $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH.O$ und das Trichloroxyhydrochinon, welches durch vollständige Verseifung entsteht.

Man verfährt ähnlich, wie oben, löst in 10 Thl. Eisessig, erhitzt zum Sieden und fügt nun einen sehr grossen Ueberschuss von Alkalibisulfit zu (etwa das gleiche Volum der käuflichen conc. Lösung). Beim Erwärmen tritt allmählich hellere Farbe ein, dann wird mit dem doppelten Volum verdünnter Salzsäure versetzt und stehen gelassen; in der Regel ist die ausgeschiedene Substanz für die weitere Verwendung ausreichend rein. Im Filtrat sind die Nebenproducte enthalten, man kann sie durch Ausschütteln mit Aether gewinnen und durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen und trennen; färben sie sich dunkel, so löst man zweckmässig in wässriger schwefliger Säure und zieht wieder mit Aether aus.

Der Trichloroxyhydrochinondimethyläther wie die Verbindung auch genannt werden kann, krystallisirt aus heissem Benzin in langen farblosen Nadeln, welche bei 110° schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist er leicht löslich, kohlen-saures Natron und Natron-lauge lösen ohne Veränderung.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_3H_7O_3$.

Procente: C 37.30, H 2.75, Cl 41.32.

Gef. » » 37.39, » 2.81, » 41.56.

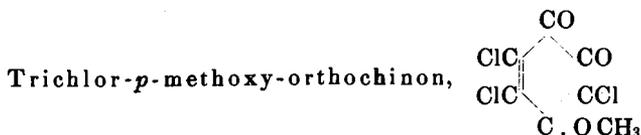
Acetylverbindung. Mit Acetylchlorid dargestellt und aus Petroleum-äther umkrystallisirt. Grosse, wasserhelle dicke Tafeln, Schmelzpunkt 65° , in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_3(OCH_3)_2OC_2H_3O$.

Procente: Cl 35.52.

Gef. » » 35.57.

Der Dimethyläther unterliegt unter Abspaltung von Methyl leicht der Oxydation, beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht



Die Oxydation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da leicht Verseifung eintritt und sich Trichloroxychinon bildet. Der oben beschriebene Dimethyläther des Trichloroxyhydrochinons wird in kleinen Mengen mit Eisessig zum Brei angerührt und nun vorsichtig tropfenweise die eben ausreichende Menge von Salpetersäure l. 4 spec. Gew. zugefügt. Die Oxydation tritt sofort ein, der Aether löst sich unter Entwicklung von Stickoxyden mit tiefrother Farbe, man lässt kurze Zeit stehen und fügt dann tropfenweise Eiswasser zu bis Abscheidung des *o*-Chinonderivates beginnt, beim Stehen krystallisirt dann die Hauptmenge in tiefrothen dicken Nadeln aus, durch weiteren Zusatz von etwas Wasser kann der Rest abgeschieden werden. In der Mutterlauge bleibt das entstandene Trichloroxychinon, durch Aether wird es der Lösung entzogen.

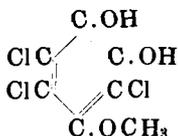
Der Methyläther des Trichlor-*p*-oxy-*o*-chinons zersetzt sich verhältnissmässig leicht, er ist aber doch beständiger wie z. B. Tetrachlor- und Tetrabrom-*o*-benzochinon; aus warmem Benzol-Benzin kann er umkrystallisirt werden, man erhält tiefrothe, bei 93 bis 94° schmelzende Blättchen, welche ausser in Benzin in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)O_2$.

Procente: C 34.81, H 1.25, Cl 44.06.

Gef. » » 35.29, » 1.36, » 43.77.

Mit Alkali übergossen, nimmt der Körper eine blaugrüne Farbe an und löst sich dann langsam zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche kleine Mengen der entsprechenden Hydroverbindung zu enthalten scheint. Von wässriger schwefliger Säure wird das *o*-Chinonderivat leicht und glatt reducirt; in essigsaurer Lösung geht es auf Zusatz von conc. Salzsäure in Trichlor-oxy-*p*-chinon über, d. h. es tritt Verseifung und Umlagerung ein. Die rothe Lösung des Aethers färbt sich durch die Salzsäure bedeutend dunkler, sie enthält jetzt jedenfalls das Trichlor-*p*-oxy-*o*-chinon, wird aber rasch heller und scheidet das isomere *p*-Chinonderivat in orangegelben Blättchen ab. Das *o*-Derivat wird wie ähnliche Verbindungen des β -Naphthochinons nicht beständig sein.

Trichlor-*p*-methoxybrenzcatechin,

Entsteht aus dem oben beschriebenen *o*-Chinonderivat durch Reduction mit wässriger schwefeliger Säure in der Kälte; durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol und später verdünntem Methylalkohol wird es gereinigt.

Feine weisse Nadeln oder dicke spitzige Krystalle (aus Benzol). Schmp. 118°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Kohlensaures Natron und Aetznatron lösen ohne Veränderung. Salpetersäure oxydirt zu dem entsprechenden *o*-Chinon.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$.

Proc.: C 34.53, H 2.07, Cl 43.69.

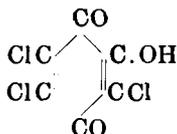
Gef. » » 34.34, » 2.28, » 43.59.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt, aus Petroleumäther krystallisirt. Kurze, dicke, zu strahligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$.

Procente: Cl 32.48.

Gef. » » 32.63.

Trichlor-*o*-oxy-*p*-Chinon,

Wird am einfachsten aus dem Methylat dargestellt; man löst dasselbe in heisser Essigsäure, setzt etwas conc. Salzsäure zu und kocht einige Zeit; die Umwandlung erfolgt ziemlich rasch. Die rothe Lösung wird erkalten gelassen, wobei sich der grösste Theil des Oxychinons in rothen Blättern ausscheidet; der Rest kann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Auch aus verschiedenen Umwandlungsproducten des Methylats kann das Oxychinon gewonnen werden, namentlich leicht aus dem *o*-Chinonderivat, welches durch Mineralsäuren sofort in das Trichloroxychinon übergeht. Nebenproducte von den Darstellungen der vorher beschriebenen Verbindungen lassen sich oft auf diese Verbindung verarbeiten; man kocht in Eisessiglösung mit conc. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und zieht mit Aether aus.

Das Trichloroxy-*p*-chinon zeichnet sich dadurch aus, dass es in zwei Modificationen auftritt, einer orangerothern und einer mehr

gelben; letztere ist die stabile. Der Schmelzpunkt liegt bei 194°. Die orangerothe bildet sich beim langsamen Krystallisiren aus der gelben Verbindung, namentlich aus einer ätherischen Lösung, welche etwas Eisessig enthält, werden dicke, gut ausgebildete, durchsichtige Prismen erhalten, welche beim Liegen langsam, beim Erwärmen rasch in die gelbe Form übergehen, die rothen Krystalle werden an einzelnen Stellen gelb und zerfallen schliesslich zu einem gelben Pulver. In den Löslichkeitsverhältnissen beider Formen zeigt sich kein auffallender Unterschied, sie sind in Benzin schwer, in Benzol, Aether, Eisessig leicht löslich; auch gegen Alkali verhalten sich beide ganz gleich.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OH)_2$

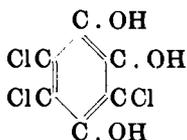
Procente: C 31.67, H 0.45, Cl 46.77.

Gef. » » 31.98, » 0.76, » 46.37.

In Wasser löst sich das Trichloroxy-*p*-chinon mit tief violetter Farbe, durch Zusatz von Mineralsäure verschwindet die Färbung sofort, nicht aber durch Essigsäure, noch charakteristischer ist das Verhalten gegen Alkali. Mit Natronlauge in Berührung gebracht färbt sich die Verbindung dunkel und löst sich dann zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit, beim Verdünnen mit Wasser tritt tief violette Färbung ein, welche durch Mineralsäure verschwindet. Es sind diese Erscheinungen, welche mit den neueren Dissociationstheorien recht hübsch im Einklang stehen.

Durch Erwärmen mit Alkali geht das Trichloroxychinon in Chloranilsäure über.

Trichloroxyhydrochinon,



Entsteht aus der oben beschriebenen Verbindung beim Zusammenbringen mit schwefliger Säure. Das Chinon löst sich rasch auf, beim Stehen scheidet sich das Hydrochinon körnig-krystallinisch aus; man filtrirt und krystallisirt aus heissem Benzol um.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in langen breiten Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von Benzol rasch verwittern, aus warmem Eisessig scheidet sie sich in dicken klaren Krystallen ab, welche Eisessig enthalten; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Benzin schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OH)_3$.

Procente: C 31.40, H 1.32, Cl 46.36.

Gef. » » 31.49, » 1.58, » 46.40.

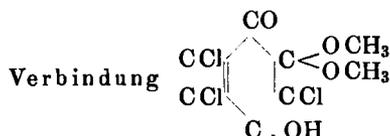
Die Verbindung löst sich farblos in Wasser, beim Erhitzen tritt violette Färbung ein; Alkali giebt eine tiefgrüne, beim Stehen bräunlich werdende Lösung, es entsteht hierbei durch Oxydation Trichloroxychinon.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt, aus Benzin-Benzol umkrystallisirt. Feine weisse Nadeln. Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$.

Procente: Cl 29.92.

Gef. » » 29.84.



Entsteht durch Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$, kann aber direct aus dem Methylat $C_6Cl_3(CH_3)_4OH$ dargestellt werden. Man erwärmt dasselbe mit verdünnter Natronlauge so lange auf dem Wasserbade, bis verdünnte Essigsäure nur noch geringe Abscheidung von unverändertem Methylat giebt, dann lässt man vollständig erkalten, säuert mit Essigsäure an, filtrirt von ausgeschiedenem unverändertem Methylat, setzt ausreichend Salzsäure zu, filtrirt eventuell nochmals, zieht wiederholt mit Aether aus und krystallisirt den beim Verdunsten des Aethers gebliebenen, gut ausgepressten Rückstand aus heissem Benzol um.

Kurze dicke kaum gefärbte Nadeln, welche durch Abgabe von Benzol rasch verwittern, sie schmelzen bei 159—160° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Wasser löst bemerkbare Mengen, Benzin nur sehr wenig, Alkohol, Aether, Eisessig reichlich.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_3H_7O_4$.

Procente: C 35.12, H 2.59, Cl 38.90.

Gef. » » 35.42, » 2.57, » 38.96.

Auch diese Verbindung geht leicht in das Oxy-*p*-Chinon, $C_6Cl_3(OH)Q_2$ über, schon beim Kochen mit Wasser erfolgt diese Zersetzung, leicht tritt sie durch Säuren ein, nicht aber bei Gegenwart von Alkali. Durch Reduction in alkalischer Lösung wird ein Molekül CH_3OH abgespalten und Sauerstoff in Hydroxyl übergeführt.

Die Salze, welche die Verbindung zu bilden vermag, sind intensiv gelb gefärbt, das Baryumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, es bildet kleine goldgelbe glänzende Täfelchen, in Wasser ist es leicht löslich.

Analyse: Berechnet Procente Ba 18.57

Gefunden » » 18.39.

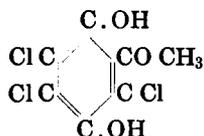
Acetylverbindung. Mis Essigsäureanhydrid dargestellt und aus Benzin umkrystallisirt. Dicke farblose Prismen oder Tafeln, Schmelzpunkt 91° .

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)_2(O C_2H_3O)O$.

Procente: Cl 33.72.

Gef. » » 33.96.

Trichlor-*o*-methoxyhydrochinon,



Diese mit dem oben beschriebenen Trichlormethoxybrenzcatechin isomere Verbindung entsteht aus der vorhergehenden durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung. Man muss auf dem Wasserbade so lange erhitzen, bis Entwicklung von Wasserstoff deutlich sichtbar ist und die Flüssigkeit die gelbe Farbe verloren hat, dann wird er erkalten gelassen, rasch filtrirt und mit Salzsäure stark angesäuert. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet nach einiger Zeit einen Theil des Reductionsproducts in Nadeln ab, welche nach dem Trocknen aus Benzin unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisirt werden. Den in der sauren Flüssigkeit verbliebenen Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether.

Das Trichlormethoxyhydrochinon krystallisirt aus Benzin-Benzol in compacten, harten, farblosen Krystallen, welche bei 116° schmelzen, aus heisser verdünnter Salzsäure in dicken glänzenden, wasserhaltigen Nadeln, aus Eisessig ebenfalls in Nadeln, welche Eisessig enthalten und verwittern.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)(OH)_2$

Procente: C 34.53, H 2.07.

Gef. » » 34.51, » 2.15.

Kohlensaures Natron löst ohne Zersetzung; Salpetersäure oxydirt zu Trichloroxy-*p*-chinon, ein Methoxy-*p*-chinon hat noch nicht isolirt werden können.

Die Acetylverbindung, welche leicht entsteht ist bis jetzt harzig geblieben und zeigt keine Neigung zur Krystallisation.