

0.1304 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66.

Gef. » 70.48, » 10.54.

Das Carveol geht also unter den beschriebenen Bedingungen durch Aufnahme von einem Mol Wasser in ein Hydrat über. Bei der Wasserabspaltung mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung schied sich ein Öl von Cineol-artigem Geruch ab, was auf Ätherifizierung der Hydroxylgruppen gedeutet werden kann.

Wir wollen schließlich noch bemerken, daß das Carveol im hiesigen Laboratorium auch aus Kümmelöl isoliert worden ist, wöber gelegentlich berichtet werden wird.

Hamburg-Billbrook, August 1914. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.

375. Alfred Eickert und Karl Steiner:

Chlorierungen cyclischer Ketone mit Antimonpentachlorid.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 10. August 1914.)

Das Antimonpentachlorid ist als energisch wirkendes Chlorierungsmittel und als Chlorüberträger bereits des öfteren mit Erfolg angewendet worden¹⁾. Die Bedingungen, unter denen die Reaktion ausgeführt wurde, waren aber nicht immer die günstigsten. So kam es, daß manche der Forscher, wie z. B. Merz und Weith²⁾, Hartmann³⁾ durch allzu energische Anwendung dieses Mittels eine Zerstörung der ursprünglich verwendeten Substanzen herbeiführten, wobei sie als Endprodukte der Chlorierung nur Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlor-äthan und Hexachlor-benzol erhielten.

Wir haben nun gefunden, daß es zur Ausführung dieser Reaktion am günstigsten ist, wenn man mit einem großen Überschuß von Antimonpentachlorid bei nicht zu hoher Temperatur und unter Zusatz von etwas Jod⁴⁾ arbeitet.

Eine besonders überraschende Beobachtung machten wir, als wir das Verhalten cyclischer Ketone gegen Antimonpentachlorid untersuchten. Zunächst tritt Perchlorierung ein; die gebildete Verbindung ist nun gegen eine weitere Einwirkung des Chlorierungsmittels ver-

¹⁾ Eine Literaturzusammenstellung s. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, S. 413, 418.

²⁾ B. 16, 2870 [1883].

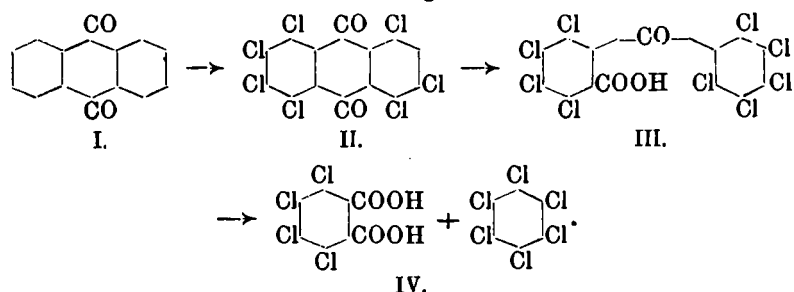
³⁾ B. 24, 1025 [1891].

⁴⁾ Gnehm und Bänziger, A. 296, 63 [1897].

schieden beständig und zerfällt eventuell unter Bildung perchlorierter Säuren. Nur bei fortgesetzter Behandlung mit Antimonpentachlorid entsteht Hexachlor-benzol.

Am interessantesten verläuft die Reaktion beim Anthrachinon. Es tritt zunächst Chlorierung ein unter Bildung von Heptachlor-anthrachinon (II), welches wohl die höchste beständige Chlorierungsstufe des Anthrachinons darstellt. Bei weiterer Einwirkung des Chlorierungsmittels tritt eine Aufspaltung des Moleküls ein unter Bildung von Perchlorbenzoyl-benzoesäure (III). Weitere Behandlung dieser Verbindung mit Antimonpentachlorid führt zu Hexachlorbenzol und Tetrachlor-phthalsäure.

Der Reaktionsverlauf ist der folgende:



Das Heptachlor-anthrachinon krystallisiert aus Chlorbenzol in gelbgrünen Nadeln vom Schmp. 380°.

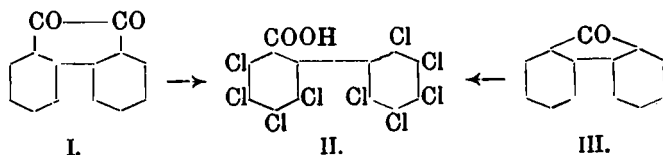
$C_{14}HO_2Cl_7$. Ber. C 37.40, H 0.22, Cl 55.26.
Gef. » 37.39, » 0.27, » 55.43.

Die Perchlorbenzoyl-benzoesäure bildet diamantglänzende, rhomboedrische Krystalle aus Eisessig, die bei 263—266° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}HO_2Cl_9$. Ber. C 31.41, H 0.19, Cl 59.52.
Gef. » 31.60, » 0.27, » 59.53.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt sie in Pentachlorbenzol und Tetrachlor-phthalsäure.

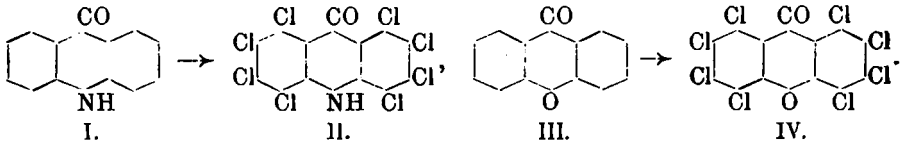
Phenanthrenchinon und Fluorenon sind weniger widerstandsfähig gegen Antimonpentachlorid und liefern vorwiegend Perchlorphenyl-benzoesäure (II) neben geringen Mengen von Perchlordiphenyl:



Perchlorphenyl-benzoesäure, Blättchen aus Eisessig, Schmp. 264°.

$C_{12}HO_2Cl_9$. Ber. C 30.70, H 0.20, Cl 62.80.
Gef. • 30.75, » 0.32, • 62.88.

Acridon und Xanthon sind sehr beständig gegen Antimonpentachlorid und liefern vorwiegend Perchlorprodukte neben geringen Mengen Pentachlor-benzoesäure:



Octachlor-acridon (II), gelbgrüne Nadeln aus Chlorbenzol, Schmp. 340°.

$C_{12}HONCl_8$. Ber. C 33.13, H 0.21, N 2.98, Cl 60.27.
Gef. » 33.23, » 0.28, » 3.37, » 60.69.

Octachlor-xanthon (IV), gelbe Nadeln aus Chlorbenzol, Schmp. 324°.

$C_{12}O_2Cl_8$. Ber. C 33.07, Cl 60.14.
Gef. » 33.42, » 60.11.

Wir beabsichtigen, das Studium dieser interessanten Reaktion noch weiter zu verfolgen; diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange. Wir bitten daher die geehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch für einige Zeit reservieren zu wollen.

Prag, Chemisches Laboratorium der k. k. deutschen Universität.

**376. H. Thierfelder und C. P. Sherwin:
Phenylacetyl-glutamin, ein Stoffwechsel-Produkt des menschlichen Körpers nach Einnahme von Phenyl-essigsäure.**

[Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. August 1914).

Nach Einnahme von Phenyl-essigsäure erscheint Phenacetursäure im Harn von Hunden und Kaninchen (E. und H. Salkowski¹⁾). Hühner scheiden zugeführte Phenyl-essigsäure als Phenacet-ornithursäure aus (Totani²⁾). Über ihr Verhalten im menschlichen Körper ist nichts Sicheres bekannt. Hotter³⁾ gelang es nicht, im Harn von

¹⁾ B. 12, 653 [1879]; H. 7, 161 [1882/83].

²⁾ H. 68, 75 [1910].

³⁾ J. pr. [2] 38, 117 [1888].