

sich einige bräunliche Flocken aus, welche durchaus nicht die Eigenschaften der gesuchten Chrysoidinsulfosäure haben.

Wir haben hier also ein Metadiamin, bei welchem alle bisher bekannten Reactionen auf solche Körper ausbleiben, und zwar nur deshalb, weil sich diese Reactionen alle auf das Vorhandensein freier Parastellungen gründen.

Dagegen lässt sich dieses Diamin, was sonst mit Metadiaminen nur schwer gelingt, mit grösster Leichtigkeit diazotiren. Ich habe die Diazoverbindung nicht abgeschieden, weil mir die furchtbaren explosiven Eigenschaften der Metatetrazokörper aus eigener Erfahrung bekannt sind. Aber ich habe die wässrige Lösung der erhaltenen Diazoverbindung auf passende Amine und Phenole einwirken lassen. So erhielt ich aus Metatoluylendiamin einen braunen Azofarbstoff, dessen Eigenschaften genau die des typischen Toluylenbrauns waren. Aus der  $\alpha_1\alpha_2$ -Alphanaphtolsulfosäure (D. R.-P. 26012) wurde ein rother, aus der sogenannten Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure ein rothbrauner Farbstoff erhalten.

Berlin, Juli 1888. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

#### 446. A. Hantzsch: Spaltungsproducte der Chlor- und Bromanilsäure.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits in der ersten Abhandlung über die Umwandlung des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung in eine Fettsäure<sup>1)</sup> ist in Aussicht gestellt worden, auch andere Benzolderivate durch die Einwirkung von Halogenen in ähnlicher Weise in Körper der aliphatischen Reihe überzuführen.

Sehr geeignet für eine derartige Operation mussten auf den ersten Blick die Anilsäuren erscheinen; die Moleküle derselben sind bereits so reich an Sauerstoff und Halogenen, dass eine weitere Aufnahme von negativen Complexen wohl nur unter gleichzeitigem Zerfall des Benzolringes stattfinden dürfte. Entsprechend dieser Vermuthung sind denn auch bereits Fettkörper, obschon einfacher Art, als Spaltungs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2780.

producte der Anilsäuren durch Halogene erhalten, und z. B. das Endproduct der Einwirkung von Brom und Wasser auf Bromanilsäure von Schniter und mir<sup>1)</sup> als Hexabromaceton erkannt worden.

Derartige Beobachtungen und Erwägungen haben mich schon vor geraumer Zeit zum Studium der Einwirkung von Halogenen auf Chlor- und Bromanilsäure veranlasst; ja, sie haben sogar den eigentlichen Anstoss zur Bearbeitung dieses Gebietes gegeben, und es ist dem entsprechend diese Arbeit sogar früher begonnen worden, als diejenige über die Spaltung des Phenols. Nur der zufällige Umstand, dass im letzteren Falle ein leichter fassbares Umwandlungsproduct erhalten wurde, als anfänglich im ersteren, war die Veranlassung, die Spaltung des Phenols vor derjenigen der Anilsäuren zu untersuchen. Diese Verhältnisse werden nur deshalb erwähnt, weil inzwischen ähnliche Versuche von zwei verschiedenen Seiten veröffentlicht worden sind. Levy und Jedlička haben durch Behandlung von Chloranilsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure neben Tetrachloraceton Tetrachlordiacetyl gewonnen<sup>2)</sup>; sodann hat vor allem Th. Zincke begonnen, seine in der Reihe des Naphtalins ausgeführten bemerkenswerthen Untersuchungen über Chlorirungsproducte des  $\beta$ -Naphtochinons u. s. w.<sup>3)</sup> auch auf Benzolderivate auszudehnen, und zwar, wie aus einigen Anmerkungen hervorgeht, zunächst auf Brenzcatechin und o-Amidophenol, sowie auf das Phloroglucin<sup>4)</sup>.

Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Zincke ist indess eine Collision unserer Gebiete, welche sich bereits bei dem Studium der Halogen-Einwirkungsproducte des Pyrogallols berührten, ausgeschlossen, indem Hr. Zincke vorläufig von der Untersuchung der Anilsäuren in der angedeuteten Richtung abgesehen hat, während ich auf diejenige der anderen genannten Phenole bis auf weiteres verzichten werde.

Die zuerst versuchte directe Spaltung des Chlor- und Bromanils (statt der Anilsäuren) durch Halogene in alkalischer Lösung unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen aus Phenol die Fettsäure  $C_6H_5Cl_3O_4$  erhalten wird, ergaben hier ein unbefriedigendes Resultat. Es entstanden allerdings in grosser Menge leicht lösliche, farblose Säuren, die ihrem ganzen Verhalten nach der Fettreihe angehörten; dieselben waren indess ölig, konnten weder an sich, noch in Form einfacherer Derivate in wohl definirte Substanzen übergeführt werden, und lieferten bei der Destillation nur entferntere Zersetzungsproducte, die mit den jüngst von Levy beschriebenen zum Theil über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2040.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 318.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2493; XX, 2890; XXI, 491 u. a. O.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 495.

einstimmten; sie wurden daher auch mit Rücksicht auf diese oben bereits citirte Notiz nicht weiter untersucht.

Dagegen erhält man aus Chlor- und Bromanilsäure durch die Einwirkung von Halogenen, hauptsächlich in alkalischer Lösung, eine Reihe zum Theil noch in naher Beziehung zu den ursprünglichen Verbindungen stehender Substanzen, welche, anfangs noch alle sechs Kohlenstoffatome enthaltend, durch weiteren Abbau die Umwandlungen des Benzolderivates zu immer einfacheren Körpern, z. B. bis zu Halogenketonen, Schritt für Schritt verfolgen lassen.

Die Uebersichtlichkeit erfordert, dem speciellen Theile eine Entwicklung allgemeinerer Art über die Natur dieser Spaltungsproducte und ihre Beziehungen zu verwandten Körpern vorangehen zu lassen; ebenso ist es zweckmässig, in derselben die Wirkung der beiden Halogene, Chlor und Brom, obwohl sie thatsächlich etwas verschieden ist, vorläufig als identisch zu betrachten; dieselbe ergänzt sich nämlich glücklicherweise derartig, dass die aus der einen Versuchsreihe hervorgehenden Beobachtungen zur Ausfüllung der Lücken in der anderen verwerthet werden können, und umgekehrt. Es wird daher bei Formulierungen im theoretischen Theile, wenn eine derartige Combination nöthig ist, das Halogen durch Symbol X bezeichnet werden.

Die Spaltungsproducte der Anilsäuren mit gleicher Zahl der Kohlenstoffatome stehen allerdings nicht in so naher Beziehung zu der eben so viel Kohlenstoffatome enthaltenden Fettsäure aus Phenol, als anfangs vermuthet wurde. Indessen treffen wir in etwas entfernten Zersetzungsproducten beider nahe verwandte Körper mit fünf Kohlenstoffatomen, welche entschieden als sauerstoff- und halogenreiche Derivate des Pentamethylens anzusehen sind. Dieselben erinnern hiernach, und auch hinsichtlich ihrer Bildung, an die Krotonsäure und noch mehr an die Leukonsäure, wobei der Hinweis auf Nietzki's allgemein bekannte Untersuchungen fast überflüssig erscheint; sie sind ferner die nächsten und einfachsten Verwandten der von Zincke aus Naphtalinderivaten auf ähnliche Weise erhaltenen Indenkörper. Auf beide Untersuchungsreihen wird daher in folgendem wiederholt Bezug genommen werden.

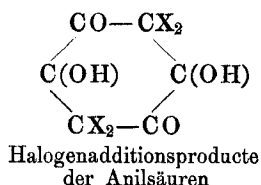
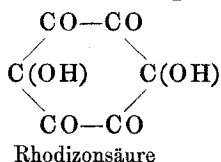
Die primären Umwandlungsproducte der Anilsäuren  $C_6^{(OH)_2}X_2O_2$ <sup>1)</sup> können aufgefasst werden als

Halogenadditionsproducte der Form  $C_6^{(OH)_2}X_4O_2$ .

Es sind farblose Substanzen, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie einerseits durch gelindeste Reduction die Anilsäuren

<sup>1)</sup> X = Cl oder Br (vergl. oben).

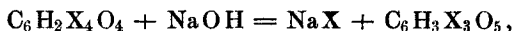
regeneriren, andererseits durch Alkalien in Producte saurer Natur verwandelt werden, und alsdann nicht mehr in die Anilsäuren zurückgeführt werden können. Diese Additionsproducte enthalten also zwar noch den geschlossenen Ring der sechs Kohlenstoffatome, aber in einer zur Spaltung äusserst geeigneten Form. Diese ausnehmende Zersetzlichkeit, und vor allem die Empfindlichkeit gegen Alkali erinnert sofort an das Verhalten der ebenfalls farblosen Rhodizonsäure, und man wird daher diese Aehnlichkeit wohl auf eine analoge Constitution beider Körper zurückzuführen haben, wie durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Die secundären Umwandlungsproducte enthalten ebenfalls noch alle sechs Kohlenstoffatome des Benzols. Es sind ausgesprochene

Säuren der Form  $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3\text{O}_5$ ,

auf deren Constitution etwas näher eingegangen werden muss. Diese Säuren entstehen aus den eben angeführten Additionsproducten unter dem Einflusse des Alkalis, scheinbar einfach durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl:

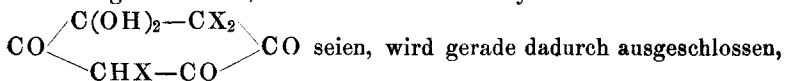


und sind bequemer aus den Anilsäuren selbst durch Hypochlorit zu erhalten:



besitzen aber eine von den beiden erwähnten Muttersubstanzen total abweichende Atomgruppierung.

Dass diese ebenfalls farblosen Säuren noch den geschlossenen Benzolring enthielten, also etwa Hexamethylderivate der Form



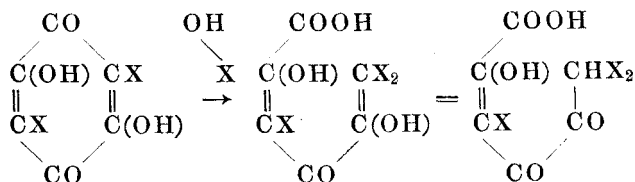
dass sie im Gegensatze zu den Additionsproducten auf keine Weise mehr zu den Anilsäuren reducirt werden können; es ist also durch den Einfluss des Alkalis nicht einfach Halogen durch Hydroxyl ersetzt, sondern gleichzeitig die Bildung der Kohlenstoffatome geändert worden. Die Momente für die Beurtheilung der Constitution ergeben sich im wesentlichen aus folgendem:

Die Säure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3\text{O}_5$  enthält jedenfalls ein Carboxyl, denn sie spaltet unter gewissen Bedingungen leicht Kohlendioxyd ab. Sie bildet ferner Salze von der Form  $\text{C}_6\text{HMe}_2\text{X}_3\text{O}_5$ , ist aber trotzdem keine echte

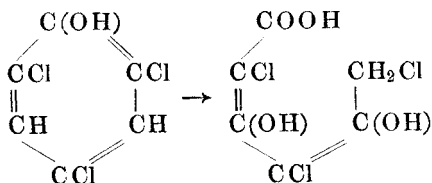
Dicarbonsäure, sondern enthält ein durch Nachbarschaft negativer Komplexe säureähnliches alkoholisches Hydroxyl. Dasselbe lässt sich auch durch die Bildung eines Acetylderivates nachweisen. Die Bindungsweise der beiden letzten Sauerstoffatome zu ermitteln, bereitete anfangs einige Schwierigkeiten. Wenn es auch nahe liegen musste, ja mit Rücksicht auf die Constitution der Muttersubstanzen wahrscheinlich war, dass dieselben in der Form von Ketoncarbonylen enthalten seien, so versagt doch die Hydroxylamin- und Phenylhydrazinreaction unter allen Umständen. Allein es sind bekanntlich schon mehrere ähnliche Ausnahmefälle beobachtet worden. Abgesehen von dem Aethylidendibenzoylessigäther, dem Benzylidendiäcetessigäther u. s. w., bildet bemerkenswerther Weise auch ein Tetrachlorid aus Amido-

naphthol von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ | \qquad | \\ \text{CCl}_2 \text{---} \text{CCl}_2 \end{array}$  nach Zincke kein Oxim.

Dieser Indifferenz gegenüber fällt um so mehr ins Gewicht, dass sich mit Orthodiamin ein Azin erhalten lässt: ein unzweifelhafter Beweis nicht nur für die Existenz, sondern auch zugleich für die Nachbarschaft zweier Carbonylgruppen. Die Säure ist somit eine benachbarte Diketonoxycarbonsäure. Es wäre nun am einfachsten, in derselben eine offene Kette etwa im Sinne folgender Formel:  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CX} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHX}_2$  anzunehmen, zumal auch die Spaltung der Anilsäure durch  $\text{HOX}$  danach sehr einfach folgendermaassen verlaufen würde:



und derjenigen des Phenols, resp. Trichlorphenols in die Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$ <sup>1)</sup> ähnlich wäre:



<sup>1)</sup> Diese Säure  $\text{COOH} - \text{CCl} = \text{C}(\text{OH}) - \text{CCl} = \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$  habe ich bisher als »Trichlordioxyamenylcarbonsäure« bezeichnet; insofern inconsequent, als nicht das ihr zu Grunde liegende Radical  $\text{C}_5\text{H}_7$ , sondern das wasserstoffreichere Radical  $\text{C}_5\text{H}_9$  »Amenyl« genannt wird. Ich wandle, dem Vorschlage des Hrn. Hecht, welcher mich hierauf aufmerksam gemacht hat, mit Freuden folgend, den Namen dieser Säure hiermit um in »Trichlordioxy-

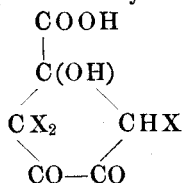
Allein trotz dieser verlockenden Analogie und der sehr bedeutenden äusserlichen Aehnlichkeit der Säure aus Chloranilsäure mit derjenigen aus Trichlorphenol sind beide doch innerlich total verschieden, und verhalten sich gegen Oxydations- und Reductionsmittel, gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure, ganz anders.

Dass die Säure aus Phenol jedenfalls im Sinne der letzteren Formel eine echte Monocarbonsäure darstellt, wird Hr. C. Hoffmann demnächst gegenüber dem, nach den bisher veröffentlichten Daten allerdings nicht ungerechtfertigten Einwurfe des Hrn. Bamberger<sup>1)</sup>, sicher beweisen. Als »offene« Säure lässt sie sich ferner, wie ebenfalls später publicirt werden wird, unter Ringschliessung in Furfuran- und Pyridinderivate überführen.

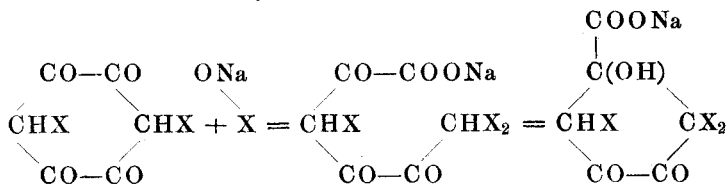
Keine ähnliche Reaction lässt sich mit der hier behandelten Säure aus Chloranilsäure ausführen; und schliesslich werden die letzten Zweifel, ob dieselbe nicht trotzdem die oben entwickelte Constitution besitzen könnte, dadurch beseitigt, dass sie in eine isomere Säure verwandelt werden kann, welcher eine dieser obigen Structurformeln in der That zukommt.

Somit bleibt für die Auffassung der Säure  $C_6H_3X_3O_5$  nur noch eine einzige Möglichkeit, welche auch durch die Natur ihrer Oxydationsproducte bewiesen wird. Dieselben sind Derivate eines Triketopentamethylens von der Form  $C_5HX_3O_3$ ; die Säure erscheint hier nach ungezwungen bereits ebenfalls als ein Pentamethylanderivat; sie ist

Trihalogendiketopentamethylenoxycarbonsäure,



Ihre Bildung aus einer Anilsäure durch Aufnahme der Elemente des Hypochlorits — sie entsteht in neutraler Lösung — ist somit am einfachsten folgendermaassen zu formuliren, wobei der Uebersichtlichkeit halber von der Hexamethylenformel der Anilsäure ausgegangen werde:



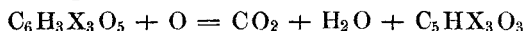
hexolsäure«; denn dieselbe erscheint in der That am einfachsten als ein derartiges Substitutionsproduct der zur Tetrolsäurereihe gehörigen »Hexolsäure«  $C_6H_8O_2 = C_5H_7 \cdot \text{COOH}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1900.

d. i. die zuerst unter Sprengung des Benzolringes entstandene Fettsäure geht unter diesen Bedingungen spontan in das isomere Pentamethylenderivat über, den fünfgliedrigen Ring schliessend.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird, wie oben bemerkt, erhärtet durch die Natur der durch Oxydation gebildeten Tertiären Umwandlungsproducte von der Formel  $C_5HX_3O_3$ .

Man erhält aus der Säure  $C_6H_3X_3O_5$  durch verschiedene Oxydationsmittel entsprechend der Gleichung



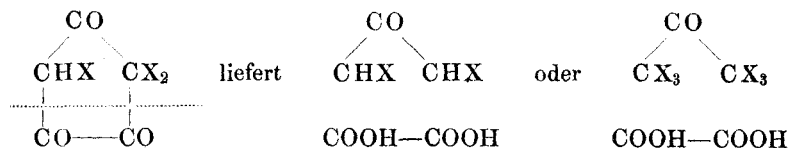
Körper von ausgesprochenem Ketoncharacter, welche mit Hydroxylamin Oxime, mit *o*-Diamine Azine, vor allem aber mit Phenylhydrazin Trihydrazone liefern — sie sind also Triketone mit Nachbarstellung zweier Carbonyle, d. i.



Dass dieselben zugleich wohlcharacterisirte einbasische Säuren sind, steht mit dieser Auffassung natürlich auch bei Abwesenheit von Carboxyl in bester Uebereinstimmung. Man wird ferner von diesen sauerstoff- und halogenreichen Pentamethylenderivaten eben so wenig eine besondere Beständigkeit des  $C_5$ -Ringes erwarten dürfen, wie bekanntermaassen von den ähnlichen Benzol- resp. Hexamethylenderivaten eine solche des  $C_6$ -Ringes.

Gegen concentrirte Schwefelsäure allerdings ziemlich indifferent, werden sie von Alkalien unter Bildung von Oxalsäure total zersetzt; bemerkenswerth ist aber ihre glatte

Spaltung durch Halogen in wässriger Lösung in Oxalsäure und vier- oder sechsfach halogenisirtes Aceton.



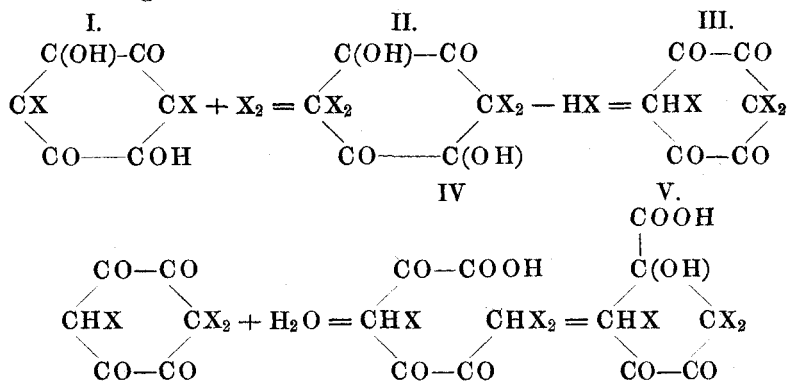
Diese Thatsache ist auch insofern wichtig, als nunmehr die Bildung derartiger Halogenketone aus Anilsäuren und Halogenen erst erklärt werden kann. Wenn Schniter und ich<sup>1)</sup> das von Stenhouse für einen Körper mit sechs Kohlenstoffatomen angesehene Spaltungsproduct der Bromanilsäure als Perbromaceton erkannten, und Levy kürzlich aus Chloranilsäure symmetrisches Tetrachloraceton erhielt<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

so konnten diese Körper aus den Anilsäuren direct nur durch die — aller Analogie entbehrende — Annahme der Umwandlung einer Gruppe CO in CX<sub>2</sub> abgeleitet werden. Erst durch die Auffindung von Pentamethylderivaten mit der Gruppe CHX—CO—CX<sub>2</sub> wird natürlich diese Schwierigkeit beseitigt; diese letzteren sind eben die nothwendigen Zwischenproducte auf dem Wege der Umwandlung von Anilsäuren in Halogenketone, und das Halogenketon entsteht nie direct aus Anilsäure, sondern stets erst als viertes Umwandlungsproduct aus einem vorübergehend gebildeten Trihalogenketopentamethylen.

Ueber den Verlauf der Umwandlung der Hexamethylen- in Pentamethylderivate müssen noch einige allgemeinere Bemerkungen gemacht werden. Der Process selbst ist zwar bereits oben möglichst einfach formulirt worden; thatsächlich verläuft er in etwas anderer, complicirter Weise. Berücksichtigt man nämlich, dass sich zuerst ein Additionsproduct der Anilsäure bildet, welches nachweislich erst durch Kali in ein Pentamethylderivat gespalten wird, so durchläuft das Anilsäuremolekül höchst wahrscheinlich unmittelbar nach einander folgende Phasen:

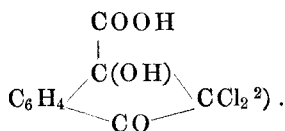


d. i. das aus der Anilsäure (I.) hervorgehende Additionsproduct (II.) verwandelt sich unter dem Einflusse des Alkalis in ein nicht isolirbares Substitutionsproduct vom Hexamethylenotypus (III.); dieses wird ebenso augenblicklich durch Alkali an der angreifbarsten Stelle des Hexamethylenringes gespalten: die Gruppen CX<sub>2</sub>—CO zerfallen in CX<sub>2</sub>H und COOH (IV.), worauf der neue Ring des Pentamethylens endlich geschlossen wird (V.).

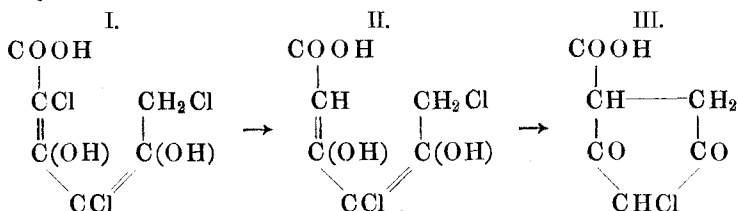
Diese Reactionen spielen sich somit fast in demselben Sinne ab, wie dies zuerst von Zincke beim Uebergang von C<sub>10</sub> = Naphtalinderivaten in C<sub>9</sub> = Indenderivate scharfsinnig gedeutet worden ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3228 u. a. O.

So wird hier wie dort der Ring zwischen den Gruppen  $\text{CCl}_2\text{—CO}$  gesprengt<sup>1)</sup>, so ist auch der nächste, obgleich etwas complicirtere Verwandte dieser Säure die von Zincke beschriebene Säure:



Es ist vielleicht auch nicht überflüssig daran zu erinnern, dass die Tendenz zur Bildung des Pentamethylenringes sich nicht nur bei dem hier besprochenen Spaltungsproducte der Anilsäuren, sondern auch bei demjenigen des Phenols in ganz ähnlicher Weise vorfindet<sup>3)</sup>. So liefert die aus »Trichlordioxyhexolsäure« (I.) erhaltliche, »Dichlordioxyhexolsäure« (II.), durch Alkali sehr leicht »Chlordiketopentamethylencarbonsäure« (III.)



Allerdings differiren diese beiden, im übrigen als Derivate von chlorirten Ketopentamethylenen verwandten Säuren aus Phenol und aus Chloranilsäure in einem Producte doch sehr wesentlich, welcher für die Beurtheilung der Natur des von Zincke vorausgesagten, aber nicht aufgefundenen Verbindungsgliedes zwischen Rhodizon- und Krokonsäure<sup>1)</sup> von gewisser Bedeutung ist.

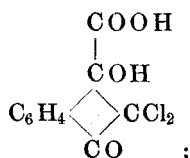
Die hier besprochene Säure aus Chloranil ist auch im freien Zustande ganz beständig; die letzt erwähnte Säure aus Phenol existirt nur in Form von Salzen; sie zerfällt an sich spontan in Kohlendioxyd und Chlordiketopentamethylen. Dieser Unterschied erklärt sich durch die für beide Säuren entwickelten Constitutionsformeln: erstere ist hier eine  $\alpha$ -, die letztere eine  $\beta$ -Ketonsäure; somit zeigt sich die in der Fettreihe genugsam bekannte, in der aromatischen Reihe ebenfalls vorhandene, aber meines Wissens noch nicht genug hervorgehobene Zersetzlichkeit der  $\beta$ -Ketonsäuren auch bei diesen Pentamethylen-derivaten. Die Unbeständigkeit der Acetessigsäure, der Succinyl-bernsteinsäure, vor allem der Chinoncarbonsäuren sind wie diejenige der erwähnten  $\beta$ -Ketonsäure des Pentamethylens nur Specialfälle dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1266.

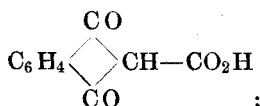
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 493.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2780.

allgemeinen Regel<sup>1)</sup>. Auch alle von Zincke gemachten Beobachtungen stimmen hiermit überein: So z. B. die Beständigkeit der  $\gamma$ -Ketonsäure von der Formel

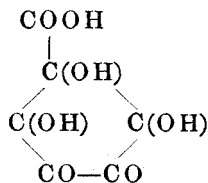


so die Unbeständigkeit der Diketohydrindencarbonsäure von W. Wislicenus<sup>2)</sup>:



so das in einer Anmerkung erwähnte Chlorid aus Phloroglucin, welches bereits mit Wasser Kohlensäure entwickelte<sup>3)</sup>, da das Phloroglucin bei Spaltung des Ringes überhaupt nur zu  $\beta$ -Ketonsäuren führen kann u. s. w.

Es seien diese letzteren Fälle nur deshalb hervorgehoben, weil man hiernach die Ansicht Zincke's über die Umwandlung der Rhodizonsäure in Krokonsäure, so sehr man derselben im allgemeinen beipflichten wird, doch in einer Hinsicht etwas modificiren dürfte. Wenn nach Zincke die Rhodizonsäure zuerst in eine Carbonsäure mit einem C<sub>5</sub>-Ringe übergeht, so wird man für diese Annahme in der Umwandlung der Anilsäuren zu solchen Carbonsäuren gerade eine Stütze erblicken. Wenn aber diese letzteren sehr beständig, die Säure aus Rhodizonsäure dagegen trotz eifrigen Suchens noch immer nicht isolirt worden ist, so wird der Grund hierfür darin zu finden sein, dass diese letztere nicht nach der — übrigens von Zincke nur gelegentlich aufgestellten Formel

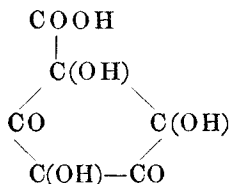


eine  $\gamma$ -Ketonsäure, sondern vielmehr eine  $\beta$ -Ketonsäure ist

<sup>1)</sup> Die beständige Säure  $\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$  verhält sich demnach auch hier chemisch nicht als Chinonhydrodicarbonsäure, sondern als Dioxyphtalsäure.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 348.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 493.



und als solche spontan in Kohlensäure und Krokonsäurehydrür zerfällt.

Nach den bisherigen Entwicklungen besonders stehen die hier behandelten Triketone des Pentamethylens aus den Anilsäuren in naher Beziehung zur Krokonsäure, und noch mehr zur Leukonsäure, dem Pentaketopentamethylen. Es hat begreiflicher Weise an Versuchen nicht gefehlt, diese Verwandtschaft durch Oxydation dieser Substanzen zu Leukon- oder Krokonsäure experimentell nachzuweisen. Allein dieselben sind, jedenfalls wegen der mehrfach beobachteten leichten Spaltung des halogenisirten Pentamethylenringes, in allen Fällen vollständig erfolglos geblieben.

Endlich sei noch vor der speciellen Besprechung der Spaltungsproducte der Verlauf der Chlorirung der Chloranilsäure, der Bromirung der Bromanilsäure und der Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Halogene kurz charakterisirt. — Es bilden sich zunächst durch die Einwirkung der freien Halogene auf die Anilsäuren in neutraler Lösung die primären Additionsproducte; jedoch ist nur dasjenige der Bromreihe isolirbar, die Existenz der entsprechenden Chlorverbindung lässt sich nur ganz vorübergehend nachweisen. Umgekehrt ist von den secundär durch Alkali hervorgehenden Oxycarbonsäuren  $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3\text{O}_5$  nur diejenige aus Chloranilsäure leicht zu erhalten, am glattesten durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf chloranilsaures Salz. Die Triketone  $\text{C}_5\text{HX}_3\text{O}_3$  endlich sind in beiden Reihen bekannt und entstehen durch weitere Einwirkung von Halogenen auf alle die vorher besprochenen Producte.

Wenn schliesslich noch erwähnt wird, dass die aus Chloranilsäure und Hypochlorit zuerst erhaltene Säure durch überschüssiges Hypochlorit unter erst später zu besprechenden Umständen wieder in ein anderes Oxydationsproduct verwandelt wird, so ersieht man, dass bei den betreffenden Processen, so glatt sie auch geleitet werden können, doch die Einhaltung gewisser Bedingungen und die Anwendung reiner Substanzen und genau berechneter Mengen von grösster Wichtigkeit ist, widrigenfalls ein kaum zu trennendes Gemenge der erwähnten Körper erhalten wird.

Es soll daher stets mit genau abgewogenen Mengen, respective mit titrirten Lösungen von Chlor- und Bromwasser, oder Hypochlorit gearbeitet werden. Ebenso darf, wenn es sich nur um die Einwirkung von Unterchlorigsäure handelt, bei der verschiedenen Wirkung der

letzteren und der des freien Halogens nur eine solche Hypochloritlösung verwandt werden, welche durch Behandlung von Chlorkalksolution mit Soda erhalten worden ist: die durch Einleiten von Chlor in Alkali oder Alkalicarbonat dargestellten Lösungen führen leicht zu anderen Producten.

Da die chlorirten Producte mit einer einzigen Ausnahme viel besser charakterisirt sind, als die bromirten, so werden zuerst besprochen die

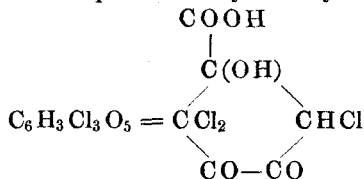
### I. Spaltungsproducte der Chloranilsäure.

Allerdings fehlt hier gerade das primäre Additionsproduct  $C_6(OH)_2Cl_4O_2$ ; doch kann wenigstens nachgewiesen werden, dass es sich vorübergehend bildet. Im übrigen wird es durch Chlorwasser noch viel leichter weiter oxydirt, als es selbst durch Chlorirung der Chloranilsäure entsteht.

Während die rothe Lösung des bromanilsauren Kaliums durch Bromwasser fast in demselben Augenblicke in ein liches Hellbraun umschlägt, in welchem die gleichen Molekülen entsprechende Menge zugefügt ist, bleibt die Lösung von chloranilsaurem Kalium durch Zufügen derselben Menge titrirten Chlorwassers noch tief roth, und entfärbt sich erst langsam, wenn annähernd das doppelte Volum Chlorwasser hinzugegeben ist. Wird aber alsdann, sowie die Flüssigkeit einen ganz hellen Ton angenommen hat, sofort etwas Natriumbisulfit zugefügt, so tritt die ursprüngliche Rothfärbung, obwohl sehr viel schwächer, wieder auf: dies beweist, unter Berücksichtigung der bei dem Bromderivat viel deutlicher auftretenden Erscheinung, dass auch hier zunächst ein allerdings viel veränderlicheres Additionsproduct gebildet wird; denn nur dieses ist durch Bisulfit zur Anilsäure reducirbar. Allein es lässt sich eben nur als ephemeres Zwischenproduct nachweisen und nicht isoliren; fast die Gesamtmenge ist augenblicklich zu Trichlortriketopentamethylen weiter oxydirt worden; denn der ätherische Extract der angesäuerten Flüssigkeit zeigt alle später zu besprechenden Eigenschaften dieses Triketons.

Sehr leicht zu erhalten und gut charakterisirt ist dagegen die aus gleichen Molekülen von chloranilsaurem Salz und Natriumhypochlorit entstehende

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



deren Bildung und Constitution bereits eingangs erörtert worden ist.

Fügt man zur wässrigen Lösung von reinem chloranilsaurem Kalium eine titrirte Lösung von chlorfreiem Natriumhypochlorit, so fällt der Augenblick der Entfärbung genau mit demjenigen zusammen, in welchem man 1 Mol. Hypochlorit zu 1 Mol. des organischen Salzes hinzugegeben hat. Alsdann wird mit Salzsäure angesäuert, drei bis vier Mal mit Aether ausgeschüttelt, und der gelbliche Extract mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Derselbe erstarrt über Schwefelsäure langsam, aber vollständig zu anfangs durchsichtigen Krystallen, die indess alsbald zu einem weissen, nahezu trockenen Pulver verwittern und alsdann höchstens mit etwas Benzol gewaschen und abgepresst zu werden brauchen, um die reine Säure darzustellen.

| Ber. für $C_6H_3Cl_3O_5$ |       |      | Gefunden |      |        |
|--------------------------|-------|------|----------|------|--------|
| C                        | 27.53 | 27.0 | —        | 27.5 | — pCt. |
| H                        | 1.14  | 1.3  | —        | 1.3  | — »    |
| Cl                       | 40.72 | —    | 40.0     | —    | 40.7 » |

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure schmilzt bei  $171^{\circ}$  unter totaler Zersetzung, ist von stark saurer Reaction und eigenartig schrumpfendem Geschmack, geruchlos, und in Aether, Alkohol und Wasser überaus, in Benzol fast gar nicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie, obwohl äusserst langsam, am schönsten in Gestalt glänzender Prismen, ohne Krystallwasser zu binden; dagegen dürfte die ursprüngliche, aus dem ätherischen Extracte anfangs in durchsichtigen Prismen erhaltene Säure Krystalläther enthalten, indem eine fast trockene Probe derselben beim Zerfallen zu einem weissen Pulver noch etwa 10 pCt. an Gewicht verlor.

Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ; kleine Verluste von einigen Procenten sind bei der Schwierigkeit, die Säure aus wässriger Lösung vollständig auszuschütteln, unvermeidlich. Nicht ganz reines chloranilsaures Kali zeigt übrigens nach Zufügen der berechneten Menge Hypochlorit nicht den scharfen Uebergang von hellroth in farblos, sondern einen etwas weniger scharfen, aber, besonders in dünneren Schichten, doch auch deutlich zu erkennenden Uebergang in hellbraun. Da man indes hierbei leicht etwas zu viel Hypochlorit zufügt, giebt man zur Zerstörung der unterchlorigen Säure vor dem Ansäuern zweckmässig etwas Natriumbisulfid hinzu, alsdann erhält man ebenfalls einen farblosen und leichter erstarrenden, sonst bisweilen einen gelben und schwierig krystallisirenden Extract.

Die meisten Salze, einschliesslich des Ammonsalzes, sind leicht löslich und nicht krystallisirbar, durch directe Fällung können nur das Blei- und Quecksilberoxydul-, sowie das zersetzliche Silbersalz erhalten werden.

Das Bleisalz,  $C_6HPbCl_3O_4$ , bewies durch seine Zusammensetzung, dass die Säure zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoff-

atome enthält. Die durch Bleiacetat in neutraler Lösung entstandene, flockige und voluminöse Fällung löste sich in wenig Essigsäure, um alsbald als dichtes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver wieder auszufallen.

| Ber. für $C_6H_4PbCl_3O_5$ |      | Gefunden |        |
|----------------------------|------|----------|--------|
| C                          | 15.4 | 14.3     | — pCt. |
| H                          | 0.2  | 1.1      | — »    |
| Pb                         | 44.4 | —        | 44.6 » |

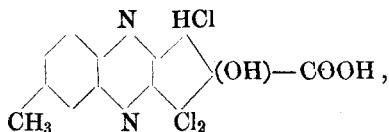
Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen augenblicklich, und zersetzt sich auch beim Stehen mit Silbernitrat in saurer Lösung langsam, rasch beim Erwärmen unter Ausscheidung von Chlorsilber. Auch die beim Erhitzen mit Baryt- oder Kalksalzen in ammoniakalischer Lösung entstehenden voluminösen Niederschläge sind Producte einer tiefer gehenden Zersetzung, da die Lösung massenhaft Chloride enthält. Noch empfindlicher ist die Säure gegen concentrirte Alkalien, die sie unter Erhitzung und Bräunung total zerstören. Setzt man sehr vorsichtig chemisch reines Natron zu, anfangs in kleinen Mengen, später im Ueberschuss, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein weisses Pulver ab; dasselbe ist nichts anderes als Natriumoxalat.

Auffallender Weise konnte die Säure durch Salzsäure in Holzgeistlösung nicht ätherificirt werden; Phosphorpentachlorid lieferte ein mit Wasser sich langsam zersetzendes, auch aus trockener Benzollösung nicht krystallisirendes Chlorid.

Wichtig ist die Bildung eines — allerdings auch nicht krystallisirbaren — Acetylderivates; beim vorsichtigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, nicht mit Acetylchlorid, hinterbleibt es nach Abdunsten des Ueberschusses als eine zähe Masse, welche sich nicht in Wasser oder in Soda, wohl aber in Natron auflöst, und alsdann die ursprüngliche Säure regenerirt.

Die Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin wurde schon im allgemeinen Theile erwähnt; ebenso die trotzdem vorhandene Reactionsfähigkeit mit *o*-Toluyldiamin, welche die Anwesenheit der CO . CO-Gruppe beweist.

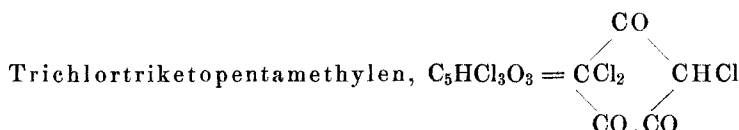
Das Azin, jedenfalls von der Formel



bildet sich langsam beim Vermischen von Orthotoluyldiaminchlorhydrat mit der freien Säure, rascher in neutraler Lösung als intensiv gelbe Fällung; es erscheint meist amorph und nur bei ganz allmählicher Ausscheidung in Form winziger Nadelchen, ist so zersetzlich, dass es

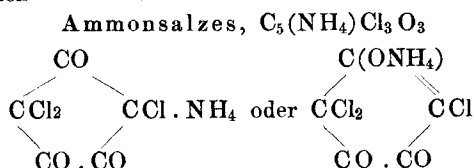
sich bereits beim Verweilen an der Luft in feuchtem Zustande verschmiert, und löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser merklich, in Ammoniak augenblicklich mit gelber Farbe auf. Da es sich bei seiner grossen Zersetzlichkeit nicht reinigen liess, gaben die direct analysirten, schwefelsäuretrockenen Fällungen stets über 1 pCt. zu viel Stickstoff. Beim Erwärmen in wässriger Lösung liefert es ein neues, sehr schwer lösliches und sehr hoch schmelzendes, ebenfalls gelbes Azin, welches nicht weiter untersucht wurde.

Gelegentlich wurde auch das Verhalten der Chloranilsäure gegen *o*-Toluyldiamin studirt, weil dieselbe vielleicht als Tetraketoderivat reagiren und ein Diazin liefern konnte; es bildete sich auch eine sehr starke, aus feinen bräunlichen Nadelchen bestehende Fällung; dieselbe war indess trotz ihrer ziemlich grossen Indifferenz gegen Salzsäure nur das Toluyldiaminsalz der Chloranilsäure, indem sie z. B. in Ammoniak gelöst, durch Säuren nur Chloranilsäure ausschied. Dagegen zeigt die oben beschriebene Verbindung durchaus das Verhalten eines echten Azins.



Dieses die Constitution der eben besprochenen Säure beweisende Oxydationsproduct derselben bildet sich am leichtesten durch Einwirkung freien Chlors oder Broms auf ihre neutrale Lösung, und am bequemsten direct aus chloranilsaurem Kali durch Einwirkung einer chlorhaltigen Hypochloritlösung, wie man sie durch Einleiten von Chlor in Natron oder Sodalösung bis zur Sättigung erhält. Selbst ein ziemlich bedeutender Ueberschuss des Oxydationsmittels wirkt nicht besonders schädlich, wenn man nur die entfärbte Lösung sofort nach dem Zusatz ansäuert und ausäthert. Zweckmässig ist es hierbei jedoch, besonders im letzteren Falle, vor der Salzsäure etwas Natriumbisulfit hinzuzufügen, um der immerhin störenden Wirkung des freien Chlors zu entgehen; ein längeres Stehen der wässrigen Lösung ist unter allen Umständen zu vermeiden.

Bei der Zerfliesslichkeit des freien Triketons erstarrt der ätherische Extract, auch wenn er vorher mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet worden ist, fast nie, sondern hinterlässt ein gelbes, dickes, geruchloses Oel. Zur Reinigung ist erforderlich die vorherige Darstellung des gut krystallisirenden



Man versetzt das Oel unter Kühlung vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak, wobei die eventuell sich abscheidenden Flocken von Ammoniumoxalat abzufiltriren sind, und lässt an der Luft langsam verdunsten. Hierbei erscheint das Ammonsalz des Triketons allmählich in gut ausgebildeten, schwach gelblich gefärbten Prismen. Es ist von neutraler Reaction, sehr leicht löslich, obschon nicht zerfliesslich, von ekelhaft bitterem Geschmack, und am schärfsten charakterisirt durch seinen bei  $207^{\circ}$  liegenden Schmelz- resp. Zersetzungsproduct.

| Ber. für $C_5Cl_3O_3NH_4$ |      |      | Gefunden |      |        |
|---------------------------|------|------|----------|------|--------|
| C                         | 25.6 | 26.0 | —        | —    | — pCt. |
| H                         | 1.7  | 2.3  | —        | —    | — „    |
| Cl                        | 45.8 | —    | 46.3     | 46.1 | — „    |
| N                         | 6.0  | —    | —        | —    | 6.9 „  |

Der vorsichtig angesäuerten Lösung des Salzes entzieht Aether das nunmehr reine

#### Trichlortriketopentamethylen.

Dasselbe erstarrt langsam über Schwefelsäure zu einer an der Luft rasch wieder zerfliessenden, undeutlich krystallinischen Masse, ist farb- und geruchlos, von stark saurer Reaction und Geschmack, und regenerirt mit Ammoniak das obige Ammonsalz. Bei  $125^{\circ}$  schmilzt es ohne Zersetzung.

| Ber. für $C_5HCl_3O_3$ |      | Gefunden  |
|------------------------|------|-----------|
| Cl                     | 49.4 | 49.3 pCt. |

Die Salze, sogar einschliesslich derer des Bleis, Silbers und Quecksilbers, sind leicht löslich; beim Stehen des Ammonsalzes mit Silbernitrat scheidet sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur leicht Chlorsilber ab und concentrirte Alkalien zersetzen es unter ganz ähnlichen Erscheinungen, wie die Säure, total in Chlorid und Oxalat.

Der ausgesprochene Ketoncharakter documentirt sich in der leichten Bildung von Oximen und Hydrazonen.

Das Monoxim,  $C_5HCl_3O_2(NOH)$ , entsteht durch Vermischen des Ammonsalzes mit Hydroxylaminchlorhydrat; wird nach einiger Zeit angesäuert und ausgeäthert, so krystallisirt es beim Verdunsten des Aethers an der Luft langsam in eigenthümlich gestreiften Tafeln mit rhombischem Querschnitt vom Schmelzpunkt  $123-125^{\circ}$ .

| Ber. für $C_5H_2Cl_3O_3N$ |     | Gefunden |
|---------------------------|-----|----------|
| N                         | 6.1 | 5.9 pCt. |

Mit überschüssigem Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht ein nicht erstarrendes Oxim, vielleicht mit drei Oximidgruppen, und mit *o*-Toluylendiamin ein dem der Säure ähnliches, in gelben Nadelchen

langsam sich ausscheidendes Azin. Für die Constitution des Triketons ist vor allem wichtig das



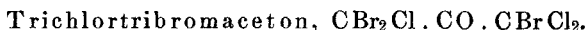
Scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung des Ketons mit essigsaurem Phenylhydrazin in kleinen Mengen sofort fest und krystallinisch, in grösseren Mengen anfangs als zähes, bald aber erstarrendes Oel ab. Mit verdünnter Essigsäure gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, stimmte es hinsichtlich seines Stickstoffgehaltes genau mit dem Trihydrazon überein.

| Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{Cl}_3$ |      | Gefunden  |
|--|------|-----------|
| N  | 17.3 | 17.3 pCt. |

Gegenüber concentrirter Schwefelsäure ist das Trichlortriketopentamethylen selbst beim Erhitzen sehr beständig. Dagegen ist es gegen Oxydationsmittel überaus empfindlich, so dass alle Versuche, es in Krokon- oder Leukonsäure überzuführen, scheiterten. Selbst als es bei  $0^\circ$  mit der berechneten Menge (2 Mol.) Ferridcyanalium in alkalischer Lösung behandelt wurde, wurde nur Oxalsäure als einziges Oxydationsproduct nachgewiesen. Nur Halogene vollziehen eine mehr oder minder glatte

Spaltung des Trichlortriketopentamethylens in Halogenketone und Oxalsäure.

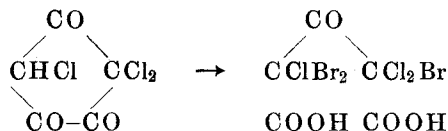
Am leichtesten und zugleich vollständig quantitativ liefert hierbei das Triketon durch Brom in wässriger Lösung



Man braucht die Lösung des Triketons, oder was bequemer ist, die der ursprünglichen Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure nur mit überschüssigem Brom zu versetzen, um beim Stehen reichliche Mengen eines weissen Niederschlages zu erhalten, welcher aus verdünnter Lösung bereits in schönen Spiessen sich ausscheidet. Derselbe ist unlöslich in Wasser, unter Zersetzung schwierig löslich in Alkohol, leicht in Aether, und daraus sehr leicht krystallisirbar. Der zuerst gefundene Schmelzpunkt  $57^\circ$  bleibt constant. Ein Hydrat bildet dieses Halogenketon nicht.

| Ber. für $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{Br}_3\text{O}$ |      | Gefunden |        |
|---|------|----------|--------|
| C   | 9.0  | 9.1      | — pCt. |
| H   | 0.0  | 0.2      | — »    |
| Cl  | 26.7 | —        | 26.4 » |
| Br  | 60.2 | —        | 59.4 » |

In der wässrigen Flüssigkeit lassen sich grosse Mengen von Oxalsäure nachweisen, gemäss der Spaltung:



welche zugleich die Constitution dieses Trichlortribromacetons bestimmt.

Ganz ähnlich erscheint nunmehr auch das Product aus Chloranilsäure und Brom, welchem Stenhouse<sup>1)</sup> die Formel  $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{Br}_8\text{O}$  ertheilte, als symmetrisches Dichlortetrabromaceton,  $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4\text{O} = \text{CClBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CClBr}_2$ . Löslichkeitsverhältnisse und Zersetzlichkeit mit Alkohol dieses bei  $79.5^\circ$  schmelzenden Körpers sind dem vorher besprochenen überaus ähnlich, und auch die Analyse von Stenhouse (C = 8.6 pCt., Cl + Br = 89.5 pCt.) stimmt mit der einfacheren Formel (berechnet C = 8.1 pCt., Cl + Br = 88.3 pCt.) genügend überein.

Etwas anders verläuft die Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die ursprüngliche Oxyssäure und das Triketon. Es destillirt alsdann beim Kochen mit den Wasserdämpfen als stechend riechendes Oel

Symmetrisches Tetrachloraceton,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ , welches sich in kaltem Wasser leicht löst, und mit demselben ein in Blättern krystallisirendes Hydrat vom Schmelzpunkt  $47-48^\circ$  bildet. Hierdurch ist es mit dem von Levy<sup>2)</sup> aus Chloranilsäure unter gleichen Bedingungen erhaltenen Tetrachloraceton identificirt; auch dieses aus Chloranilsäure direct erhaltene Product verdankt demnach seine Entstehung der vorherigen Bildung der hier besprochenen Penta-methylenderivate.

## II. Spaltungsproducte der Bromanilsäure.

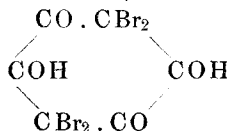
Anfänglich wurde an eine Verschiedenheit in der Wirkungsweise der beiden Halogene, resp. an die Widerstandsfähigkeit der Bromanilsäure gegen Brom deshalb geglaubt, weil eine kein freies Brom enthaltende, gelbliche Lösung von Brom in Alkali das bromanilsaure Kalium kaum, oder nur ganz langsam, und erst bei sehr grossem Ueberschusse entfärbt. Dieser Gegensatz ist indess jedenfalls darauf zurückzuführen, dass eine alkalische Bromlösung bekanntlich gar kein Hypobromit, sondern nur Bromat enthält. Dagegen wirkt eine durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 17.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 318.

freies Brom roth gefärbte Lösung in Alkali ganz ähnlich wie die durch Einleiten überschüssigen Chlors in Alkali erhaltene Flüssigkeit; unter Entfärbung entsteht Trihalogentriketopentamethylen in beiden Fällen. Noch anders und glatter verläuft die Reaction von Brom auf bromanilsaures Kalium in neutraler Lösung; hierbei entsteht das bereits eingangs erwähnte primäre Additionsproduct, welches bezeichnet werden könnte als

Bromanilsäurebromid,  $C_6Br_2O_2(OH)_2, Br_2$



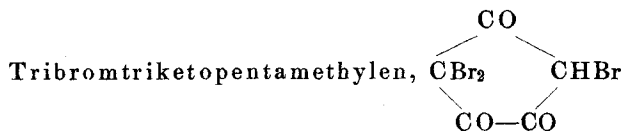
Man versetzt eine wässrige Lösung von bromanilsaurem Salz mit der berechneten Menge titrirten Bromwassers, wobei man, besonders durch Herausnahme von Proben, in dünnen Schichten ganz deutlich erkennen kann, dass fast gleichzeitig mit dem Zusatze des letzten Tropfens Bromwasser die vorher rothe Lösung eine hellbraune Färbung annimmt. Diese Flüssigkeit ist ungemein leicht in Bromanilsäure zurückzuverwandeln; durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit färbt sie sich wieder intensiv roth und scheidet bei genügender Concentration die grösste Menge des ursprünglichen Alkalisalzes wieder ab.

Zur Isolirung des farblosen Umwandlungsproductes wird mit Bromwasserstoff angesäuert, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und rasch im Vacuum verdampft. Aber selbst bei möglichster Beschleunigung dieser Prozesse bildet sich — durch freiwilligen Bromverlust im feuchten Zustande — etwas Bromanilsäure zurück. Man muss daher den trockenen Rückstand mit Chloroform behandeln, welches das Additionsproduct leicht, die Bromanilsäure gar nicht aufnimmt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Bromanilsäurebromid in ursprünglich farblosen, aber äusserst leicht sich röthenden Prismen vom Schmelzpunkt  $184-186^\circ$ . Obgleich die Analyse einen durch die Zersetzlichkeit erklärlichen geringen Verlust an Brom ergab, so erwies sie doch deutlich das Vorhandensein von 4 Bromatomen, wie es dem Additionsproducte zukommt.

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| Ber. für $C_6Br_4H_2O_4$ | Gefunden  |
| Br 69.9                  | 69.0 pCt. |

In Wasser ist dieses eigenthümliche Product sehr leicht und mit stark saurer Reaction löslich, und kann deshalb auch von der regenerirten Bromanilsäure getrennt werden, indem sich diese so lange nicht löst, als noch von jenem vorhanden ist. Trotzdem kann es aus wässriger Lösung nicht durch Verdunsten gewonnen werden;

unter andauernder Abgabe von Brom lässt es schliesslich reine Bromanilsäure zurück. Auch kann es dieser Lösung nur durch Aether, nicht durch Chloroform entzogen werden, vielleicht weil es in derselben als ein Hydrat existirt. Mit *o*-Toluyldiamin entsteht kein Azin, sondern eine schmutzige Fällung, derjenigen ähnlich, welche durch Bromwasser selbst erzeugt wird. Durch überschüssige Alkalien, nicht aber durch Carbonate, wird es in wässriger Lösung augenblicklich unter Sprengung des Benzolringes zersetzt. Dieselbe farblose Lösung, welche mit Leichtigkeit durch Bisulfit Bromanilsäure regenerirt, hat diese Fähigkeit verloren, sobald man nur wenig Alkali vorher hinzugegeben hat. Man sollte dies durch die Umwandlung in Tribromdiketopentamethylenoxycarbonsäure:  $C_5HBr_3O_2 < \begin{smallmatrix} OH \\ COOH \end{smallmatrix}$  erklären, und in der That hat sich auch nachweislich ein Pentamethylderivat gebildet. Allein die Isolirung dieser ursprünglichen Säure hat trotz allen Bemühens nie gelingen wollen; man erhält nach dem Ansäuern unter allen Umständen aus dem ätherischen Extract nur ein langsam erstarrendes Oel, welches im wesentlichen aus dem sogleich zu behandelnden Tribromtriketopentamethylen besteht. Ob die Oxysäure durch den Ueberschuss des Alkalis im Entstehungszustande zerstört wird, und auf welche Weise die nothwendig erforderliche Oxydation zum Triketon stattfindet, muss dahingestellt bleiben.



entsteht aus dem Bromadditionsproduct, und deshalb schliesslich auch am bequemsten aus bromanilsaurem Salze durch weitere Bromirung. Man versetzt am besten die Lösung des bromanilsauren Kaliums mit einer stark rothen Lösung von Brom in Kalilauge bis zur Entfärbung; alsdann wird durch etwas Bisulfit das etwa überschüssige Brom entfernt, und im übrigen wie beim Trichlorderivat angegeben, verfahren.

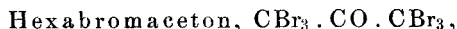
Das bromirte Keton ist in Wasser etwas schwerer löslich, und leichter krystallisirbar; daher erstarrt der Aetherextract bisweilen freiwillig, obgleich auch hier die Reinigung durch das Ammonsalz zu empfehlen ist. Tribromtriketopentamethylen bildet schöne Tafeln, welche bei  $191^{\circ}$  unter vollständiger Zersetzung schmelzen; in allen übrigen Eigenschaften und Reactionen gleicht es dem Chlorderivat.

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| Ber. für $C_5HBr_3O_3$ | Gefunden  |
| Br 68.8                | 68.9 pCt. |

Das Ammonsalz,  $C_5(NH_4)Br_3O_3$ , ist ebenfalls das einzige gut krystallisirende Salz; bildet bei rascher Abscheidung Nadeln, bei langsamer Krystallisation glänzende wasserhaltige Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Der Schmelzpunkt liegt bei  $183-184^0$

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Ber. für $C_5NH_4Br_3O_3$ | Gefunden  |
| Br 65.6                   | 65.2 pCt. |

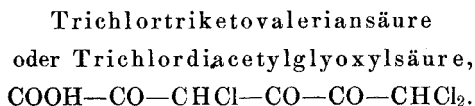
Auch die leichte Spaltbarkeit in Halogenketone und Oxalsäure ist vorhanden. Beim Versetzen mit Brom und Wasser entsteht rasch und quantitativ



welches bei  $110^0$  schmolz. Das Tribromtriketopentamethylen ist natürlich die eigentliche Muttersubstanz dieses auch direct aus Bromanilsäure durch viel überschüssiges Brom entstehenden Körpers.

An dieser Stelle sei auch die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Benedikt<sup>1)</sup> aus Tribromphloroglucin und concentrirter Salpetersäure erhaltene sogenannte Tribromdinitropropionsäure,  $CBr_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot COOH$ , wohl ebenfalls zu den substituirten Acetonen zu rechnen sein dürfte. Ein Tribromdinitroaceton, und besonders das Hydrat eines solchen würde sich bezüglich der procentalen Zusammensetzung von einem Körper der ersteren Formel kaum unterscheiden.

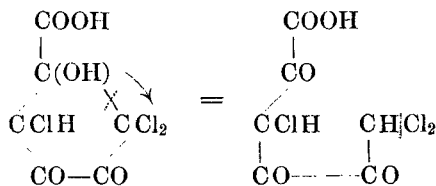
Sehr interessant ist das Verhalten des ursprünglichen Spaltungsproductes der Chloranilsäure durch Unterchlorigsäure gegenüber concentrirter Schwefelsäure; die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verwandelt sich hierbei in eine isomere Säure von total anderen Eigenschaften; dieselbe ist ihrem ganzen Verhalten nach ein eigentlicher Fettkörper, und zwar eine



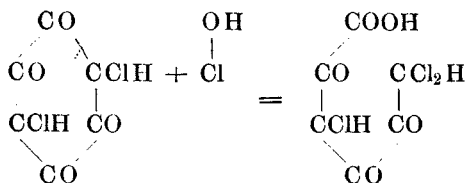
Dieselbe repräsentirt also, nach der Trichlordioxyhexolsäure aus Phenol, das zweite Beispiel der Spaltung eines Benzolderivates in einen Fettkörper von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome. Ihre Constitutionsformel lässt sich aus derjenigen der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ungezwungen ableiten, wenn man die von vornherein wahrscheinlichste Annahme macht, dass der Pentamethylen-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 255.

ring durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffs an derselben Stelle gesprengt werde, an welcher er geschlossen worden ist:



Noch einfacher würde sie sich aus der Hexamethylenformel der Chloranilsäure durch Spaltung mittelst unterchloriger Säure ableiten lassen:



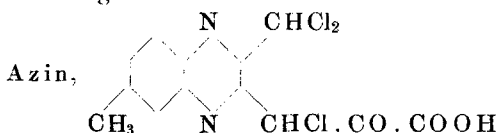
wobei eben nur zu bemerken ist, dass diese letztere Umwandlung nicht direct ausgeführt werden kann, indem statt der offenen Säure die fünfgliedrig-geschlossene isomere auftritt. Der Pentamethylenring wird hier jedesfalls durch die Wirkung des Alkalis geschlossen; dem entspricht gewissermaassen, dass die umgekehrte Reaction, die Oeffnung desselben zu einer normalen Kette, durch den Einfluss der concentrirten Schwefelsäure erfolgt.

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gar nicht, langsam und vollständig dagegen in dem mehrfachen Volum beim vorsichtigen Erhitzen, ohne dass etwa Kohlendioxyd oder Salzsäure zu bemerken wäre. Plötzlich erstarrt die bräunliche, noch heisse Lösung zu einem Brei weisslicher Krystallfitter, und in diesem Augenblicke ist die oben formulierte Umlagerung vollzogen. Der Krystallbrei kann direct durch Absaugen auf Thonplatten von der Schwefelsäure befreit werden; besser entzieht man der erkalteten und vorsichtig in Wasser eingetragenen Masse durch Aether die neue Säure als einen gelblichen, sehr langsam erstarrenden Syrup; die abgepressten und mit Benzol gewaschenen, kleinen Kryställchen schmelzen unzersetzt bei 112—114°, und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, aber trotzdem nicht zerfliesslich.

Die Analyse erwies die Isomerie der neuen mit der ursprünglichen Säure:

|    | Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_5$ | Gefunden |        |
|----|--|----------|--------|
| C  | 27.5   | 27.7     | — pCt. |
| H  | 1.1  | 1.4      | — »    |
| Cl | 40.7   | —        | 40.5 » |

Ähnlichkeiten zwischen den beiden Säuren sind nur in so fern vorhanden, als das Blei-, Quecksilberoxydul- und Silbersalz auch hier schwer löslich ist, als auch diese Säure in methylalkoholischer Lösung durch Salzsäure nicht ätherificirbar ist, und mit Phosphorpentachlorid ein öliges, gegen Wasser nicht sehr empfindliches Chlorid liefert. Im übrigen sind ihre Eigenschaften total andere; sie zeigt alle Reactionen einer echten Ketonsäure, und erzeugt mit Hydroxylamin ein allerdings sehr schwierig krystallisirendes Oxim, sowie mit Phenylhydrazinacetat selbst in stark verdünnter Lösung eine ölige Fällung des Hydrazons. Auch *o*-Toluyldiamin reagirt viel glatter als mit der ursprünglichen Säure; während diese leicht nur in neutraler und nicht zu sehr verdünnter Lösung ein gelbes, sehr zersetzliches Azin erzeugt, liefert Trichlordiacetylglyoxylsäure mit salzsaurem Toluyldiamin auch in saurer Lösung und in starker Verdünnung sofort einen kräftigen Niederschlag. Das so erhaltene



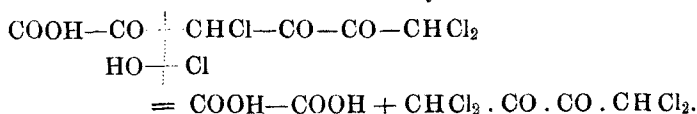
bildet rein weisse, zu Drusen vereinigte, winzige Nadelchen, ist in Wasser fast unlöslich, leichter löslich in Aether, am leichtesten in Alkohol, und verkohlt erst bei sehr hoher Temperatur. Das direct gefällte Product enthält, trotz seines guten Aussehens, gleich demjenigen der isomeren Säure, stets etwa 1 pCt. zu viel Stickstoff; da es indess viel beständiger ist als jenes, so kann es durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, und zeigt alsdann den richtigen Stickstoffgehalt:

Ber. für  $C_{13}H_9Cl_3O_3N_2$   
N 8.04

Gefunden  
8.41 pCt.

Die Existenz eines Azins ist für die Constitutionsfrage dieser Säure von besonderer Wichtigkeit; denn die hierdurch bewiesene Nachbarschaft zweier Carbonyle ist nur mit der oben anticipirten Formel und Bildungsgleichung der »Trichlordiacetylglyoxylsäure« vereinbar. An sich könnte ja der Pentamethylenring der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure auch an verschiedenen anderen Stellen gesprengt werden, aber nur in dem oben angenommenen Falle allein kann eine »benachbarte Diketonsäure« resultiren.

Die Trichlordiacetylglyoxylsäure könnte vielleicht durch weitere Einwirkung von Chlor, besonders von unterchloriger Säure, gespalten werden in Oxalsäure und Tetrachlordiacetyl:



Diese Versuche schienen um so aussichtsreicher, als Levy und Jedlička direct aus Chloranilsäure Tetrachlordiacetyl erhalten haben und wurden daher vielfach variirt, indess, bisher wenigstens, ohne jeden Erfolg.

Durch unterchlorige Säure wird Trichlordiacetylglyoxylsäure in anderer, später zu besprechender Weise angegriffen; Chlor in wässriger Lösung wirkt kaum in der Kälte, in der Hitze unter totaler Zersetzung; chloresäures Kali und Salzsäure, welche aus der isomeren Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure Tetrachloraceton erzeugen, zerstören auch in verdünnter Lösung so heftig, dass sich in der Regel das entweichende Gasgemisch ( $\text{CO}$  und  $\text{ClO}_2$ ?) unter Explosion entzündet. Gegen Brom, welches die Pentamethylensäure so rasch und glatt in Trichlortribromaceton überführt, ist diese Säure viel beständiger; erst nach längerem Stehen entstehen Spuren eines festen Körpers, indess nicht Monobromtrichlordiacetyl, sondern ebenfalls Trichlortribromaceton. Dasselbe bei  $56^\circ$  schmelzende Product bildet sich reichlicher, obgleich immer verhältnissmässig langsam, beim Kochen mit Brom und Wasser, und es macht hiernach ganz den Eindruck, als ob dieses Halogenketon, welches aus der Trichlordiacetylglyoxylsäure direct nicht abgeleitet werden könnte, einer vorherigen Rückbildung derselben zu dem isomeren Pentamethylenderivat seinen Ursprung verdanke.

Auch andere Versuche, aus irgend einem der erwähnten Spaltungsproducte der Anilsäure ein halogenisirtes Diacetyl zu erhalten, schlugen fehl: so geht Bromanilsäurebromid durch Brom und Wasser ebenfalls nur in Perbromaceton über und regenerirt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nur Bromanilsäure, ohne, wie erwartet werden konnte, entweder Tetrabromdiacetyl oder Tribromdiacetyl-glyoxylsäure zu liefern. Es hat somit den Anschein, als ob Tetrachlordiacetyl nur nach Levy direct aus Chloranilsäure erzeugt werden könnte.

Dagegen erhält man sowohl aus Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure als auch aus Trichlordiacetylglyoxylsäure durch Reduction und Oxydation eine ganze Reihe neuer, theilweise ebenfalls isomerer Säuren, über welche demnächst berichtet werden wird.

Bei der Ausführung dieser Arbeit durch Hrn. Dr. O. Bally aufs eifrigste unterstützt, statue ich demselben für seine werthvolle Mitwirkung, vor allem für die ihm fast ausschliesslich zukommende Bearbeitung des experimentellen Theiles, hierdurch meinen aufrichtigen Dank ab.

Zürich, im Juli 1888.