Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Strassburg.

III. Ueber Halogentriketo-R-pentane;

von *Franz Henle*.

(Eingelaufen am 18. October 1906.)

Im Besitz des relativ leicht zugänglichen Monochlortriketo-R-pentans¹⁾ suchte ich zu den bisher unbekannten Tetrahalogenverbindungen dieser Gruppe zu gelangen, einmal wegen ihrer Beziehungen zur Leukonsäure, dann aber als voraussichtlich geeignetem Ausgangsmaterial für Perhalogen-R-pentane, deren Verhalten bei der Reduktion Interesse zu verdienen scheint.

Direkte Bromirung zum Tetraderivat gelingt jedoch nicht. In Schwefelkohlenstoff oder Chloroform tritt Reaction nicht ein, in Ameisensäure, Thionylchlorid oder Wasser führt sie nur zum Trihalogenderivat²⁾:

Drei ähnliche Körper, nämlich: Dibrom-, Tribrom- und Trichlortriketo-R-pentan sind von Hantzsch und Landolt⁴⁾

¹⁾ Aus 3,5-Dioxychinon-bis-diazoanhydrid mit kochender Salzsäure; diese Annalen **350**, 344.

²⁾ Ein Chlorirungsproduct konnte überhaupt nicht gefasst werden.

³⁾ Die Stellung der Halogenatome ist nicht ermittelt.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2412 (1888); **22**, 2841 (1889) **25**, 827, 842 (1892).

aus den Anilsäuren erhalten worden, der Versuch weiterer Halogenisierung führte aber auch hier höchstens zum Zerfall. Ebenso ergab die Zersetzung von fertigem Tetrahalogentriketo-R-hexan nicht Tetrahalogentriketo-R-pentan, sondern das Tri-derivat⁴⁾:

Ich vermuthete das Hinderniss für weitere Bromaufnahme bei den trihalogenisirten Körpern im Hydroxyl der Enolform und suchte dieses zunächst durch Halogen zu ersetzen, um dann durch Bromaddition möglicherweise zu einem Hexahalogendiketo-R-pentan zu gelangen:

Phosphorpentabromid ersetzt thatsächlich das Hydroxyl des Tribromtriketo-R-pentans durch Brom. Das entstehende Tetra-bromdiketo-R-pentan addirt aber Brom ebensowenig, wie das Ausgangsmaterial.

*Phosphorpentachlorid*⁵⁾ hingegen ersetzt nicht das Hydroxyl der Enolform, sondern den Wasserstoff der Ketoform durch Chlor, so dass sofort das in erster Linie gewünschte Tetrahalogentriketo-R-pentan entsteht⁶⁾. Hierbei wird übrigens ausserdem eines der Bromatome durch Chlor verdrängt⁷⁾:

⁵⁾ Phosphortrichlorid und Thionylchlorid wirken nicht ein.

⁶⁾ Von den zahlreich bekannten ähnlichen Fällen sei erwähnt, dass Hydrochinon mit SO_2Cl_2 nicht Dichlorbenzol sondern Chinondichlorid giebt. Peratoner und Genko, Gazz. chim. ital. **24**, II, 384.

⁷⁾ Aus Bromanil verdrängt Chlor alles Brom. Graebe und Wiltner, diese Annalen **272**, 36 (1891).

Tribromtriketo-R-pentan giebt mit PCl_5 Dichlordibromtriketo-R-pentan.

Chlordibromtriketo-R-pentan giebt mit PCl_5 Trichlorbromtriketo-R-pentan.

So erweckt es den Eindruck, als ob derselbe Körper mit Phosphorchlorid in der Ketoform, mit -bromid in der Enolform reagirt:

In siedendem Methylalkohol geben die Tetrahalogentriketo-R-pentane an Silberoxyd sofort eine ungefähr zwei Atomen entsprechende Menge Halogen ab, und zwar das gesammte Brom. Das tiefrothe Filtrat liefert bei der Aufarbeitung nur Schmier. Nach vielstündigem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd enthält es jedoch ein farbloses, krystallisirendes, chlorhaltiges Silbersalz von schwankender Zusammensetzung. Dasselbe wird noch näher untersucht werden.

Mit Phosphorpentachlorid im Einschlussrohre erhitzt, giebt das Dichlordibromtriketo-R-pentan zwar nicht das erwartete Dekachlor-R-pentan, wohl aber unter Abspaltung zweier Halogen-

⁹⁾ Das Analogon des von Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 916 (1891), aus Trichloracetylpentachlorbuttersäure erhaltenen Cl-Körpers.

⁹⁾ Nach der Vorschrift von Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2440 (1888), leicht zugänglich. Vergl. experimenteller Theil.

¹⁰⁾ Die Vertheilung der Halogenatome ist nicht bekannt.

atome und Verdrängung des Broms durch Chlor das für die beabsichtigten Reductionsversuche ebenso geeignete Octochlor-R-penten,

das identisch ist mit dem von Zincke¹¹⁾ im Verlauf der Arbeit über die Chlorirung von Brenzcatechin und o-Amidophenol erhaltenen Körper.

*Chlordibromtriketo-R-pentan*¹²⁾,

I. Man suspendirt 6 g Chlortriketo-R-pentan in 20 ccm *Thionylchlorid*, erwärmt und versetzt allmählich mit 5 ccm Brom, wobei sich unter Bromwasserstoffentwicklung alles löst. Dann verdampft man das Thionylchlorid, den letzten Rest unter Rühren in einer Schale auf dem Wasserbade, presst den krystallinen Rückstand nach dem Erkalten auf Thon ab und wäscht mit wenig kaltem Thionylchlorid. Ausbeute: 9 g.

Oder II. Man bereitet, wie früher beschrieben¹³⁾, aus Dioxychinon-bis-diazoanhydrid mit kochender Salzsäure eine wässrige Lösung von Chlortriketo-R-pentan, versetzt sie unter starker Kühlung mit etwas mehr als zwei Mol. Brom, entfärbt mit Bisulfat, sättigt mit Natriumsulfat und äthert im Extractionsapparate aus. Der ölige Aetherrückstand, offenbar ein Hydrat, wird durch Abdampfen mit einem Mol. Thionylchlorid, welches sich mit dem Wasser umsetzt, zur Krystallisation gebracht. Ausbeute nahezu quantitativ.

Der Körper ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Gasolin, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, und

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2214 (1880).

¹²⁾ Vergl. Anmerkung 10.

¹³⁾ Diese Annalen **350**, 344.

am besten aus Toluol umkrystallisirbar, wurde aber, wie schon die schwach bräunliche Färbung zeigt, bislang noch nicht völlig rein erhalten. Schmelzpunkt circa 167°. Die Elementaranalyse lieferte keine ganz genauen Werthe, stellt jedoch trotzdem die Bruttoformel $C_5HO_3ClBr_2$ sicher, die auch aus der Umwandlung in $C_5O_3Cl_3Br$ durch PCl_5 hervorgeht.

Das Chlordibromtriketo-R-pentan ist eine starke Säure, ungesättigt gegen $KMnO_4$ und giebt im Gegensatz zum Monochlorderivat mit $AgNO_3$ leicht Halogensilber.

Trichlorbromtriketo-R-pentan,

Man schüttelt in einem Kölbchen Chlordibromtriketo-R-pentan mit seinem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid, vervollständigt die Verflüssigung und Halogenwasserstoffentwicklung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und giesst auf Eis. Das ausfallende Oel erstarrt nach völliger Entfernung des Phosphoroxychlorids zu gelblichweissen Krystallblättchen, die mehrmals mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet werden. Ausbeute gleich dem Gewicht des verarbeiteten Chlordibromkörpers.

Aus Ligroin umkrystallisirt bildet der Körper grosse, schwach gelbliche Krystallplatten vom Schmelzp. 85°. Er ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und kalten verdünnten Alkalien inclusive Ammoniak, leicht löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, bis auf Gasolin, ungesättigt gegen $KMnO_4$ und gesättigt gegen Brom.

Die Lösung in Alkohol oder Aceton färbt sich mit Alkalien, NH_3 , Na-Acetat, Ag-Acetat, ZnO , Ag_2O schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen, roth und spaltet dabei Halogen ab.

- I. 0,5014 g gaben 0,3728 CO_2 und 0,0078 H_2O .
- II. 0,5444 g „ 0,4022 CO_2 „ 0,0072 H_2O .
- III. 0,3581 g „ 0,2665 CO_2 „ 0,0057 H_2O .
- 0,4327 g „ 0,8803 $AgCl + AgBr$, im Cl-Strome erwärmt
0,8174 $AgCl$.

	Berechnet für $C_5O_3Cl_3Br$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	20,37	20,28	20,15	20,29
H	—	0,17	0,15	0,18
Cl	36,16	35,88	—	—
Br	27,16	26,69	—	—

Tribromtriketo-R-pentan

ist aus Bromanilsäure nach Hantzsch¹⁴⁾ leicht zugänglich, doch empfehlen sich einige kleine Abänderungen:

38 g krystallwasserhaltiges bromanilsaures Natron werden mit 160 ccm Wasser übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur¹⁵⁾ mit etwas über 1 Mol. $Br_2 = 6$ ccm unter Schütteln entfärbt, dann mit etwa der gleichen Menge bis zur bleibenden Röthung versetzt und gekühlt. Wenn die CO_2 -Entwicklung aufhört und eine Probe mit Bisulfit keine Rothfärbung mehr giebt, wird die ganze Menge mit wenig Bisulfit von Bromresten befreit, mit 50 g 30-procentiger Schwefelsäure und 100 g Na_2SO_4 ausgesalzen und drei Mal mit je 100—150 ccm Aether extrahirt. Man entfernt den Aether und erwärmt den braunen syrupösen Rückstand in flacher Schale auf dem Wasserbade, bis er krystallisirt, wobei er bedeutend heller wird. Ausbeute 33—35 g = circa 90 pC. der Theorie.

Zur Reinigung genügt kurzes Verrühren mit dem gleichen Gewicht siedenden Benzols. Nach dem Erkalten wird die nahezu farblose Krystallmasse abgesaugt.

Zum Umkrystallisiren ist eine geringe Menge eines Eisessig-Chloroformgemisches 1:4 geeignet. Rein weisse Krystalle vom Schmelzp. 191° .

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2440 (1888). Die rothe Lösung von Brom in *Alkalilauge* verursacht Trübung durch reichliche Bildung von Perbromaceton.

¹⁵⁾ Bei 0° bleibt die CO_2 -Entwicklung aus; Bisulfit reducirt zu Bromanilsäure. Es ist also das Tribromtetraketo-R-hexan in dieser Lösung beständig.

Dichlordibromtriketo-R-pentan,

erhält man in quantitativer Ausbeute aus dem Tribromkörper mit PCl_5 nach dem für Trichlorbromtriketo-R-pentan angegebenen Verfahren. Es hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie dieses. Aus der Lösung in concentrirter Salpetersäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. In verdünnten kalten Alkalien kaum löslich, wird es von heisser, concentrirter Alkalilauge unter Rothfärbung zersetzt. Aus drei Theilen Ligroin umkrystallisirt bildet das Dichlordibromtriketo-R-pentan lange, gelbliche Prismen vom Schmelzpt. 102° .

0,3839 g gaben 0,2488 CO_2 und 0,0045 H_2O .

0,5960 g „ 0,1665 $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$	Gefunden
C	17,70	17,67
H	—	0,13
Cl	20,94	68,19
Br	47,20	
O	(14,16)	(14,01)
	68,14	

Tetrabromdiketo-R-penten,

Man erwärmt 1 Mol. mit Benzol gereinigtes Tribromtriketo-R-pentan (6,8 g) mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Phosphorpentabromid (12 g) im offenen Kolben auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der BrH -Entwicklung und völliger Verflüssigung, und giesst unter Rühren auf Eis. Das durch längeres Erwärmen mit Wasser völlig von Phosphoroxibromid befreite Oel erstarrt noch heiss zu bräunlicher Krystallmasse, Ausbeute 3,8 g. Zur Entfernung färbender Verunreinigungen löst man bei 100° in

25—30 Gewichtstheilen concentrirter Salpetersäure und fällt mit kaltem Wasser. Durch Umkrystallisiren des trocknen Productes aus Ligroin erhält man lange, gelbe Prismen vom Schmelzp. 142° , leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (auch CS_2), ausser Ligroin und Gasolin.

I. 0,3395 g gaben 0,1808 CO_2 und 0,0022 H_2O .

0,4055 g „ 0,7367 AgBr.

II. 0,3138 g „ 0,1692 CO_2 und 0,0037 H_2O .

0,2486 g „ 0,4520 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{O}_2\text{Br}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	14,56	14,53	14,71
H	—	0,07	0,13
Br	77,66	77,39	77,37
(O)	(7,67)	(8,01)	(7,79)

Das Tetrabromdiketo-R-penten ist in Chloroform-, Schwefelkohlenstoff-, Alkohol- oder Ameisensäure-Lösung gegen Brom gesättigt. Es entfärbt jedoch wässrig-alkoholisches Kaliumpermanganat sofort. Die heisse methylalkoholische Lösung giebt an Silberoxyd unter Rothfärbung Brom ab.

Octochlor-R-penten,

Dichlordibromtriketo-R-pentan wird mit dem vierfachen Gewicht Phosphorpentachlorid im Einschlussrohre sieben Stunden auf $280\text{—}300^{\circ}$ erhitzt. Beim Oeffnen ist kein Druck vorhanden. Giesst man die rothe, mit PCl_5 -Krystallen durchsetzte Flüssigkeit unter Umrühren auf Eis, so erhält man ein farbloses Oel, das nach längerem Digeriren in der Kälte zu einer völlig weissen Krystallmasse erstarrt (15—16 g). Der auf diesem Wege sehr leicht zugängliche Körper ist identisch mit dem von Zincke¹⁶⁾ beschriebenen Octochlor-R-penten vom Schmelz-

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2214 (1880).

punkt 41°. Die Reinigung zur Analyse geschieht in der von Zincke angegebenen Weise.

0,4853 g gaben 0,3110 CO₂ und 0,0031 H₂O.

0,3564 g „ 1,1868 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ Cl ₈	
C	17,44	17,48
H	—	0,07
Cl	82,56	82,38

Die Chloroformlösung ist gegen Brom gesättigt. KMnO₄ wird in wässrig-alkoholischer oder in Acetonlösung sehr langsam entfärbt.