

Der Vorsitzende begrüsst alsdann das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Herrn Professor Dr. Anastasios Christomanos aus Athen.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Eugen Sell.
I. V.

Mittheilungen.

577. A. Hantzsch: Spaltung von Benzolderivaten durch Chlor in alkalischer Lösung.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Die Zahl der aus aromatischen Verbindungen rückgebildeten aliphatischen Substanzen ist immer noch gering, so sehr auch die meist eigenthümliche Zusammensetzung dieser an Sauerstoff, resp. Halogenreichen Spaltungsproducte eine eingehendere Kenntniss derselben wünschenswerth erscheinen lassen musste.

Einfach Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel verbrennen bekanntlich meist total, und nur die salpetrige Säure wirkt in einigen Fällen, wahrscheinlich zuerst durch Bildung oximartiger Zwischenproducte. So bildet sie aus Brenzcatechin nach Kekulé Tetraoxybernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, und aus Chinontetrahydrodicarbonsäureäther (Succinylobernsteinsäureäther) nach Ebert Oximidoätherbernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Besonders aber sind schon nach den bisherigen Erfahrungen die Halogene, in erster Linie das Chlor, im Stande, gewisse Benzolderivate in Fettkörper zu verwandeln. Nach einer älteren Arbeit Schreder's¹⁾ entsteht durch Chlorirung von Gallussäure neben Tricarballysäure die sogenannte Isotrichlorglycerinsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, welche man wohl passender als Trichlorbrenztraubensäurehydrat bezeichnet, aus Phloroglucin nach Hlasiwetz Dichloressigsäure, halogenisirte Acetone aus Chloranilsäure und verschiedenen anderen Benzolderivaten u. s. w.; vor allem aber aus Benzol selbst als interessantestes Product nach Kekulé Trichloracetylacrylsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, und endlich, nach einer kürzlich von Zeckendorf und mir publicirten Mittheilung, aus Dioxychinondicarbonsäureäther Tetrachlordiketoadipinsäureäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. — Die Entdeckung dieser letzteren Substanz, sowie einige andere noch nicht vollendete Versuche haben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 282.

mich zu einer eingehenderen Untersuchung über die spaltende Wirkung des Chlors gegenüber Benzolderivaten veranlasst. Von besonderem Erfolge hat sich dieselbe zuerst gezeigt bei der

Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in
alkalischer Lösung.

Obgleich diese Arbeit noch nicht zu vollständigem Abschlusse gelangt ist, so dürfte doch deren gegenwärtige Veröffentlichung dadurch motivirt werden können, dass Hr. Zincke zufolge seiner neuesten Publicationen bei der Einwirkung von Alkali auf Dichlor- β -Naphtochinon den vorliegenden ähnliche interessante Beobachtungen gemacht hat ¹⁾.

Bemerkenswerth ist das hier zunächst zu besprechende, primäre Spaltungsproduct des Phenols schon deshalb, weil es im Unterschiede von allen bisher aus Benzolderivaten erhaltenen Fettkörpern sämtliche sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes noch enthält; es resultirt nämlich eine

Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$.

Die Gewinnung derselben erfordert das genaue Einhalten einer Reihe von Bedingungen, welche anfänglich nur schwierig festgestellt werden konnten und daher etwas ausführlicher wiederzugeben sind: 1 Theil (höchstens 50 g) Phenol wird durch gewöhnliche Natronlauge vom specifischen Gewicht ungefähr 1.12 in mässigem Ueberschusse gelöst, die Flüssigkeit mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser verdünnt und in dieselbe ein gleichmässiger, nicht zu lebhafter Strom Chlor unter Eiskühlung eingeleitet. Hierbei färbt sich die Lösung zuerst grünlich, dann hell-, und endlich dunkelbraun, scheidet sodann zunächst rothbraune, flüssige resp. halbfeste Massen, welche durch Zusatz von Natron wieder in Lösung zu bringen sind, weiterhin aber graue bis schwarze pulverige Sedimente ab, welche von Alkali nicht mehr angegriffen werden. Man wechselt mit dem Einleiten von Chlor resp. Zusatz von Natronlauge so lange ab, bis die über den Abscheidungen stehende Flüssigkeit eine sattgelbe Farbe angenommen hat und dieselbe auch durch Zusatz überschüssigen Natrons beibehält, wovon man sich gegen Ende des Processes am sichersten durch Filtriren von herausgenommenen Proben überzeugt. Eine Chlorirung über diesen Punkt hinaus bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit ist unbedingt zu vermeiden, da hierdurch die Ausbeute sehr beeinträchtigt, wenn nicht nahezu gleich Null wird. Man übersättigt des weiteren mit Salzsäure, wobei sich in der Regel weissliche bis gelbrothe Flocken abscheiden, welche, abfiltrirt, getrocknet und sublimirt, sich hiernach im Wesentlichen als das gewöhnliche Trichlorphenol vom Schmelzpunkt 67—68° erweisen. Das klare Filtrat,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2501 und XX, 1265 und 2053.

mindestens vier Mal mit viel Aether ausgeschüttelt, hinterlässt aus den vereinigten Extrakten nach vorsichtigem Abdestilliren des Aethers ein gelbes bis bräunliches Oel, das zwar im Wesentlichen aus der erwähnten Säure besteht, aber nur höchst selten Neigung zum Krystallisiren zeigt. Die reine Säure kann man nur vermittels ihres gut krystallisirenden Ammonsalzes gewinnen. Man versetzt den zweckmässig noch etwas Aether enthaltenden Rückstand vorsichtig unter Abkühlung mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, wobei unter starker Erwärmung die ganze Masse plötzlich zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Scharf abgesogen und von den dunkeln, nicht krystallisirenden und noch phenolartig riechenden Mutterlaugen durch Waschen mit Alkohol möglichst befreit, wird dieses unten näher zu beschreibende Salz aus wenig heissem, aber nicht kochendem Wasser rasch umkrystallisirt. Nach Zersetzung mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird die organische Säure ausgeäthert, erstarrt aber auch so nur schwierig und kann nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein vom Schmelzpunkt $176-177^{\circ}$ gewonnen werden.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_5Cl_3O_4$		I.	II.	III.	IV.
C	29.1	29.0	—	—	— pCt.
H	2.0	2.4	—	—	— „
Cl	43.0	—	42.4	43.2	42.9 „

Diese Säure krystallisirt in feinen, weissen, nach Art des Wawellites angeordneten Nadelchen, schmeckt sauer, zugleich aber auch deutlich süß, und schmilzt bei $176-177^{\circ}$ unter vollständiger Zersetzung. Sie ist luftbeständig, bräunt sich aber bei längerem Aufbewahren und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht auf, um aus diesen Lösungsmitteln auch im reinen Zustande nur langsam, im unreinen aber ganz unvollständig zu krystallisiren. In der Wärme zersetzt sich die wässrige Lösung ziemlich rasch unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Die Säure wurde mit einer einzigen Ausnahme stets wasserfrei erhalten. Im betreffenden Falle resultirten grosse, durchsichtige, anscheinend monokline Polyeder, welche an der Luft sehr rasch verwitterten. Die Analyse der aus der Verwitterungskruste herausgeschälten, noch klaren Kerne erwies beim Trocknen über Schwefelsäure das Vorhandensein von 4 Molekülen Wasser: Berechnet für $4H_2O$ 22.5 pCt., gefunden 21.3 pCt.

Die Ausbeuten an Säure sind unter genauer Beobachtung obiger Vorschriften verhältnissmässig gut. Man erhält meist etwa 50 pCt., in seltenen Fällen sogar bis zu 66 pCt. vom Gewichte des angewandten Phenols an rohem Ammonsalz; immerhin geht bei seiner Reinigung, und besonders bei der der Säure, ziemlich viel verloren. Und von absolut reinen Materialien auszugehen, ist bei allen hier vorliegenden

Substanzen unumgänglich nöthig, sollen nicht die betr. Operationen misslingen.

Die Constitution der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ ergibt sich aus folgendem:

1. Ihre Salze entsprechen nur einer einzigen Formel $C_6H_4MeCl_3O_4$; die Säure ist mithin einbasisch, und nicht etwa eine Laktonsäure, von welcher sich auch Salze der Formel $C_6H_5Me_2Cl_3O_5$ ableiten müssten. Das charakteristischste dieser Salze ist das, wie oben erwähnt, zur Isolirung der Säure benutzte

Ammonsalz $C_6H_4(NH_4)Cl_3O_4 + 2H_2O$; bildet wohl ausgebildete, stark glänzende, rhombische Prismen von neutraler Reaction und sehr süßem Geschmacke, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, aber nicht unzersetzt löslich, wird von Alkohol kaum aufgenommen und kann weder über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen entwässert werden. Es zersetzt sich bei 123° und bräunt sich in unreinem Zustande langsam.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_5NCl_3O_4 + 2H_2O$		I.	II. III.
C	24.0	25.0	—	— pCt.
H	4.0	4.8	—	— „
Cl	35.4	—	35.2	— „
N	4.7	—	—	5.0 „

Alle übrigen Salze sind leicht löslich mit einziger Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes; das Ammonsalz giebt mit Mercurinitrat zuerst nur eine schwache Trübung, beim Stehen aber, oder rascher beim Reiben sternförmig gruppirte Nadelchen, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Es existirt in zwei Modificationen; denn bisweilen gehen die erwähnten Nadeln beim Erwärmen unter Wasser in ein dichtes, weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver über. Selbst concentrirtes Silbernitrat giebt keine Fällung, sondern nur eine allmählig zunehmende Trübung von durch Zersetzung gebildetem Chlorsilber. Concentrirte alkoholische Kalilauge liefert unter totaler Zerstörung Chlorid und Carbonat, wässrige Kalilauge auch bei Zufügen von genau 2 Molekülen zu 1 Molekül Säure weder für sich noch mit Schwermetallsalzen, Salze der Formel $C_6H_5Me_2Cl_3O_5$.

Ist hiermit auch die Anwesenheit nur eines einzigen durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatoms constatirt, so erschien es doch nicht überflüssig, diese aus Phenol hervorgegangene Substanz als echte Säure, und nicht etwa nur als ein stark saures Phenol zu charakterisiren. Durch die auf übliche Weise durch Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung sehr glatt stattfindende Aetherification wird die erstere Annahme bewiesen.

Der so erhaltene Methyläther, $C_6H_4(CH_3)Cl_3O_4$, bildet in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 126° .

Ber. für $C_7H_7Cl_3O_4$
Cl 40.7

Gefunden
40.2 pCt.

Die Substanz $C_6H_5Cl_3O_4$ enthält also wirklich Carboxyl im Sinne der Formel $C_5H_4Cl_3 \cdot COOH$.

2. Ebenso deutliche Auskunft konnte über die Bindungsweise der beiden anderen Sauerstoffatome erhalten werden: Säure oder Ammonsalz reagiren mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter keinen Umständen unter Bildung stickstoffhaltiger Producte, wohl aber mit Essigsäureanhydrid, welches die Säure leicht unter Erwärmung aufnimmt. Kocht man diese Lösung kurze Zeit und lässt dann entweder im Vacuum über Kali stehen, oder giesst in Wasser, wobei man dessen saure Reaction mit Ammoniak abstumpft, so erhält man ein im ersteren Falle krystallisirendes, im letzteren erst langsam erhärtendes

Diacetylderivat, $C_5H_2(OCOCH_3)_2Cl_3 \cdot COOH$.

Ber. für $C_{10}H_9Cl_3O_6$

C 36.2
H 2.7
Cl 32.1

Gefunden

I.	II.	
36.3	—	pCt.
3.1	—	„
—	31.6	„

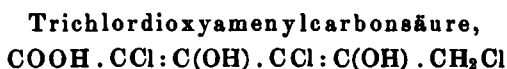
Dasselbe lässt sich nur aus Eisessig gut umkrystallisiren, schmilzt zwischen 188—192° unter totaler Zersetzung, ist in kaltem Wasser unlöslich und daher geschmacklos, und ohne Reaction auf Lakmus, wird aber von heissem Wasser langsam in seine Componenten gespalten.

Da es zugleich noch Säure ist, so löst es sich leicht in Ammoniak und selbst in Sodalösung; durch raschen Zusatz von Säuren wird es, wieder zuerst ölig, unverändert gefällt; nach dem Kochen aber, und sogar schon nach längerem Stehen bleibt die angesäuerte Flüssigkeit klar, ein Zeichen dafür, dass die ursprüngliche Säure regenerirt worden ist. Aus der Analyse dieses Diacetylkörpers folgt für die Säure die Existenz zweier Hydroxyle, mithin die weiter aufgelöste Formel $C_5H_2Cl_3(OH)_2COOH$.

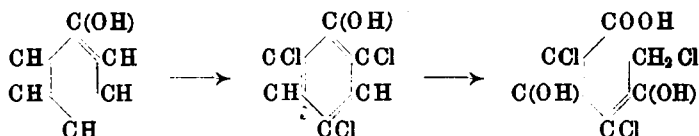
3. Endlich musste es sich darum handeln, die Vertheilung der drei Chloratome an dem C_5 -Complexe zu ermitteln.

Die Säure zersetzt sich zwar mit Alkalien und Barythydrat, indess ohne, wie die Trichloracetylacrylsäure, auch nur Spuren von Chloroform abzuspalten. Es spricht dies gegen die Anhäufung der Chloratome an einem Kohlenstoffatom und beweist jedenfalls die Abwesenheit von Trichloracetyl, $CCl_3 \cdot CO$. Andererseits lassen sich, wie anschliessend zu behandeln sein wird, von den drei Chloratomen zwei nach einander durch verschiedene Reactionen herausnehmen, indem das eine durch Wasserstoff, das zweite durch Hydroxyl ersetzt werden kann, während das

dritte unter diesen Umständen erhalten bleibt. Hiernach sind diese drei Chloratome wohl an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Erinnert man sich nun endlich der oben erwähnten Beobachtung, dass das gewöhnliche symmetrische Trichlorphenol als Nebenproduct bei der Bildung der Säure $C_6H_3Cl_3O_4$ nachgewiesen wurde, und zieht man die unten zu besprechende Thatsache in Betracht, dass dasselbe Trichlorphenol ($OH:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$) unter gleichen Bedingungen dieselbe Säure in noch besserer Ausbeute liefert, so folgt aus der Constitution dieses Zwischenproductes mit ziemlicher Sicherheit, dass in der Säure die drei chlortragenden Kohlenstoffatome mit den drei sauerstofftragenden regelmässig wechseln, dass die Chloratome also ebenfalls symmetrisch vertheilt sind. Die Säure ist nach alledem eine



und ist deren Bildung aus Phenol mit der Zwischenstufe des Trichlorphenols, und unter Hinzuziehung eines spaltend wirkenden Wassermoleküles, ebenso leicht zu deuten:



Nun vereinigt sich die hiernach doppelt ungesättigte Säure allerdings mit Brom nur schwierig, und nicht unter Addition. Allein man wird auch für diese Thatsache gerade durch obige Formel eine Erklärung finden. Eine Addition von Brom könnte nur zu Complexen $C \begin{smallmatrix} OH \\ < \\ Br \end{smallmatrix}$ führen, und diese zerfallen bekanntlich in $CO + HBr$; also ist eine Absorption von Brom ohne Abspaltung von Bromwasserstoff bei einem Körper von obiger Constitution unmöglich.

Wohlcharakterisirte Derivate dieser Säure sind nur wenige zu erhalten. Sie giebt zwar mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, ist aber unempfindlich gegenüber kochender Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure, und wird selbst durch weitere Chlorirung in alkalischer Lösung nur am Krystallisiren verhindert, aber nach Rückverwandlung in das Ammonsalz im Wesentlichen intact wiedergewonnen. Wenn man dagegen der wässrigen Lösung der Säure oder zweckmässiger direct der des Ammonsalzes Zinkstaub und Ammoniak oder besser Natriumamalgam so lange vorsichtig zufügt, als beide noch unter merklicher Erwärmung einwirken, beziehentlich als das Amalgam noch rasch zerfliesst, ohne stark Wasserstoff zu entwickeln, und wenn man hierauf die angesäuerte bräunlich gewordene Flüssigkeit wiederholt

mit viel Aether ausschüttelt, so resultirt eine durch Ersatz des ersten Chloratoms durch Wasserstoff hervorgegangene

Dichlordioxyamenylcarbonsäure, $C_6H_5Cl_2(OH)_2COOH$ ¹⁾.

Dieselbe ist der Trichlorsäure sehr ähnlich und schmilzt sogar in reinem Zustande ebenfalls bei 176—177°, was zu mehreren Chlorbestimmungen veranlasste:

Ber. f. $C_6H_5Cl_2O_4$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	33.8	34.0	—	—	—	— pCt.
H	2.8	2.8	—	—	—	— ,
Cl	33.3	—	32.5	32.8	33.2	33.1 ,

Sie unterscheidet sich indessen von ihr deutlich einmal durch ihre bedeutendere Krystallisationsfähigkeit, indem sie grosse, glänzende Prismen bildet, zweitens durch die geringere Krystallisationsfähigkeit und den viel höheren, bei 185° liegenden Zersetzungspunkt ihres Ammonsalzes, wogegen die übrigen Salze, wieder einschliesslich des gut krystallisirenden Mercurosalzes, bezüglich Löslichkeit u. s. w. denen der ursprünglichen Säure gleichen. Drittens ist das auf dieselbe Weise zu erhaltende Acetylderivat deutlich unterschieden durch seinen schon bei 132—134° liegenden Schmelzpunkt. Ganz anders aber verhalten sich beide Säuren vor allem gegen concentrirte Natronlauge. Während das Trichlorderivat durch dieselbe in complicirter Weise total zerstört wird, giebt die zwei Chloratome enthaltende Säure unter Entfernung des zweiten Chloratoms im Sinne der Gleichung

$C_6H_5Cl_2O_4 + NaOH = NaCl + C_6H_5ClO_4$ (bez. $C_6H_5ClO_4 + H_2O$)
ein von dieser im freien Zustande nicht existirenden Säure derivirendes, gelbgefärbtes

Natriumsalz, $C_6H_5Na_2ClO_5 + 5H_2O$ oder $C_6H_5Na_2ClO_4 + 6H_2O$.

Auch diese Operation erfordert einige Vorsicht. Man löst die Dichlorsäure in wenig verdünntem Natron, fügt noch etwa das dreifache Volum concentrirter Lauge hinzu, erwärmt vorsichtig, bis sich der Eintritt der Reaction durch Gelbfärbung und freiwillige Temperaturerhöhung zu erkennen giebt und mässigt dieselbe entweder durch Kühlung oder befördert sie durch erneutes Erwärmen, je nach den Umständen, bis die dunkle Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelber Krystallnadeln erstarrt ist. Am Thonteller abgepresst und mit wenig Wasser gewaschen, reagirt das reine Salz vollständig neutral, verliert bei 120° die 5 Molekülen entsprechende Wassermenge, giebt aber das letzte Molekül (wenn man dasselbe nicht als Constitutionswasser ansehen will) nicht ohne Zersetzung ab.

¹⁾ Welches der 3 Chloratome herausgenommen worden ist, wird später erörtert werden.

Ber. für $C_6H_5Na_2ClO_4 + 6H_2O$	Gefunden
$5H_2O$ 27.4	27.1 pCt.
Na 14.0	14.1 „

Dieser schon durch seine canariengelbe Farbe auffallenden Natriumverbindung entspricht eine Reihe nicht minder intensiv gefärbter anderer Salze. So werden durch die kalt bereitete Lösung desselben ebenfalls gelb gefällt: Blei- und Silbersalze sofort, Cadmium- und Zinksalze langsamer, Baryum- und Calciumsalze erst bei Anwesenheit von Ammoniak; die in der Kälte weisse und milchig erscheinende Fällung mit Quecksilberchlorid wird beim Kochen gelblich, während das Kupfersalz, zuerst flockig und lichtgrün, in der Hitze dicht und dunkelgrün wird. Am auffallendsten ist die Reaction mit Ferrichlorid, welches bei Ueberschuss des Natronsalzes eine bräunlich grüne Fällung, bei Ueberschuss des Eisensalzes aber eine intensiv dunkelgrüne Lösung erzeugt. Dabei treten starke Reductionerscheinungen auf: das Silbersalz schwärzt sich auch in der Kälte schon nach wenig Augenblicken und aus demselben Grunde giebt Mercuronitrat überhaupt nur eine Abscheidung des feinzertheilten schwarzen Metalles.

Schon diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass mit der Entfernung des zweiten Chloratoms aus der Dichlordioxyamenylcarbon-säure nicht einfach Hydroxyl für dasselbe eingetreten ist, sondern vielmehr gleichzeitig noch andere Aenderungen vor sich gegangen sind. Diese Ansicht wird durch die Natur des aus dem gelben Natronsalze durch Säuren erzeugten Zersetzungsproductes bestätigt. Das Salz ist sehr unbeständig und lässt sich nur aus kaltem Wasser in Form von Nadeln wiedergewinnen, zersetzt sich aber beim Erwärmen unter Eintritt alkalischer Reaction. Mineralsäuren zerstören es unter Entfärbung und Entwicklung von Kohlendioxyd schon in der Kälte, und erzeugen in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, mikrokristallinischen

Körper von der Formel $C_5H_5ClO_2$,

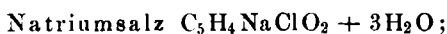
welcher hiernach unter spontanem Zerfall der Säure im Sinne der Gleichung



gebildet ist, und den man am besten durch vorsichtiges Uebergiessen des reinen Natronsalzes mit verdünnter Salzsäure darstellt. Das zurückbleibende Product ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit durch Umkrystallisiren nicht zu reinigen, wurde daher zur Analyse einfach abfiltrirt und nur über Schwefelsäure getrocknet, wobei freilich keine absolut scharf stimmenden Zahlen erhalten wurden.

Ber. für $C_5H_5ClO_2$	I.	II.	III.	
C 45.3	46.0	44.8	—	pCt.
H 3.8	4.3	3.5	—	„
Cl 26.8	—	—	26.3	„

Diese, wenn aus reinem Salze erhaltene, blendend weisse Substanz besitzt sehr merkwürdige Eigenschaften. Einmal ist sie sehr unbeständig; sie schmilzt bei 96—97° unter vollständiger Verwandlung in eine kohlige Masse, ist in Wasser etwas, in Alkohol sehr leicht, in Aether mässig löslich, kann aber nur aus letzterem Lösungsmittel beim vorsichtigen Verdampfen unverändert in Form winziger Nadelchen zurückgewonnen werden; die alkoholische Lösung verschmiert beim Eindunsten sehr leicht zu einem braunen Syrup und ebenso scheidet die anfangs farblose wässrige Lösung schon beim Stehen bräunliche Häutchen ab. Der Körper ist ferner im Gegensatze zu diesen in Alkali nicht mehr löslichen Zersetzungsproducten eine Säure, wie er durch Geschmack, Reaction und Salzbildung documentirt. Auch seine Salze sind gleich denen der Muttersubstanz intensiv gefärbt, und den letzteren auch im übrigen sehr ähnlich. So ist auch hier am charakteristischsten das



dasselbe ist in Wasser leicht, in überschüssigem Natron aber sehr schwer löslich, ebenfalls von gelber Farbe, lässt sich mit Vorsicht aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann im Unterschiede zu dem letzt-erwähnten Natriumsalze nicht Nadeln, sondern Blättchen, wird bei 120° wasserfrei und reagirt neutral.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_4\text{NaClO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	11.0	11.2	10.8	— pCt.
Cl	17.0	—	—	17.1 »
H ₂ O	25.9	26.3	26.1	— »

Seine gelbe Lösung wird schon durch Essigsäure entfärbt und scheidet beim Reiben die ursprüngliche Substanz wieder aus. Dasselbe Natronsalz entsteht übrigens auch direct aus Dichlordioxyamenylcarbonsäure, wenn man dieselbe anhaltend mit concentrirtem Natron nahezu auf 100° erwärmt; es wird alsdann also aus dem primär gebildeten Salze $\text{C}_6\text{H}_3\text{Na}_2\text{ClO}_4$ direct das Kohlendioxyd als Soda abgespalten.

Kalium- und Ammoniumsalz sind ähnlich, jedoch leichter löslich. Auch die alkalischen Erden werden durch das Natronsalz selbst bei Anwesenheit von Ammoniak nicht gefällt; Quecksilberoxydsalze geben einen weissen, schlecht absitzenden, beständigen, Kupfersalze einen zeisiggrünen, mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag; Silbernitrat erzeugt bei Einhaltung richtiger Verhältnisse zuerst eine dichte, gelbe, sich aber sehr rasch schwärzende, und Quecksilberoxydsalze auch hier sogleich nur eine schwarze Fällung.

Wie steht es nun mit der Constitution der beiden Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$? Letztere ist ja zweifellos die Carbonsäure der ersteren, und diese würde man bei der ebenfalls noch deut-

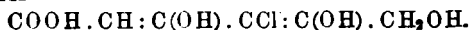
lich ausgesprochenen sauren Natur einfach im Sinne der Formel $C_5H_4Cl.COOH$ als eine Chlorpentolsäure, also als ein Homologes der Propargylsäure oder der Tetrolsäure zu deuten geneigt sein. Allein eine derartige ungesättigte Verbindung liegt nicht vor. Abgesehen davon, dass ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen keine Niederschläge hervorrufen, dass also die Acetylengruppe $CH : C$ ausgeschlossen ist, wird nicht, wie dies auch die Halogenderivate der doppelt ungesättigten Säuren thun, Brom addirt. In wässriger und in Schwefelkohlenstofflösung wirkt Brom gar nicht, in ätherischer Verdünnung nur unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, also substituierend, ein. Obgleich das so resultirende zähe Oel nicht gereinigt und daher nicht analysirt werden konnte, so wird doch damit die Annahme, dass eine ungesättigte Verbindung vorliege, mindestens unwahrscheinlich. Allein der Körper $C_5H_5ClO_2$ ist überhaupt trotz seiner sauren Natur gar keine Carbonsäure; er lässt sich weder als Natriumsalz durch Jodmethyl, noch durch Salzsäure in alkoholischer Lösung ätherificiren. Wenn hiernach der Sauerstoff nicht als Carboxyl vorhanden ist, so giebt über dessen Bildungsweise das Verhalten gegen Phenylhydrazin (und Hydroxylamin) Aufschluss.

Der Körper $C_5H_5ClO_2$ giebt an sich in wässrig-alkoholischer Lösung oder auch als Natronsalz mit klarem Phenylhydrazinacetat sofort einen sehr starken, zuerst öligen, aber rasch erstarrenden, dunkelgelben bis braunen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure nicht löst. Derselbe ist vollständig amorph und noch weniger als das ursprüngliche Product durch Umkrystallisiren zu reinigen. Dem entsprechend waren auch keine scharfen Analysen zu erwarten, und konnte daher auch nicht absolut genau bestimmt werden, ob ein oder zwei Hydrazinreste eingetreten seien. Wenn nur 1 Molekül Phenylhydrazin unter Abscheidung von 1 Molekül Wasser reagirt hätte, so würde der Stickstoffgehalt des so gebildeten Körpers $C_{11}H_{11}ClN_2O$ — und dieser ist allein ausschlaggebend, — nur 12.6 pCt betragen, wogegen ein Dihydrazid der Formel $C_{17}H_{19}ClN_4O$ 16.9, eines der Formel $C_{17}H_{17}ClN_4$ 17.9 pCt. Stickstoff enthielte. Da nun bei mehreren Bestimmungen stets mehr Stickstoff, als der ersten Formel entspricht, und bei einem besonders sorgfältig hergestellten Präparate sogar 16.3 pCt. gefunden wurde, so ist der Eintritt zweier Hydrazinreste so gut wie sicher: der Körper $C_5H_5ClO_2$ enthält hiernach zwei Carbonyle. In Uebereinstimmung hiermit lässt sich aus ihm auch ein gelbes Oximderivat und aus dem primären Natronsalze $C_6H_5Na_2ClO_4$ ebenfalls ein Hydrazinkörper darstellen.

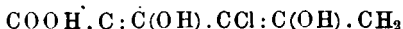
Aus alledem geht hervor, dass durch Behandlung der Dichlordioxyamencarbonsäure mit Natron kein einfacher Ersatz des einen Chloratoms durch Hydroxyl, sondern vielmehr zugleich eine tief eingreifende Umlagerung eintritt. Die ursprünglichen Säuren $C_6H_5Cl_3O_2$

und $C_6H_6Cl_2O_4$ sind im freien Zustande durchaus beständig, enthalten zwei Hydroxyle und bilden ungefärbte Salze; sie sind also echte aliphatische Dioxycarbonsäuren. Ganz anders die Verbindungen $C_6H_5ClO_4$ (resp. $C_6H_7ClO_5$) und $C_5H_5ClO_2$; erstere existirt überhaupt im freien Zustande nicht, letztere ist gar keine echte Säure; beide enthalten statt der Hydroxyle Carbonyle und bilden gefärbte Salze; sie sind also Diketone. Nach alledem wird man die Bildung dieser zwei Verbindungen folgendermaassen zu deuten und damit auch ihre Constitution bestimmt haben:

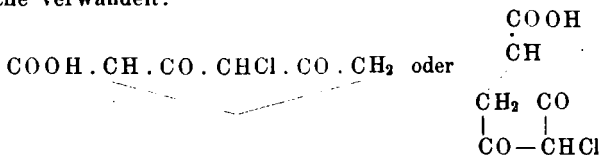
Zunächst wird in der Dichlordioxyamenylcarbonsäure durch Natron allerdings Chlor gegen Hydroxyl eingetauscht werden, also eine Chlortrioxyamenylcarbonsäure, $C_5H_5Cl(OH)_3COOH$, hervorgehen, etwa von der Formel:



Dieses Zwischenproduct ist aber ephemer und überhaupt nicht zu fassen; es verwandelt sich nach Analogie der von Zincke und Nietzki gemachten Beobachtungen unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes durch Austritt von Wasser zunächst in das Gebilde:



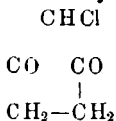
welches gleichzeitig mit der Ringschliessung seine doppelten Bindungen in einfache verwandelt:



Diese dem primären gelben Natronsalze zu Grunde liegende Säure $C_6H_5ClO_4$ ist demnach im Sinne letzterer Formel ein chinonartiges Derivat des Pentamethylens, und zu bezeichnen als

Chlordiketopentamethylencarbonsäure;

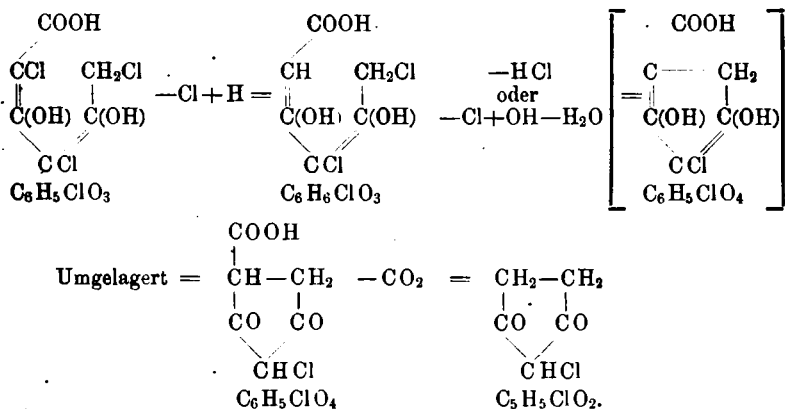
und damit ist auch der um CO_2 ärmere Körper $C_5H_5ClO_2$ bestimmt als Chlordiketopentamethylen:



Diese Auffassung lässt in der That alle Eigenschaften der beiden Substanzen befriedigend erklären. Die saure Natur des Körpers $C_5H_5ClO_2$ trotz der Abwesenheit eines Carboxyls und sein Verhalten als Diketon lassen sich beide auf die Anwesenheit der Gruppe $CO \cdot CHCl \cdot CO$ zurückführen. Selbst ungefärbt, aber farbige Salze bildend, erinnern diese Derivate des keine doppelten Bindungen enthaltenden Diketo-

pentamethylens an ähnlich constituirte Diketohexamethylenderivate. Das Chinontetrahydrür = *p*-Diketohexamethylen ist farblos wie das Chlordiketopentamethylen. Und wenn das erstere auch in Folge des Fehlens der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$, wie es scheint, keine Salze zu bilden vermag, so stellt sich dafür sein Diäthylester, der Succinylobernsteinsäureäther, in vollkommene Parallele mit den beiden sauren Pentamethylenderivaten: alle Metallderivate dieser »Chinonhydrokörper« sind intensiv gefärbt. Endlich finden sich auch für die spontane Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$ bei ihrer Auffassung als chlorirte Diketopentamethylencarbonsäure vielfache Analogien: so in der Unbeständigkeit der β -Ketonsäuren überhaupt und der Chinoncarbonsäuren insbesondere. Hierbei treten zuletzt auch Aehnlichkeiten mit den beiden einzigen bisher bekannten, sehr bemerkenswerthen Reactionen zu Tage, durch welche der sechsgliedrige Benzolring in den fünfgliedrigen des Pentamethylens, beziehentlich der zehngliedrige des Naphthalins in den neungliedrigen des Indonaphtens übergeführt wird: nämlich mit der Oxydation der Rhodizonsäure zu Krokonsäure nach Nietzki und mit der des β -Naphtochinons in Phenylendichloracetylenketon nach Zincke ¹⁾. Es genüge an dieser Stelle, darauf aufmerksam zu machen, dass sich in beiden Fällen nach der Zincke'schen, von Nietzki getheilten Ansicht zunächst eine Carbonsäure eines Keto-Pentamethylens, resp. Indonaphtens bildet; und während diese wie es scheint stets unbeständigen Carbonsäuren beim Uebergange von Rhodizonsäure in Krokonsäure noch nicht nachgewiesen worden sind, so ist eine solche bei der hier vorliegenden dritten Reaction wenigstens in Form ihrer Salze gefasst worden.

Nach diesen Betrachtungen sei diese Umwandlungsreihe des primären Phenol-Spaltungsproductes zum Zwecke grösserer Uebersichtlichkeit nochmals in etwas veränderter Schreibweise angeführt:



¹⁾ Diese Berichte XX, 1267. Anmerkung.

Die Versuche, auch noch das letzte Chloratom aus diesen Monochlorderivaten des Diketopentamethylens herauszunehmen, sind bisher erfolglos geblieben. Dagegen ist wenigstens die gleichzeitige Entfernung aller drei Chloratome aus der Trichlordioxyamenylcarbonsäure gelungen. Letztere geht nämlich durch Barythydrat, ganz entsprechend wie die Dichlorsäure durch Natron, in ein entsprechendes, aber chlorfreies Pentamethylenderivat über.

Wird die wässrige Lösung der Säure, oder wieder bequemer die ihres Ammonsalzes, mit einem grossen Ueberschusse von in der Wärme bereitetem, concentrirtem Barytwasser vorsichtig erwärmt, (auf 1 Theil Ammonsalz sind etwa 5 Theile krystallisirtes Barythydrat anzuwenden) so wird die farblose Lösung gegen 60° gelb; entfernt man hierauf die Flamme, so scheidet sich unter erheblicher, etwa 10° betragender Temperatursteigerung ein hellgelber, voluminöser und in Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab. Derselbe ist chlorfrei und wie unten gezeigt werden wird, wahrscheinlich aufzufassen als ein basisches

Baryumsalz der Dioxydiketopentamethylencarbonsäure,
 $C_6H_2Ba_2O_6$.

Dasselbe enthält lufttrocken 4 Moleküle Wasser, von denen es drei beim Erhitzen auf 150° verliert:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_2Ba_2O_6 + 4H_2O$		
3 H_2O	10.5	10.5 pCt.
Ba	53.1	53.2 »

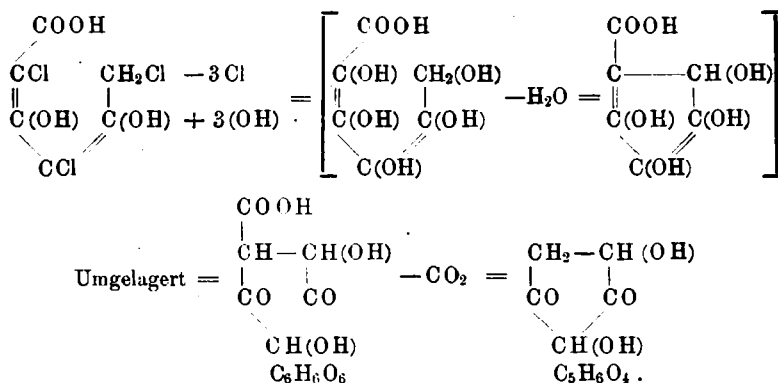
Schon beim Uebergiessen mit Essigsäure braust es lebhaft; die Hälfte des Baryums wird gelöst und zurück bleibt ein dem ursprünglichen täuschend ähnliches, amorphes, gelbliches, fast unlösliches Pulver. Dasselbe ist ganz analog wie das Chlordiketopentamethylennatrium $C_5H_4NaClO_2$ aus dem kohlen säurereicheren Natronsalze $C_6H_4Na_2ClO_4$ entstanden und repräsentirt das

Baryumsalz des Dioxydiketopentamethylens, $C_5H_4BaO_4$; dasselbe verliert bis 150° 3 Moleküle Wasser: (Berechnet 16.9 pCt., Gefunden 16.3 pCt.), und scheint aldann noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser zurückzuhalten, da die Analysen hierauf am besten, wenn auch nicht ausschliesslich, stimmen:

Berechnet		Gefunden .	
für $C_5H_4BaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
C	21.9	—	21.7 pCt.
H	1.8	—	2.4 »
Ba	50.0	49.6	49.5 »

In Essigsäure unlöslich, wird das Salz nur von Mineralsäuren gelöst, und durch baldigen Zusatz von Ammoniak unverändert wieder gefällt.

Das freie Dioxydiketopentamethylen konnte wegen seiner Zersetzlichkeit, welche diejenige des Chlordiketopentamethylens noch übertrifft, nicht rein erhalten werden. Aus der salzsauren Lösung des Barytsalzes ging in den ätherischen Auszug ein zähes, gelbes Oel von saurer Reaction, welches anfangs Spuren von Krystallisation erkennen liess, aber sehr rasch verschmierte. Dasselbe war bis auf die Verunreinigungen in Wasser leicht löslich, reducirte Silbernitrat sehr energisch, und lieferte mit Phenylhydrazinacetat selbst in starker wässriger Verdünnung eine auch in Essigsäure nicht lösliche Fällung, gab sich also hierdurch als Keton zu erkennen. Die Bildung dieser Producte wird, wenn man sich der Einfachheit halber die Rolle des Baryts durch die des Wassers ersetzt denkt, folgendermaassen verdeutlicht, wobei auch hier die unbeständigen Zwischenformen in Klammern eingeschlossen seien:

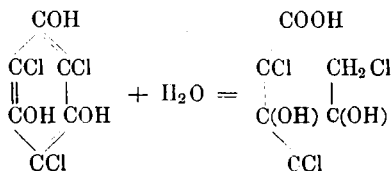


Durch diese Constitutionsformeln der den beiden Barytsalzen zu Grunde liegenden Substanzen erklärt sich nicht nur die Bibasität des Körpers $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4$, sondern auch die Vertretbarkeit von 4 Wasserstoffatomen in der primär gebildeten, an sich dreibasischen Carbonsäure, welche in dem ursprünglichen Baryt-Niederschlag $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ba}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ als deren basischem Barytsalz zum Ausdruck kommt. Freilich lässt es sich nicht entscheiden, ob derselbe nicht nur ein Gemisch gleicher Moleküle von Dioxydiketopentamethylenbaryum und Baryumcarbonat ist; eine Auffassung, für welche die Zersetzlichkeit desselben schon durch Essigsäure sprechen könnte.

Da das Dioxydiketopentamethylen durch Alkalien sehr rasch verändert wird, so erklärt sich hieraus jedesfalls die sonst etwas auffällige Thatsache, dass die Trichlordioxyamethylcarbonsäure zwar durch Baryt, nicht aber, wie die Dichlorsäure, durch Natron ein fassbares Pentamethylderivat liefert.

Bezüglich aller hier entwickelten Umsetzungen und Constitutionsformeln der aus Phenol erhaltenen Spaltungsproducte muss allerdings

eingeführt werden, dass bisher noch nicht sicher bewiesen ist, erstens, ob die 3 Chloratome in der ursprünglichen Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ wirklich an 3 alternirende Kohlenstoffatome gebunden sind¹⁾; zweitens, ob unter dieser Voraussetzung die betreffenden Chloratome genau in der Reihenfolge der oben entwickelten Formulierungen herausgenommen werden; drittens, ob demgemäss die betreffenden Substituenten (Cl, OH, COOH) die oben angenommenen Stellungen im Pentamethylenring thatsächlich einnehmen. Begreiflicher Weise hat es nicht an Versuchen zur Aufklärung dieser Fragen gefehlt, freilich im wesentlichen ohne den gewünschten Erfolg. Sehr wahrscheinlich wird allerdings eine symmetrische Vertheilung der drei Chloratome in der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ dadurch, dass, wie bereits eingangs bemerkt, dieselbe auch aus gewöhnlichem = symmetrischem (2, 4, 6) Trichlorphenol unter denselben Bedingungen wie aus Phenol in guter Ausbeute entsteht; so ergaben 10 g Trichlorphenol fast 7 g Ammonsalt der Trichlordioxyamenylcarbonsäure. Dagegen lieferten alle anderen analogen Versuche, dieselbe Säure zur weiteren Stütze ihrer Strukturformel aus Polyphenolen bekannter Constitution darzustellen, gar kein Resultat. Vor allem hätte das Trichlorphloroglucin durch einfache Spaltung des Ringes in Trichlordioxyamenylcarbonsäure übergehen dürfen:



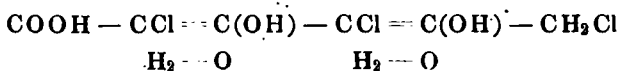
Diese Spaltung hätte man wohl am ersten durch Barythydrat erreichen und auch nachweisen können, da man in diesem Falle sofort zu dem weiteren Umsetzungsproducte der Trichlordioxyamenylcarbonsäure durch Baryt, dem in Essigsäure unlöslichen Dioxydiketopentamethylenbaryum, gelangt wäre. Indess gab das Trichlorphloroglucin unter denselben Bedingungen nur ein bräunliches, in Essigsäure mit rother Farbe leicht lösliches, also ganz anderes Barytsalz. Auch das Phloroglucin selbst, sowie alle drei Dioxybenzole lieferten, genau wie das Phenol behandelt, kein krystallisirendes Ammonsalt und nur saure Syrupe als Zersetzungsproducte. Aus diesen letzteren entstand besonders bei Anwendung von Resorcin und Phloroglucin, durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak nur in Spuren eine in Wasser schwer lösliche Säure, jedenfalls keine Dichlordioxyamenylcarbonsäure,

¹⁾ Nach den Entwicklungen Zincke's, (Berichte XX, 1267) würde man besonders zu erwägen haben, ob nicht eines der Hydroxyle der Carboxylgruppe benachbart stände.

in grösserer Menge dagegen Monochloressigsäure. Letztere bildet sich übrigens auch durch Reduction der nicht krystallisirenden Mutterlängen vom trichlordioxyamenylcarbonsauren Ammon. Die Analyse der so erhaltenen, nach meinen Bestimmungen erst bei 67° schmelzenden Säure erwies ihre vollständige Reinheit:

Ber. für $C_2H_3ClO_2$	Gefunden
Cl 37.5	37.6 pCt.

Ihre Entstehung liesse sich auch durch einfachste Spaltung der Trichlordioxyamenylcarbonsäure erklären:



Wenn aber nach obigem die Polyphenole nicht gleich dem Monoxybenzol gespalten werden, auch nicht diejenigen, deren Stellung der Hydroxyle die Bildung der Trichlordioxyamenylcarbonsäure gestatten könnte, so liegt die Erklärung hierfür wohl darin, dass dieselben durch Chlor in anderer Weise, und zwar vielleicht zu »Chinonchloriden« oxydirt werden, wie dies Schniter und ich für die in dieser Absicht untersuchten Chlorirungsprodukte des Pyrogallols¹⁾ nachgewiesen haben.

Gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher Chlor das Phenolmolekül spaltet, ergiebt die Einwirkung von Brom auf Phenol in alkalischer Lösung unter genau denselben Bedingungen als einziges Reactionsprodukt das gewöhnliche Tribromphenol vom Schmp. 91°, welches auch durch Ueberschuss dieses Halogens nicht weiter verändert wird. Das Brom ist also hiernach im Gegensatze zum Chlor zu der von letzterem so leicht zu bewirkenden Spaltung des Benzolkernes unfähig.

Die mannigfachen experimentellen Schwierigkeiten im Verlaufe dieser Arbeit zu überwinden, ist mir durch die werthvolle Unterstützung des Hrn. H. Jaekel ausserordentlich erleichtert worden, und fühle ich mich gedrungen, dies bei meinem aufrichtigen Danke für seine Hilfe besonders hervorzuheben.

Zürich, im October 1887.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2033.