

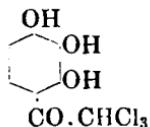
Was die Constitution der beiden gechlorten Ketone betrifft, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die Dichloressigsäure sowohl im Brenzcatechin, als auch im Pyrogallol das gleiche Wasserstoffatom wie die Monochloressigsäure ersetzt.

Wie schon Nencki in diesen Berichten 27, 2737 [1894] mittheilt hat, geben das Gallacetophenon, das Chlorgallacetophenon und das Gallobenzophenon, sowie die Pyrogallolcarbonsäure in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst mit Spuren von Salpetersäure charakteristische violette Färbungen. Das Dichlorgallacetophenon, in gleicher Weise behandelt, zeigte die Reaction etwas schwächer, indem die schwefelsaure Lösung nach Zusatz von Salpetersäure im ersten Augenblick farblos ist und erst nach wenigen Minuten eine schön violettrote Färbung annimmt. Das Dichloracetobrenzcatechin, in gleicher Weise behandelt, zeigt diese Reaction nicht.

Die Constitution der beiden gechlorten Ketone kann man daher durch folgende Structurformeln veranschaulichen:



Dichloracetobrenzcatechin.

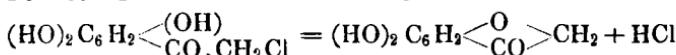


Dichloracetopyrogallol.

14. H. Bruhns: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die gechlorten Oxyketone.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Petersburg.]
(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Beschreibung des Monochlorgallacetophenons wurde von Nencki angegeben, dass dasselbe schon beim Aufkochen seiner Lösung mit Calciumcarbonat unter Abspaltung von Salzsäure in das Anhydroglykopyrogallol nach der Gleichung:



übergeht.

Monochloracetobrenzcatechin gibt keine derartige Anhydroverbindung, offenbar weil in diesem Keton der sauren chlorhaltigen Gruppe kein Hydroxyl benachbart ist. Versuche, in den beiden Monochlorketonen das Chlor durch Hydroxyl mittels Alkalien zu ersetzen, haben, wie mir Prof. Nencki mittheilte, nicht das gewünschte Re-

sultat ergeben. Nach der Patentschrift von Cassella in Frankfurt a. M.¹⁾ dagegen soll bei der Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Chlor-gallacetophenon Gallacetophenonalkohol entstehen. Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich die Einwirkung der Alkalien auf die gechlorten Oxyketone einer erneuten Prüfung unterworfen.

Da die Alkalihydroxyde bei Luftpzutritt unter Braunsfärbung zer-setzend auf die Ketone einwirken, so führte ich alle meine Versuche im verschlossenen Kolben im Wasserstoffstrom durch, und erst, nachdem aus dem Kolben die Luft durch Wasserstoff völlig verdrängt worden war, liess ich mittels Scheide-trichter die Alkalilauge zu der Ketonlösung hinzufliessen. Zuerst untersuchte ich die Einwirkung von Kalihydrat, resp. versuchte, das Chlor durch die Hydroxylgruppe des Kalihydrats zu ersetzen.

In ersten Versuche setzte ich zur wässrigen Chlorgallacetophenon-lösung das sechsfache Aequivalent Kalihydrat in 5-procentiger Lösung hinzu und erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Std. liess ich Salzsäure bis zur sauren Reaction zufliessen. Der Uebergang von der alkalischen zur sauren Reaction ist sichtbar, insofern, als sich die Lösung des Ketons bei Zusatz von Kali gelb färbt, nach Zusatz aber von Salzsäure allmählig rothbraun wird. Nach dem Erkalten schüttelte ich mit Aether aus, destillirte den grössten Theil des Aethers ab und liess aus einer Abdampfsschale den Rest verdunsten. Hierbei resultirten Krystalle, die aber unter dem Mikroskop nicht einheitlich waren. Um die verschiedenen Produkte zu trennen, digerirte ich sie mit absolutem Alkohol, wobei sich ein Theil leicht löste, der andere in kaltem Alkohol nur schwer löslich war. Diesen Umstand benutzte ich zur Trennung und digerirte mehrmals mit kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung verdunstete ich auf dem Wasserbade und krystallisierte den Rückstand aus Wasser um. Den in Alkohol schwer löslichen Theil reinigte ich durch Umkrystallisiren aus Wasser. Beide Produkte waren chlorfrei und reizten nicht mehr die Schleimhäute. Der in Alkohol leicht lösliche Theil schied sich in Blättchen aus, während der in Alkohol schwer lösliche Theil prismatische kleine Krystalle bildete. Bei den Analysen erhielt ich folgende Resultate: Der in Alkohol leicht lösliche Theil lieferte folgende Zahlen:

0.1094 g Sbst.: 0.2306 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

Diese Substanz schmolz bei 168° gleich wie das Gallacetophenon. Aus dem Schmelzpunkt und aus den Analysen ergiebt sich, dass es das Gallacetophenon ist. Die Reaction ist hier so vor sich gegangen, dass das Chlor durch ein Wasserstoffatom ersetzt worden ist.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.48, » 5.11.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1191 [1896].

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung der in Alkohol schwer löslichen Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1924 g Sbst.: 0.4077 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

Die Substanz schmolz bei 224°. Hier stimmt alles mit den Zahlen für Anhydroglykopyrogallol überein.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.83, H 3.61.
Gef. » 57.79, » 3.58.

Wie bei der Einwirkung von Calciumcarbonat ist aus dem Chlor-gallacetophenon das Anhydroproduct entstanden. Andere Producte, ausser diesen beiden, habe ich nicht erhalten. Da nun bei diesem Versuche das Chlor allerdings ausgetreten war, an seine Stelle aber keine Hydroxylgruppe trat, und ich annahm, dass die Einwirkung, weil in der Wärme, vielleicht zu energisch war, so wiederholte ich den Versuch in der Kälte. Das hierbei erhaltene Product erwies sich aber als chlorhaltig und war bei näherer Untersuchung unverändertes Monochloracetopyrogallol. Auch bei meinen weiteren Versuchen, bei welchen ich längere und kürzere Zeit erwärmt, erhielt ich immer nur die beiden, schon oben genannten Producte. Auch als ich ceteris paribus statt Kalihydrat Baryhydrat angewendet hatte, erhielt ich das gleiche Resultat wie mit Kali. Somit konnte ich die Angabe in der Patent-schrift von Cassella nicht bestätigen.

Ich versuchte auch die Alkalien durch frisch gefälltes Bleioxyd zu ersetzen und kochte das Keton kürzere und längere Zeit mit dem Bleioxyd. Auch hier trat eine Reaction ein; ich erhielt das Anhydro-glykopyrogallol, aber nur dieses allein. Hieraus und aus meinen Ver-suchen mit Kali- und Baryt-Hydrat, die ich im Wasserstoffstrome unternahm, geht hervor, dass bei Einwirkung von Alkalien auch nur das Anhydroglykopyrogallol gebildet wird, und die Bildung des Gall-acetophenons nur auf die Einwirkung des Wasserstoffes zurückzu-führen ist. Auch beim Erwärmen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° im Verlaufe von 6 Stdn. gelang es mir nicht, den Alkohol zu erhalten, sondern nur das Anhydroglykopyrogallol.

Ebenso stellte ich dann Versuche mit dem Chloracetobrenzcechin an. Bei der Behandlung mit Kalihydrat und Baryhydrat verharzte das Keton, ebenso beim Erwärmen auf 200° mit Wasser im zuge-schmolzenen Rohr. Beim Kochen dagegen mit frisch gefälltem Blei-oxyd resultirte unverändertes Chlorketon.

Was nun die Einwirkung von Alkalien auf die Dichlor- ketone anbetrifft, so wirken sie darauf, bei Zutritt von Luft, ebenso oxydirend, wie auf die Monochlorketone.

Die Versuche führte ich daher bei Luftabschluss aus, unter den-selben Verhältnissen, wie mit den Monochlorketonen. Beim Zusatz von Salzsäure schied sich reichlich Harz aus, das chlorhaltig und

nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Als das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterliess es ebenfalls einen harzigen Rückstand. Auch durch Behandlung mit Bleioxyd und Silberoxyd konnte ich aus dem Dichlorgallacetophenon kein chlorfreies krystallinisches Product erhalten. Nach Entfernen des Silbers mit Schwefelwasserstoff habe ich das Filtrat eingeengt und mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Benzols hinterblieb ein geringer krystallinischer Rückstand, der sich bei der Untersuchung als unverändertes Dichlorgallacetophenon erwies.

Zum Schluss will ich noch über eine Verbindung des Semicarbazids mit Monochloracetobrenzcatechin kurz berichten.

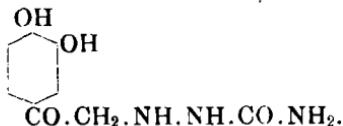
In der bei der Darstellung des Semicarbazons des Dichlorketons angegebenen Weise brachte ich das Semicarbazid und das Monochlorketon in Reaction. Nach 8-tägigem Stehenlassen verdunstete ich die alkoholische Flüssigkeit und krystallisierte den Rückstand aus Wasser um. Die erhaltenen Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, gaben folgende Zahlen:

0.1130 g Sbst.: 0.1994 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 20.4 ccm N (7.20, 768.1 mm).

C₉H₁₁O₄N₃. Ber. C 48.00, H 4.88, N 18.66.
Gef. » 48.10, » 4.97, » 18.83.

Die Substanz schmilzt bei 187° und krystallisiert in Nadeln. Sie ist leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Die entsprechende Structurformel wäre folgende:



Es ist hier also nur das Chlor des Ketons unter Austritt von 1 Molekül Salzsäure in Reaction getreten.