

Über die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins

von

M. Schneider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1899.)

Hlasiwetz und Habermann¹ haben seinerzeit nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Phloroglucin Dichloressigsäure gebildet wird. Zinke und Kegel² haben diese Versuche wiederholt und gefunden, dass die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin nicht in so einfacher Weise verläuft. Sie haben durch ihre interessanten Untersuchungen gezeigt, dass der Verlauf des Processes abhängig ist, ob während der Einwirkung des Chlors Wasser gegenwärtig ist oder nicht. Bei der Einwirkung von Chlor auf wasserfreies Phloroglucin, das in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt ist, bildet sich zunächst Trichlorphloroglucin, welches weiter zu Hexachlortriketo-R-hexylen verwandelt wird. Dieses Product hat die Eigenschaft, durch Wasser in Kohlensäure, Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton zerlegt zu werden. Diese beiden Substanzen entstehen denn auch bei Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Phloroglucinlösung oder bei Einwirkung von Chlor auf feuchtes Phloroglucin. Zinke hat auch weiter mit seinen Schülern die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin studirt und hat einerseits die von Benedikt³ und Benedikt und Hazura⁴

¹ Annalen für Chemie und Pharmacie, 155, S. 133—136.

² Berl. Ber., XXII, S. 1467—1477.

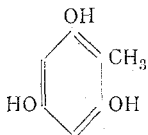
³ Monatshefte für Chemie, 1, 367.

⁴ Monatshefte für Chemie, VI, 702.

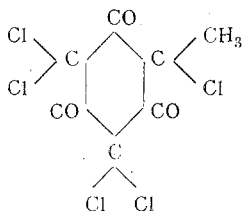
erhaltenen Resultate rectificirt und gefunden, dass die Einwirkung von Brom auf das Phloroglucin in wesentlich complicirter Weise vor sich geht als die des Chlors.

Die schönen Resultate, die Zinke bei seinen Untersuchungen erhalten hat, liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten der Homologen des Phloroglucins gegen Halogene, und zwar hauptsächlich gegen Chlor zu untersuchen, um weitere Aufschlüsse über die Reactionsweise zu gewinnen und zu bestimmen, in welcher Art der Eintritt von Methylresten in das Phloroglucin den von Zinke beobachteten Reactionsverlauf beeinflusst.

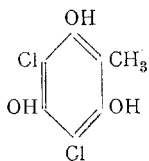
Ich will nun gleich vorausschicken, dass auch bei den Homologen des Phloroglucins die Einwirkung des Chlors, je nachdem bei der Reaction Wasser gegenwärtig ist oder nicht, verschieden verläuft. Bei gänzlicher Ausschliessung desselben verhalten sich das Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphloroglucin ganz analog dem Phloroglucin, und zwar wird aus dem Methylphloroglucin



zunächst durch Austritt der Wasserstoffe der Hydroxylgruppen und Anlagerung von Chlor ein R-hexylen-derivat von folgender Constitution gebildet

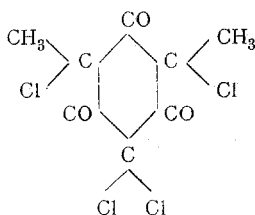


welches als Methylpentachlorotriketo-R-hexylen anzusehen ist. Dasselbe kann in analoger Weise wie das Hexachlorotriketo-R-hexylen Zinke's durch Einwirkung reducirender Agentien in ein wahres Phloroglucinderivat (Dichlormethylphloroglucin) von der Zusammensetzung

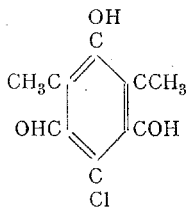


verwandelt werden.

In ähnlicher Weise wird auch das Dimethylphloroglucin durch Chlor bei Ausschluss von Wasser in ein

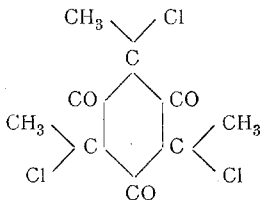


Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen übergeführt, das durch Reduktionsmittel in das



Monochlordimethylphloroglucin verwandelt werden kann.

Das Trimethylphloroglucin endlich gibt bei der Behandlung mit Chlor ein nach der Formel



constituirtes Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen, welches durch Reduction in glatter Weise Trimethylphloroglucin zurückbildet.

Die Entstehung der aufgezählten Chlorproducte, welche als Derivate der Homologen des Hexamethylens betrachtet

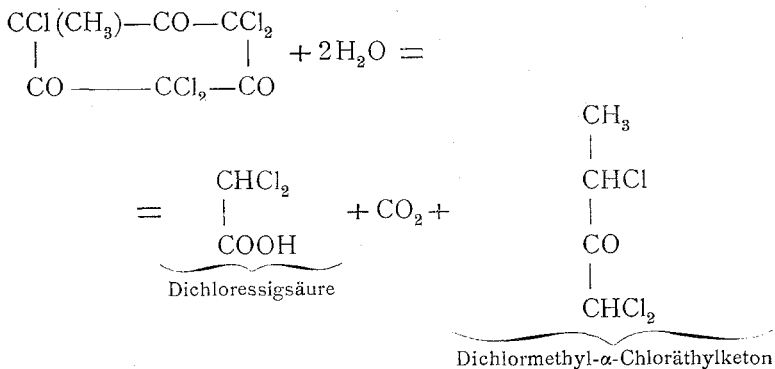
werden können, erfolgt in ganz analoger Weise wie die des gechlorten Triketohexamethylens aus dem Phloroglucin.

Wie zu erwarten war, nimmt die Anzahl der angelagerten Chloratome in dem Masse ab, als die Zahl der in das Phloroglucin eingetretenen Methylreste sich erhöht.

Mit der geringeren Zahl der eingetretenen Chloratome im Zusammenhange steht auch die geringere Zersetzlichkeit, welche die weniger gechlorten Hexamethylenderivate zeigen. Während nach Zinke's Untersuchungen das Hexachlortriketo-R-hexylen mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht in Kohlensäure, Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton zerfällt, habe ich gefunden, dass das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht reagirt, bei höherer Temperatur jedoch in sehr complicirter Weise zerfällt.

Ebenso wird das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nicht verändert und erst bei der Siedetemperatur angegriffen.

Dem gegenüber zeigt das Methylpentachlor-R-hexylen eine Zersetzung, die im Sinne folgender Gleichung vor sich geht und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt:



Es zerfällt unter Kohlensäure-Abspaltung in Dichloressigsäure und in ein Chlorproduct, das sich vom Äthylmethylketon ableiten lässt.

Ich will nun über meine Erfahrungen, die ich bei der Untersuchung der gewonnenen Producte gemacht habe, berichten.

I. Methylphloroglucin.

Das Methylphloroglucin, das ich zu meinen Versuchen in Verwendung gezogen habe, wurde aus symmetrischem Trinitrotoluol, beziehungsweise aus salzsaurem Triamidotoluol nach den Angaben von Weidel¹ dargestellt; dasselbe wurde durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 218° (uncorr.).

Für die Einleitung des Chlors musste das Präparat anhaltend bei 120° C. zur Gewichtsconstanz (um alles Wasser zu entfernen) getrocknet werden.

Je 20 g dieses Productes wurden in fein vertheiltem Zustande in 300 *cm*³ Tetrachlorkohlenstoff, der gleichfalls sorgfältig getrocknet wurde, vertheilt. In diese Masse wurde gut getrocknetes Chlor eingeleitet und durch entsprechende Kühlung vorgesorgt, dass Erwärmung nicht eintrat. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung wird das Chlor verbraucht und es tritt allmählig Lösung des in Tetrachlorkohlenstoff suspendirten Methylphloroglucins ein; nach circa 1—2 Stunden mässigt sich die Chlorwasserstoff-Entwicklung und nimmt die Lösung eine grünlichgelbe Färbung an. Nun wird die weitere Zuleitung von Chlor unterbrochen und die mit einem Trockenröhrchen verschlossene Reactionsflasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Falls beim Stehen Entfärbung der Flüssigkeit wieder eintritt, wird neuerdings Chlor eingeleitet, und dies muss so oft wiederholt werden, bis die Lösung eine bleibende grünliche Farbe angenommen hat. So wie dieses Stadium erreicht ist, wird durch Einleiten von trockener Luft das überschüssige Chlor und Chlorwasserstoffgas entfernt. Die fast farblose Flüssigkeit destillirt man am besten im Vacuum ab; bei mässig hoher Temperatur (70—80° C.) verflüchtigt sich der Tetrachlorkohlenstoff, und es hinterbleibt im Destillationsgefässe ein lichtgelb gefärbter öliger Rückstand, welcher nach dem Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt.

Da dieses Product zwischen 149—150° C. bei dem Drucke von 26—28 *mm* unzersetzt destillabel ist, gelingt die Reinigung

¹ Monatshefte für Chemie, 19, S. 223.

durch zweimalige Rectification leicht und vollständig. Die Substanz erstarrt dabei in der Vorlage zu einer völlig weissen Krystallmasse, die insbesondere in der Wärme einen eigenthümlichen, entfernt an Kampfer erinnernden Geruch besitzt. Die Ausbeute ist eine glänzende, denn ich erhielt aus 20 g Methylphloroglucin 40 g des reinen Methylpentachlortriketo-R-hexylens. Dasselbe ist in trockenem Äther, Benzol, Ligroin Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es in prachtvollen, stark glänzenden Tafeln, die den Schmelzpunkt von 50° C. (uncorr.) zeigen. Besonders schöne Krystalle habe ich erhalten, als ich die Lösung in Ligroin im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Öl abdunsten liess. Herr Hofrath v. Lang hatte die Liebenswürdigkeit, dieselben einer krystallographischen Messung zu unterziehen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören jedenfalls in das rhombische System; sie bilden nahezu quadratische Prismen (110), die durch die Endflächen (001) geschlossen sind, und deren spitze Kanten durch die Fläche (010) gerade abgestumpft werden. Ganz untergeordnet wurden noch Flächen (011) und (111) beobachtet, aber mit so schlechten Winkeln, dass der Werth der Axe *c* ganz unsicher bleibt. Näherungsweise ist

$$a : b : c = 0.949 : 1 : 0.577.$$

Die Axe *c* ist erste, die Axe *a* zweite Mittellinie. Der optische Charakter ist positiv.«

Mit Wasser zusammengebracht, erleidet die Substanz eine ziemlich rapid vor sich gehende Zersetzung. Dabei wird sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in ein schweres, farbloses Öl verwandelt.

Da sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verflüchtigt, so habe ich für die Analyse die aus Ligroin gewonnenen Krystalle einige Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen und mit folgenden Resultaten der Analyse unterworfen:

- I. 0.2392 g Substanz gaben 0.2552 g Kohlensäure und 0.0182 g Wasser.
- II. 0.4004 g Substanz gaben 0.3942 g Kohlensäure und 0.03835 g Wasser.
- III. 0.2589 g Substanz gaben 0.2553 g Kohlensäure und 0.0198 g Wasser.

IV. 0·3243 g Substanz gaben 0·7420 g Chlorsilber.

V. 0·3310 g Substanz gaben 0·7610 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	26·81	26·85	26·75	—	—
H	0·85	1·06	0·85	—	—
Cl	—	—	—	56·74	56·90

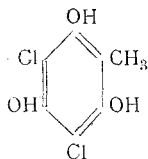
Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_7H_3Cl_5O_3$.

Dieselbe verlangt für 100 Theile:

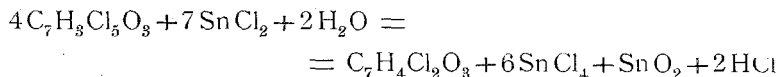
	Gefunden im Mittel	
C	26·87	26·80
H	0·96	0·90
Cl	56·80	56·80

Dass dieses Product als Methylpentachlortri keto-R-hexylen zu betrachten ist, wird durch die Einwirkung von Zinnchlorür und Essigsäure unzweifelhaft bewiesen, wobei in quantitativer Ausbeute

Dichlormethylphloroglucin



im Sinne der Gleichung



entsteht. Die Reaction habe ich unter Einhaltung folgender Bedingungen vorgenommen.

In verdünnte Essigsäure¹ (1 : 5) wird so lange krystallisiertes Zinnchlorür eingegeben, bis eine beträchtliche Menge

¹ Bei der Reduction darf nicht zu concentrirte Essigsäure und darf nicht erwärmt werden, weil sonst tiefer gehende Zersetzungsproducte gebildet werden, die sich durch Dunkelfärbung kenntlich machen.

desselben ungelöst bleibt; hierauf wird unter Abkühlung das fein gepulverte Pentachlorproduct eingetragen, dabei tritt schwache Erwärmung ein und färbt sich die Lösung schwach gelb. Nach circa vierstündigem Stehen war die Reaction beendet, und konnte ich dann das Dichlormethylphloroglucin durch Zugabe von Wasser völlig abscheiden. Der Niederschlag besteht aus kleinen Krystallnadeln und fein vertheiltem Zinnoxid und wird durch Abfiltriren von der sauren Flüssigkeit getrennt. Nach dem Waschen trocknet man die Masse durch Aufstreichen auf eine poröse Platte und extrahirt sie dann ein- bis zweimal mit Essigäther, wodurch das Zinnoxid entfernt wird. Nach dem Entfärben der Lösung mit Thierkohle erhält man das Dichlormethylphloroglucin beim langsamen Abdunsten des Essigäthers in farblosen, feinen, lebhaft glänzenden Krystallnadeln, die an feuchter Luft sich sehr rasch rosenroth färben.

Die Substanz ist in Wasser selbst in der Kochhitze kaum löslich, leicht dagegen wird sie von Essigäther, Benzol und Alkohol aufgenommen. Das Dichlormethylphloroglucin enthält Krystallwasser und schmilzt bei $112-113^{\circ}\text{C}$. (uncorr.).

Bei circa 130°C . sublimirt ein kleiner Theil in glänzenden Nadeln. Höher erhitzt, tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein. Da das Krystallwasser durch Trocknen über Schwefelsäure nicht zu entfernen ist, bei höherer Temperatur aber bei Gegenwart von Luft allzu leicht Zersetzung eintritt, so musste die Entwässerung der Substanz im Vacuum bei der Temperatur von 50°C . vorgenommen werden. Um dabei Gewichtsconstanz zu erreichen, ist es nothwendig, das Erhitzen durch circa 24 Stunden vorzunehmen. Das so vom Krystallwasser befreite Dichlormethylphloroglucin hat einen wesentlich höheren Schmelzpunkt $133-134^{\circ}\text{C}$. (uncorr.). Die Analyse ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2857 g Substanz gaben 0.4221 g Kohlensäure und 0.0686 g Wasser.
- II. 0.1666 g Substanz gaben 0.2458 g Kohlensäure und 0.0436 g Wasser.
- III. 0.1868 g Substanz gaben 0.2544 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_7H_6O_3Cl_2$
C	40·29	40·24	—	40·19
H	2·66	2·70	—	2·87
Cl.....	—	—	33·70	33·97

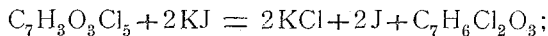
Die Krystallwasserbestimmung ergab, dass die Substanz 3 Moleküle Krystallwasser enthält.

0·2186 g Substanz verloren nach dem Trocknen 0·0450 g Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3Cl_2 + 3H_2O$
20·59	20·53

Die Überführung des Pentachlorproductes in Dichlormethylphloroglucin wird, wie es scheint, nicht nur durch Zinnchlorür, sondern auch durch andere reducirend wirkende Substanzen herbeigeführt. Übergiesst man z. B. das fein gepulverte Chlorproduct mit einer mässig concentrirten Jodkaliumlösung, so tritt Jodabscheidung ein, und es hinterbleibt nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff eine Substanz, die die äusseren Eigenschaften des Dichlormethylphloroglucins besitzt. Die Umsetzung würde im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



Diese Reaction ist demnach völlig analog jener, die bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hexachlortriketo-R-hexylen erfolgt. Die angegebene Constitution des Dichlormethylphloroglucins erscheint durch die Thatsache bestätigt, dass dasselbe bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid quantitativ in ein Triacetylderivat übergeführt wird.

Triacetyl-Dichlormethylphloroglucin.

Die Darstellung desselben führt man in der Weise durch, dass man das Dichlormethylphloroglucin in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid löst, etwas frisch geschmolzenes essigsäures Natrium zusetzt und das Ganze 1—2 Stunden lang im Ölbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdstilliren des

überschüssigen Anhydrides im Vacuum resultirt eine Krystallmasse, die nach dem Behandeln mit kaltem Wasser das Triacetylderivat in Form gelb gefärbter unlöslicher Krystallblättchen abscheidet. Durch Umkrystallisiren derselben aus Benzol kann die Substanz am leichtesten von den färbenden Bestandtheilen getrennt werden. Zur weiteren Reinigung habe ich die vorgereinigte Krystallmasse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt. Das Triacetylproduct bildet so dargestellt ein lockeres Haufwerk von glänzenden farblosen Krystallblättchen, die einen Schmelzpunkt von 166° C. (uncorr.) besitzen. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird von Alkohol in der Wärme dagegen leicht aufgenommen. Äther und Benzol lösen die Substanz nur schwierig auf. Für die Analyse habe ich das Acetylproduct über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht. Die Zahlen, vor Allem aber die Acetylbestimmung, die ich nach der Methode von Wenzel ausgeführt habe, beweisen, dass die Substanz ein nach der Formel $C_7H_3Cl_2(OCOCH_3)_3$ zusammengesetztes Triacetyl-Dichlormethylphloroglucin ist.

- I. 0·2410 g Substanz gaben 0·4113 g Kohlensäure und 0·7738 g Wasser.
 II. 0·3118 g Substanz gaben 0·5320 g Kohlensäure und 0·1018 g Wasser.
 III. 0·28305 g Substanz gaben 0·2410 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_3Cl_2(OCOCH_3)_3$
	I	II	III	
C	46·54	46·52	—	46·50
H	3·56	3·63	—	3·57
Cl	—	—	21·12	21·19

Die Acetylbestimmung ergab:

- I. 0·2740 g Substanz neutralisiren $24·6 \text{ cm}^3$ Zehntelnormal-Kalilauge; dies entspricht 0·10578 g Acetyl.
 II. 0·1761 g Substanz neutralisiren $16·1 \text{ cm}^3$ Zehntelnormal-Kalilauge; dies entspricht 0·06935 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Triacetyl
	I	II	
C_2H_3O	38·97	38·34	38·50

Einwirkung von Wasser auf das Methylpentachlortriketo-R-hexylen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, zersetzt sich das Pentachlorproduct bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser (1 : 4). Dabei stellt sich ziemlich reichliche und lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein, und in dem Masse, als die Zersetzung vor sich geht, verflüssigt sich das Methylpentachlortriketo-R-hexylen. Nach 4—5 Stunden erhält man endlich eine stark sauer reagirende wässrige Lösung, in welcher ein schweres, farbloses, penetrant riechendes Öl abgeschieden ist. Ohne erst das Öl von der wässrigen Flüssigkeit zu trennen, habe ich so lange aufgeschlämmten kohlensauren Kalk unter fortwährendem Schütteln eingetragen, bis die Reaction neutral war. Hierauf trennt man die wässrige kalkhaltige Lösung (*a*) durch Behandlung mit Äther von dem öligen Zersetzungsproducte (*b*). Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers als ein farbloses, die Schleimhäute stark reizendes öliges Liquidum, das durch wiederholtes Rectificiren im partiellen Vacuum sich leicht reinigen lässt. Die Verbindung siedet bei einem Drucke von 25—26 *mm* bei 72—74° C. (uncorr.). Selbst beim Abkühlen auf —20° ist sie nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, wird aber von Äther, Benzol, Ligroin leicht aufgenommen. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit tritt die Bildung eines Doppelsalzes nicht ein. Die Verbrennung und Chlorbestimmung, welche ich nach der Methode von Kekulé (Reduction der verdünnten alkoholischen Lösung mit chemisch reinem Natriumamalgam) ausführte, ergaben Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_4Cl_3H_5O$ rechnen lässt.

- I. 0·2811 *g* Substanz gaben 0·2800 *g* Kohlensäure und 0·0694 *g* Wasser.
- II. 0·5880 *g* Substanz gaben 0·5850 *g* Kohlensäure und 0·1541 *g* Wasser.
- III. 0·2452 *g* Substanz gaben 0·5970 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_4Cl_3H_5O$
	I	II	III	
C	27·17	27·13	—	27·33
H	2·74	2·91	—	2·84
Cl	—	—	60·40	60·69

Die mit (a) bezeichnete Flüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des überschüssigen kohlensauren Kalkes auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, gummiartige, sehr hygroskopische Masse, die sich leicht in Alkohol (95%) löst. Die alkoholische Lösung liefert nach dem Entfärben mit Thierkohle, entsprechend concentrirt, beim langen Stehen über Schwefelsäure eine aus vavellitförmig angeordneten feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Die Löslichkeitsverhältnisse, hauptsächlich aber das Aussehen der Krystalle, machten es wahrscheinlich, dass das Product als dichloressigsaures Calcium anzusprechen ist. Thatsächlich ergaben die Kalk- und Chlorbestimmung, sowie auch die Krystallwasserbestimmung Werthe, die mit den aus der Formel $(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{Ca}$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen, so zwar, dass an der Identität der Substanz nicht gezweifelt werden konnte.

Zur Kalk- und Chlorbestimmung wurde die Substanz bei 130° C. zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0·5680 g Substanz gaben 0·1070 g Calciumoxyd.

II. 0·5680 g Substanz gaben 0·1090 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{Ca}$
	I	II	
Ca	13·45	—	13·42
Cl	—	47·60	47·65

Die Krystallwasserbestimmung ergab die für 3 Moleküle Wasser entsprechenden Zahlen.

0·3200 g Substanz verloren 0·0049 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	15·31	15·33

Der Zerfall des Pentachlorproductes erfolgt quantitativ, und ich konnte leicht grössere Quantitäten des gechlorten Ketons, welches mit Rücksicht auf sein Entstehen unbedingt als Dichlormethyl- α -Chloräthylketon zu betrachten ist, dar-

stellen. Allein die Verbindung ist so labil, dass ich wenigstens vorläufig charakterisierbare Umsetzungsproducte desselben nicht erhalten konnte. Mit Phenylhydrazin reagirt das gechlorte Keton selbst in sehr verdünnter Lösung äusserst heftig und liefert nur eine harzige Masse, aus der es mir nicht gelang, ein krystallisirtes Hydrazon darzustellen.

Wird das in grosser Menge Wasser vertheilte Keton mit 1% Natriumamalgam geschüttelt, so verschwindet allmählig der penetrante und stechende Geruch desselben, und man erhält schliesslich eine Flüssigkeit, die einen süsslichen, alkoholischen Geruch besitzt. Es gelang mir jedoch nicht, das Reductionsproduct, welches wahrscheinlich als secundärer Butylalkohol anzusehen ist, aus der grossen Flüssigkeitsmenge abzuscheiden. Gegen alkalisch reagirende Körper ist das Dichlormethyl- α -Chloräthylketon sehr empfindlich, färbt sich mit denselben rothbraun und wird in sehr complicirter Weise zersetzt.

Wie ich gleich anfangs erwähnt habe, muss die Einwirkung von Chlor auf das Methylphloroglucin, um einen glatten Verlauf der Reaction herbeizuführen, in völlig trockenem Zustande verwendet werden. Krystallwasserhältiges oder feuchtes Methylphloroglucin gibt beim Einleiten von Chlor neben dem Pentachlorproduct ein zweites nicht destillables Product, welches nach folgendem Verfahren gewonnen werden kann. Wird das in Tetrachlorkohlenstoff fein vertheilte wasserhaltige Präparat mit Chlor behandelt, und zwar in derselben Weise, wie ich es schon früher angegeben habe, so erhält man nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffes ebenfalls eine Krystallmasse, die jedoch in kaltem Benzol nicht völlig löslich ist. Der unlösliche, nicht destillirbare Antheil besteht vorwiegend aus dem zweiten Zersetzungsproducte, das circa $\frac{1}{10}$ der gesammten Masse ausmacht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol erhält man die Verbindung endlich rein. Dieselbe hat den constanten, bei 216° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt. Durch langsames Abdunsten der Benzollösung erhält man farblose, glänzende Krystalle von beträchtlicher Grösse. Dieselben hat Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Messung unterzogen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Die nadelförmigen Krystalle sind ganz zerklüftet und ihre Enden vollkommen unbestimmt. Dieselben sind Prismen von ungefähr 91° , deren spitze Kanten gerade abgestumpft zu sein scheinen. Da die Krystalle opak sind, so konnte nur an ganz dünnen Schichten constatirt werden, dass sie doppelt brechend sind.«

- I. 0·3560 g Substanz gaben 0·3900 g Kohlensäure und 0·0423 g Wasser.
 II. 0·2400 g Substanz gaben 0·2600 g Kohlensäure und 0·0272 g Wasser.
 III. 0·3300 g Substanz gaben 0·7070 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	29·87	29·55	—
H	1·32	1·26	—
Cl	—	—	53·10

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_5H_3Cl_3O_2$.

Dieselbe fordert für 100 Theile:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_5H_3Cl_3O_2$
C	29·71	29·77
H	1·26	1·49
Cl	53·10	52·85

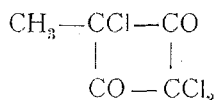
Die angenommene Formel habe ich durch die Bestimmung des Moleculargewichtes mit Hilfe des Depressimeters controlirt. Als Lösungsmittel wurde Phenol verwendet.

0·2415 g Substanz, in 18·0355 g Phenol gelöst, gaben eine Depression von $0\cdot4^\circ$.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht	230	201·5

Die Verbindung wird schon beim Überschichten mit ganz verdünnter Kalilauge unter Braunfärbung total zersetzt. In Wasser ist die Substanz nicht löslich und wird durch dieses auch in hoher Temperatur nicht verändert.

Die Verbindung kann möglicherweise als ein nach der Formel



zusammengesetztes Tetramethylenderivat betrachtet werden. Spaltungen, welche diese Ansicht rechtfertigen würden, war ich nicht in der Lage zu ermitteln, da das mir zur Verfügung stehende Material für eine ausgedehnte Untersuchung nicht hinreichend war. Die Bildung von Pentamethylenderivaten ist von Zinke und Küster (bei der Einwirkung von Brom auf Brenzcatechin) beobachtet worden, und es wäre immerhin möglich, dass aus dem Phloroglucin bei Einwirkung der Halogene in Gegenwart von Wasser Pentamethylenderivate entstehen, aus welchen dann durch weiteren Zerfall Tetramethylenderivate entstehen können.

II. Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin habe ich aus *s*-Triamidom-Xylol durch Hydrolyse in der von Weidel und Wenzel beschriebenen Art dargestellt. Für die Einwirkung von Chlor auf das Präparat wurde dasselbe aus Xylol umkrystallisiert und bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht. Die Substanz wurde in der zehnfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und mit trockenem Chlor behandelt. Es treten die früher beim Methylphloroglucin beschriebenen Erscheinungen ein. Nach zweitägigem Stehen wird die Reactionsmasse aufgearbeitet. Nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffes im Vacuum hinterbleibt ein schweres Öl, das nach dem Abkühlen zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Ligroin und Benzol. Aus den Lösungen scheiden sich beim Abdunsten Krystalle von Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen ab, die jedoch noch eine schwach gelbliche Färbung haben. Durch Destillation unter vermindertem Druck (26 bis 28 *mm*) bei 149—150° C. (uncorr.) kann die Substanz leicht und völlig gereinigt werden. Das farblose Destillat erstarrt zu einer blätterigen krystallinischen Masse, die den Schmelzpunkt von 44° C. (uncorr.) besitzt. Beim allmäligen Abdunsten einer Lösung der Substanz in Ligroin erhält man grosse glashelle

Krystalltafeln, die einen intensiv kampherartigen Geruch besitzen. Die Messung derselben hat Herr Hofrath v. Lang gleichfalls vorgenommen und berichtet hierüber Folgendes:

»Diese Verbindung gehört in das monoklinische System; ihre grossen, aber nicht guten Krystalle sind Combinationen eines nahezu rechtwinkligen Prismas (110), der Endfläche (001) und des Pinakoids (010), das die spitzen Seitenkanten des Prismas gerade abstumpft. Die Prismaflächen sind mitunter sehr wenig entwickelt. Da keine weiteren Flächen beobachtet wurden, bleibt das Axenverhältniss theilweise unbestimmt. Den approximativen Messungen an den genannten Formen entspricht

$$a : b = 0.9969 : 1; \quad ac = 107^\circ 50'.$$

Das Prisma hat dieselben Winkel wie beim Methylpentachlortriketo-R-hexylen, aber auch die optischen Verhältnisse zeigen eine gewisse Ähnlichkeit, indem die Axenebene hier ebenfalls parallel der Fläche (010) (Symmetrieebene) ist. Auch der optische Charakter ist positiv, doch steht die erste Mittellinie nahezu senkrecht auf der Fläche (001), was den monoklinischen Charakter beweist.«

Das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen ist auch in Äther und Essigäther löslich. Alkohol nimmt die Verbindung zwar auf, scheint dieselbe aber partiell zu zersetzen. Wasser verändert die Substanz beim längeren Stehen, ohne sie zu lösen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit der Formel $C_8H_6Cl_4O_3$ in vollkommener Übereinstimmung stehen.

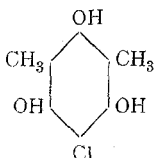
- I. 0.2309 g Substanz gaben 0.2761 g Kohlensäure und 0.0410 g Wasser
 II. 0.4100 g Substanz gaben 0.4915 g Kohlensäure und 0.0738 g Wasser.
 III. 0.2320 g Substanz gaben 0.4584 g Chlorsilber.
 IV. 0.3300 g Substanz gaben 0.6472 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

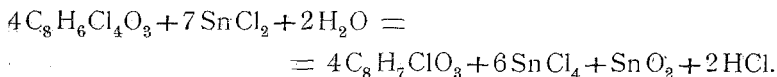
	Gefunden				Berechnet für $C_8H_6Cl_4O_3$
	I	II	III	IV	
C	32.62	32.70	—	—	32.87
H	1.97	2.00	—	—	2.05
Cl	—	—	49.00	48.60	48.62

Die für das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen angenommene Constitutionsformel erscheint durch die Überführbarkeit desselben in

Monochlordimethylphloroglucin



bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Essigsäure bewiesen zu sein. Diese Umsetzung lässt sich durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Den Versuch habe ich analog wie jenen, den ich beim Dichlormethylphloroglucin beschrieben habe, vorgenommen. Nach dem Eintragen des fein gepulverten Tetrachlorproductes in die mit Zinnchlorür übersättigte verdünnte Essigsäure vollzieht sich die Umsetzung nach sehr kurzer Zeit. Die entstandene krystallinische Ausscheidung wird wieder nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und hierauf vom Zinnoxid durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff getrennt. Man reinigt das Dimethylmonochlorphloroglucin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform. So dargestellt bildet es eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende geruchlose Krystallmasse, die den constanten, bei 160—161° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besitzt. Die Substanz ist auch in den gewöhnlichen Solventien, wie Alkohol, Äther, ziemlich leicht, in Wasser aber nahezu unlöslich. Die Ausbeute von Dimethylmonochlorphloroglucin ist fast gleich der theoretischen. Die Analysen ergaben die folgenden, mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_3$ übereinstimmenden Werthe:

- I. 0·1516 g Substanz gaben 0·2840 g Kohlensäure und 0·0681 g Wasser.
- II. 0·1948 g Substanz gaben 0·3650 g Kohlensäure und 0·0788 g Wasser.
- III. 0·2410 g Substanz gaben 0·1810 g Chlorsilber.
- IV. 0·3500 g Substanz gaben 0·2620 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_9ClO_3$
	I	II	III	IV	
C	51·09	51·10	—	—	50·94
H	4·98	4·50	—	—	4·77
Cl.....	—	—	18·60	18·60	18·83

Triacetylmonochlordimethylphloroglucin.

Durch die Einwirkung von essigsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf das Dimethylmonochlorphloroglucin lässt sich in fast quantitativer Ausbeute ein Acetylderivat darstellen, ein Beweis, dass in der Substanz 3 Hydroxylgruppen vorhanden sind. Das rohe Acetylproduct kann zu seiner Reinigung am zweckmässigsten zunächst aus Essigäther und dann wiederholt aus Essigsäure umkrystallisirt werden. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich dasselbe in wasserhellen Krystallen ab, die den constanten Schmelzpunkt von $170^\circ C$. (uncorr.) zeigen.

Die Analysen, insbesondere die nach der Methode Wenzel vorgenommene Acetylbestimmung, beweisen, dass ihm die gegebene Zusammensetzung zuzuschreiben ist.

- I. 0·4200 g Substanz gaben 0·8210 g Kohlensäure und 0·1744 g Wasser.
- II. 0·3700 g Substanz gaben 0·1690 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	53·30	—	53·45
H	4·60	—	4·76
Cl.....	—	11·30	11·28

Die Acetylbestimmung ergab:

0·2200 g Substanz neutralisiren 21 cm^3 zehntelnormale Kalilauge; dies entspricht 0·0903 g Acetyl.

In 100 Theilen:

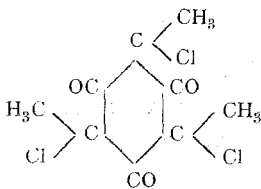
	Gefunden	Berechnet
C_2H_3O	41·04	41·01

Während das früher beschriebene Pentachlortriketomethyl-R-hexylen mit Wasser nach sehr kurzer Zeit unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, ist das Tetrachlordimethyltriketo-R-hexylen wesentlich widerstandsfähiger. Übergießt man das fein gepulverte Chlorproduct mit Wasser, so tritt selbst nach längerem Stehen eine Gasentwicklung nicht ein. Erst nach einigen Tagen wird die Masse ölig und scheint sich zu verändern. In der Wärme findet die Zersetzung rascher statt. Das Wasser zeigt schon nach kurzer Zeit saure Reaction. Es stellt sich eine träge Kohlensäureentwicklung ein. Das Ende der Umsetzung lässt sich aber nicht beobachten, da in der öligen Masse noch immer namhafte Quantitäten des unzersetzten Tetrachlorproductes vorhanden sind. Als ich, um die Reaction zum Abschlusse zu bringen, im Einschlussrohr auf 120—150° erhitzte, verschwand allmählig das Öl, und es resultirte eine stark saure Flüssigkeit, in welcher eine harzige braune Masse suspendirt war. Beim Öffnen konnte starker Druck constatirt werden. Die sauer reagirende wässrige Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure und hat einen penetranten Geruch. Die nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk erhaltene Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen eine firnissartige, weingelb gefärbte Masse, aus der charakteristische Verbindungen sich nicht isoliren liessen. Dichloressigsaurer Kalk war in der Masse nicht vorhanden. Vorläufig konnte über die weiteren Zersetzungen des Tetrachlorproductes nichts ermittelt werden.

III. Trimethylphloroglucin.

Das trockene Trimethylphloroglucin chloirt sich ausserordentlich rasch und liefert in quantitativer Ausbeute das

Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen



Das vollkommen reine, aus Triamidomesitylen durch Hydrolyse dargestellte Trimethylphloroglucin wurde in der 10fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff vertheilt und löst sich beim Einleiten schon nach sehr kurzer Zeit unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung auf. Die Chlorung ist schon nach einigen Stunden vollendet, und man erhält nach dem Verflüchtigen des Chlorwasserstoffes und des Chlors mittelst trockener Luft eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffes im Vacuum fast reines Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen hinterlässt. Dasselbe wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es siedet bei vermindertem Druck (26—28 *mm*) bei 141° C. (uncorr.). Die Dämpfe condensiren sich zu einem farblosen Öl, das nach dem Abkühlen eine schwach gelblichweisse, strahlige Krystallmasse darstellt, deren Schmelzpunkt zwischen 49—50° C. (uncorr.) liegt. Die Verbindung ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, Ligroin namentlich in der Wärme leicht löslich. In besonders schönen Krystallen wird das Trichlorproduct gewonnen, wenn man die kalt gesättigte Lösung desselben in Ligroin im Vacuum langsam verdunsten lässt. Die Krystalle sind tafelförmig, völlig farblos, durchsichtig und erreichen nicht selten eine beträchtliche Grösse. Herr Hofrath v. Lang hat über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes ermittelt:

Die Krystalle gehören in das monoklinische System. Das nahezu quadratische Prisma (110) ist geschlossen durch die Endfläche (001), seine spitzen Kanten sind zugespitzt durch ein zweites Prisma (120) und durch die Fläche (010), welche mitunter sehr ausgedehnt ist. An den Kanten wurden untergeordnete Abstumpfungen beobachtet, welche vielleicht den Flächen (101), (111), (121) entsprechen, wenn sie überhaupt als Flächen betrachtet werden können. In den Elementen

$$a : b : c = 1.0007 : 1 : 0.975, \quad ac = 107^\circ 25'$$

bleibt daher der Werth von *c* völlig unsicher. Auch hier zeigt sich im Prisma die Ähnlichkeit mit dem Pentachlor- und Tetrachlorproduct, ebenso sind die optischen Verhältnisse nahezu dieselben.

Die Analysen ergaben die mit der Formel $C_9H_9O_3Cl_3$ übereinstimmenden Werthe.

- I. 0·2890 g Substanz gaben 0·4225 g Kohlensäure und 0·0877 g Wasser.
 II. 0·3177 g Substanz gaben 0·5021 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_9O_3Cl_3$
C	39·84	—	39·77
H	3·37	—	3·31
Cl	—	39·25	39·23

Einwirkung von Zinnchlorür in essigsaurer Lösung auf Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen.

Entsprechend dem Verlaufe der Einwirkung dieser Reagentien auf das Pentachlorproduct, welches Dichlormethylphloroglucin bildet, und dem Tetrachlorproduct, welches Monochlordimethylphloroglucin bildet, war zu erwarten, dass das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen rückverwandelt wird in das Trimethylphloroglucin, und dadurch war selbstverständlich ein stringenter Beweis für die gegebenen Constitutionsformeln des Dichlormethyl- und Monochlordimethylphloroglucins gegeben. Die ausgesprochene Vermuthung hat sich auch vollständig bestätigt, zumal das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen in glatter Weise in Trimethylphloroglucin übergeführt wird, wenn man das Chlorproduct in der früher beschriebenen Weise mit der zinnchlorürhaltigen Essigsäure übergiesst. Da aber eine Abscheidung des Trimethylphloroglucins, seiner Löslichkeit in Wasser wegen, nicht eintritt, so habe ich die Lösung nach beendeter Einwirkung mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung in der Hitze genau neutralisirt. Die von den ausgeschiedenen Zinnoxyden abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach dem Ausschütteln mit Äther das Trimethylphloroglucin an denselben ab. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein rein weisser krystallinischer Rückstand, der nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser reines Trimethylphloroglucin liefert, das nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von $184^\circ C.$ (uncorr.) gezeigt hat. Obgleich schon durch den

Schmelzpunkt und die charakteristische Eisenreaction festgestellt war, dass das Reactionsproduct Trimethylphloroglucin ist, habe ich es dennoch nicht unterlassen, die Verbindung zu analysiren, wobei die auf die Formel $C_9H_{12}O_3$ stimmenden Werthe erhalten wurden. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0·1350 g Substanz gaben 0·3180 g Kohlensäure und 0·0860 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	64·24	64·28
H	7·07	7·14

0·2138 g Substanz verloren 0·05173 g Wasser beim Trocknen.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
24·20	24·32

Das Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen ist gegen kaltes Wasser vollkommen beständig, und auch in der Hitze wird nur eine partielle Zersetzung herbeigeführt. Beim Erhitzen auf circa 150° im Einschlussrohre wird das Chlorproduct gelöst und zersetzt. Die wässerige Lösung, in welcher geringe Quantitäten von humösen Substanzen enthalten waren, zeigt stark saure Reaction und lässt der Geruch auf das Vorhandensein von Brenztraubensäure schliessen. Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die während des Eindampfens harzige Massen abscheidet, aus welchen charakteristische Producte nicht gewonnen werden konnten.

In verdünnter Kalilauge löst sich das Trichlorproduct nach einiger Zeit mit braungelber Farbe völlig auf. Beim Ansäuern dieser Lösung entweicht Kohlensäure und findet die Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlages statt. Diese Ausscheidung ist in Äther löslich und wird in Form weisser feiner Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei $142\text{--}143^\circ$ C. Die Substanz selbst konnte der

Analyse nicht unterzogen werden, da dieselbe sogar im Vacuum über Schwefelsäure sich in eine dickflüssige zähe Masse verwandelt, die in verdünnter Kalilauge nicht mehr löslich ist. Nach diesem Verhalten dürfte die Substanz vielleicht als eine lactonartig constituirte Verbindung anzusehen sein.

Ich beabsichtige, weitere Mittheilungen über dieses Zersetzungsproduct und auch über die Spaltungsproducte der gechlorten Methyl-, Dimethyl- und Trimethyltriketo-R-hexylen in nächster Zeit zu geben.

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei Ausführung meiner Arbeit mit Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.