

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

267. Band.

Ueber Hexachlor-p-diketo-R-hexen;

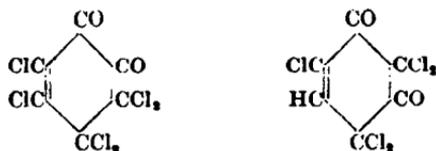
von *Th. Zincke* und *O. Fuchs*.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingelaufen den 1. August 1891).

Einleitung.

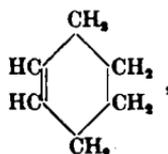
Durch die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen von Zincke und Küster*) und von Zincke und Rabinowitsch**) sind zwei gechlorte Diketoderivate der Benzolreihe genauer bekannt geworden: ein *Hexachlor-o-diketon* $C_6Cl_6O_2$ und ein *Pentachlor-m-diketon* $C_6Cl_5HO_2$. Ersteres wurde aus Brenzcatechin, aus o-Amidophenol, sowie aus o-Tetrachlorchinon durch Einwirkung von Chlor erhalten, letzteres in gleicher Weise aus dem Resorcin. Die Constitution dieser Verbindungen läßt sich durch die folgenden Formeln ausdrücken:



Beide sind Derivate ein und desselben Kohlenwasserstoffs, eines *Tetrahydrobenzols*:

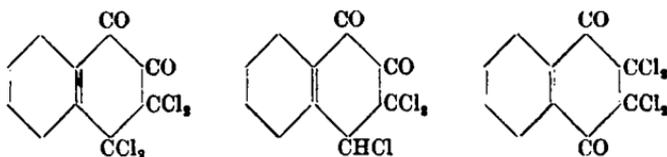
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2719; **22**, 486; **23**, 812 und 2200.

) Dasselbst **23, 3766; **24**, 912.

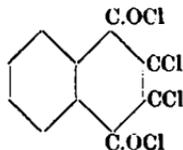


für welches Zincke*) die kürzere Bezeichnung *R-Hexen* eingeführt hat, welche auch wohl bis zur Neugestaltung oder einheitlicher Regelung der chemischen Nomenclatur beibehalten werden darf.

Aehnliche Diketoderivate sind in der Naphtalinreihe dargestellt worden**), zwei gehören der Orthoreihe, eines, welches Claus***) zuerst erhalten hat, der Parareihe an :



Die Paraverbindung ist kürzlich von Zincke und Cooksey†) eingehend untersucht worden, sie zeichnet sich durch einige interessante Umwandlungen aus, welche mit der obigen Auffassung der Verbindung durchaus in Einklang stehen; unserer Meinung nach kann für dieselbe keine andere Formel aufgestellt werden. Claus ††) will dieses allerdings nicht zugeben, er hält an seiner ersten Auffassung fest und erläutert dieselbe auch durch eine Formel :



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2720.

) Daselbst **20, 2890 und **21**, 491.

***) Daselbst **19**, 1142.

†) Diese Annalen **255**, 356.

††) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **41**, 285.

Danach wäre die Verbindung der *Unterchlorigsäureäther* des *Dichlornaphtohydrochinons*.

Nun wissen wir über *Uterchlorigsäureäther* von Phenolen bis jetzt blutwenig, aber das was über derartige Verbindungen aus der Fettreihe bekannt geworden ist, macht es ganz unwahrscheinlich, dafs hier ein solcher Aether vorliegt. Claus stellt indessen weitere Versuche in Aussicht, deren Resultate abzuwarten sein werden.

In Bezug auf Reduction zeigen die verschiedenen Diketone ziemlich das gleiche Verhalten, sie gehen in gechlorte Phenole (Hydrochinone) über. Verschieden aber ist ihr Verhalten gegen Alkali, während die Orthoderivate direct in Penten- resp. Hydrindenderivate übergehen, spaltet sich das Metaderivat der Benzolreihe und ebenso das Paraderivat der Naphtalinreihe unter Bildung von Derivaten mit offenen Ketten; ersteres giebt die Säure $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$, während aus letzterem, da gleichzeitig Salzsäure austritt, die Säure :



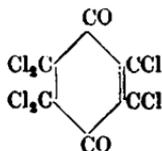
sich bildet.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, fehlen in der Benzolreihe noch die beiden Isomeren des Orthodiketons $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$; in der Naphtalinreihe ist dagegen die Metaverbindung bis jetzt unbekannt geblieben.

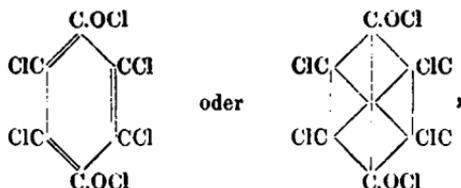
Um diese Lücken auszufüllen, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, sind aber nur bezüglich der Paraverbindung $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ zum Ziel gelangt; die Metaderivate, denen wir ein gröfseres Interesse entgegenbrachten, weil sie möglicherweise Aufschluss über die Existenzfähigkeit von Metachinonen zu geben im Stande waren, konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

Die *Paraverbindung* $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures p-Amidophenol, sowie durch Addition

von Chlor an Tetrachlor-*p*-chinon (Chloranil); letztere Methode ist die beste. In Bezug auf Bildungsweise entspricht die Verbindung $C_6Cl_6O_2$ also dem Derivat aus Dichlor- α -naphthochinon, wir sind auch nicht im Geringsten in Zweifel, dafs sie in derselben Weise gedeutet werden mufs, dafs sie ein Orts-Isomeres der Orthodiketoverbindung ist und ihr die Formel :



zukommt und nicht etwa die Formel :

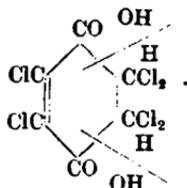


was nach Claus' Auffassung derartiger Derivate der *p*-Reihe der Fall sein müfste. Was wir bei der eingehenden Untersuchung der Chloradditionsverbindung aus Chloranil gefunden haben, spricht durchaus zu Gunsten der von Zincke für solche Verbindungen gegebenen Interpretation.

Im Folgenden stellen wir zunächst die wichtigeren Ergebnisse unserer Untersuchung jener Verbindung — des *Hexa-chlor-p-diketo-B-hexens* — kurz zusammen und lassen dann den experimentellen Theil folgen.

Von *Aetzalkalien* wird das Hexachlor-*p*-diketon leicht angegriffen; unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser spaltet es sich in *Dichlormaleïnsäure* $COOH-CCl=CCl-COOH$, *Trichlor-äthylen* $CCl_2=CClH$ und *Salzsäure*.

Scheinbar erfolgt demnach, entsprechend dem folgenden Schema, die Spaltung gleichzeitig an zwei Stellen des Moleküls :

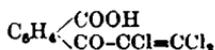


Das entstehende Tetrachloräthan $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CCl}_2\text{H}$ würde dann Salzsäure abspalten und in Trichloräthylen übergehen.

Wahrscheinlich verläuft die Spaltung aber so, daß zunächst unter Aufnahme von nur einem Molekül Wasser die Säure $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CCl}_2-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{COOH}$ entsteht, welche aber sofort HCl verliert und in die Säure $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{COOH}$ übergeht, diese endlich zersetzt sich mit dem Alkali weiter in *Dichlormaleinsäure* und *Trichloräthylen*. Verliefe die Zersetzung wirklich so wie es das obige Schema ausdrückt, so hätte Tetrachloräthan erhalten werden müssen, da dieses von wässrigem Alkali kaum angegriffen wird.

Geht die Einwirkung von Alkali in alkoholischer Lösung vor sich, anstatt in wässriger, so kann man in der That die Säure $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{COOH}$ erhalten, wenn auch nur in unreinem Zustand; mit wässrigem Alkali zersetzt sich dieselbe sofort.

Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei dem Tetrachlor-*p*-diketon der Naphtalinreihe*), dort wurde mit alkoholischem Kali die Säure :



erhalten, welche mit wässrigem Alkali *Phtalsäure* und *Trichloräthylen* liefert.

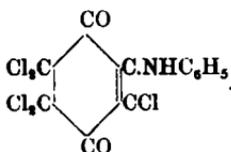
Insofern als durch die Einwirkung von Alkali aus dem Hexachlor-*p*-diketon ein Derivat der Maleinsäure entsteht, erinnert diese Spaltung an die von Carius beim Benzol mit Hilfe der

*) Diese Annalen 255, 356.

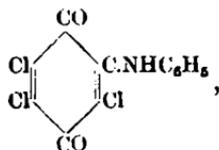
höheren Oxyde des Chlors erreichte Zersetzung. Kekulé*) hat den Verlauf dieser Reaction aufgeklärt und gezeigt, daß die *Trichlorphenomalsäure* nichts anderes ist als *Trichloracetylacrylsäure* $\text{CCl}_3\text{-CO-CH=CH-COOH}$ und daß bei der Spaltung dieser letzteren nicht Fumarsäure, sondern *Maleinsäure* sich bildet.

Für räumliche Betrachtungen hat die Bildung der Maleinsäure aus Benzol einiges Interesse, sie kann als ein Beweis dafür angesehen werden, daß in dieser Säure die beiden COOH -Gruppen auf derselben Seite des Moleküls stehen.

In einfacher Weise reagirt das Hexachlor-p-diketon mit *Anilin*; es tritt ein Atom Chlor als Salzsäure aus und der Rest NHC_6H_5 stellt sich an dessen Stelle; der entstehenden Verbindung kommt die folgende Formel zu :



Daß diese Formel richtig ist und daß nicht etwa eine Spaltung des Ringes stattgefunden hat, folgt aus dem Verhalten des *Anilids* bei der Reduction, man erhält *Trichloranilidochinon* :



welchem sich aber leicht etwas Dichloranilidochinon beimengt.

Sehr interessant ist das Verhalten des *Anilids* gegen *Alkali*, wird es damit übergossen, so geht es in eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{Cl}_5\text{H}_6\text{NO}_2$ über, eine Umsetzung, welche durch die Gleichung :

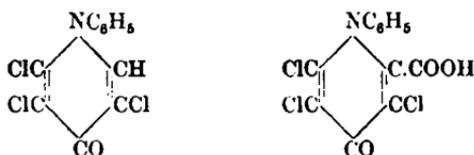
*) Diese Annalen **228**, 170.

$C_{11}Cl_5H_6NO_2 + H_2O = C_{11}Cl_3H_6NO_3 + 2HCl$
ausgedrückt werden kann.

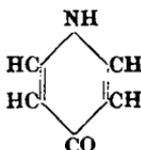
Ein einfacher Austausch von 2 At. Chlor durch 1 At. Sauerstoff (Uebergang von CCl_2 in CO) findet indessen nicht statt; die Verbindung ist augenscheinlich kein Diketonderivat mehr, sie bildet mit Leichtigkeit Salze und Aether und giebt sich so als eine wirkliche Säure, als eine Carboxylverbindung zu erkennen. Aufser Zweifel wird das Vorhandensein von Carboxyl durch das Verhalten beim Erhitzen mit Alkohol oder Essigsäure gesetzt; es tritt Abspaltung von CO_2 und Bildung einer indifferenten Verbindung $C_{11}Cl_3H_6NO$ ein.

Diese letztere, sowie auch deren Carboxylverbindung zeigen nicht mehr das Verhalten eines Anilids, das Stickstoffatom mufs jetzt eine andere Stellung einnehmen als in der ursprünglichen Verbindung; man kann, da der Phenylrest C_6H_5 noch vorhanden ist, zunächst die Formeln:

$C_5N(C_6H_5)Cl_3OH$ und $C_5N(C_6H_5)Cl_3COOH$
aufstellen und kommt weiter, wenn alle Verhältnisse berücksichtigt werden, zu den Constitutionsformeln:

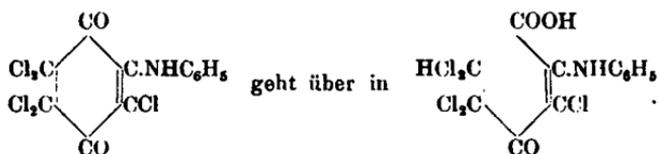


Beide Verbindungen sind *Pyridonderivate*, sie sind Substitutionsproducte des γ -Pyridons:

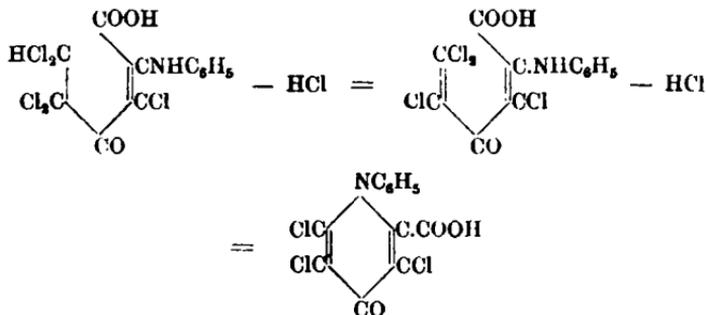


Die Bildung derartiger Verbindungen aus dem oben erwähnten Anilid unter dem Einfluss von Alkali läfst sich in der That in ungezwungener Weise erklären: Zunächst tritt Spal-

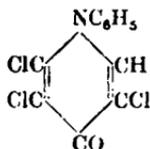
tung zwischen einer CO- und einer CCl₂-Gruppe ein und zwar an der dem Anilinrest zunächst liegenden Stelle :



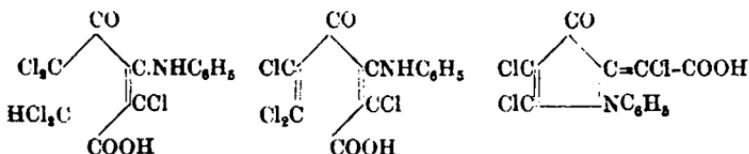
Die so entstandene Verbindung verliert sofort Salzsäure, indem HCl₂C-CCl₂ sich in CCl₂=CCl umwandelt, und nun findet unter dem Einfluss von Alkali ein nochmaliger Austritt von HCl statt, bei welchem die Gruppen NH und CCl₂ beteiligt sind und wodurch Ringbildung stattfindet :



Durch einfache Abspaltung von CO₂ entsteht dann die indifferente Verbindung :



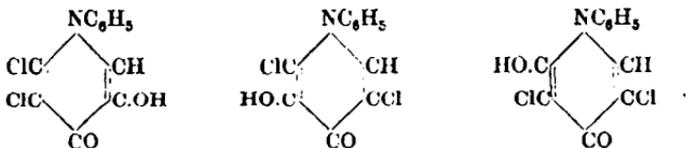
Dafs die Spaltung des Anilids so stattfindet, wie es oben angenommen wurde, also an der ortho-meta-Stelle zum Anilinrest und nicht an der meta-para-Stelle, darf wohl als sicher angenommen werden. Im letzteren Falle würde der Verlauf der Reaction durch die folgenden Formeln auszudrücken sein :



Die letztere Formel hat außerordentlich wenig Wahrscheinlichkeit, sie läßt sich mit den Beobachtungen nicht wohl in Einklang bringen. Auch die Bildung einer offenen Kette bei der Zersetzung des Anilids mit Alkali ist ausgeschlossen, der Austritt des zweiten Moleküls HCl kann nur stattfinden, wenn das NH sich an der Reaction betheiligt, denn das Phenyl bleibt, wie die Untersuchung ergeben hat, unverändert.

Wird die *Trichlorphenylpyridoncarbonsäure* mit Alkali behandelt, so wird ein Chloratom durch OH ersetzt, es entsteht eine *Dichloroxyphenylpyridoncarbonsäure*. Diese mit Essigsäureanhydrid gekocht, geht unter Abspaltung von Kohlensäure in das Acetylderivat eines *Dichloroxyphenylpyridons* über; durch Verseifen der Acetylverbindung kann letzteres leicht erhalten werden.

Dasselbe *Dichloroxyphenylpyridon* entsteht, wenn das Trichlorphenylpyridon mit Alkali behandelt wird. Drei Formeln sind nun für diese Dichlorverbindung und für die zugehörige Carbonsäure möglich.

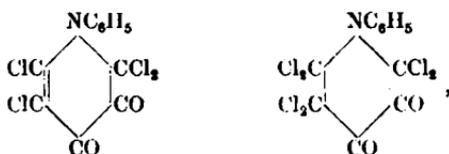


Die Formeln für die Carbonsäure ergeben sich, wenn an Stelle des Wasserstoffatoms COOH gesetzt wird.

Um zu entscheiden, welche von diesen Formeln die richtige ist, haben wir die Oxyverbindung mit Chlor behandelt und das entstehende Derivat näher untersucht. Wir sind hierbei von der Erwägung ausgegangen, daß das Oxyderivat als

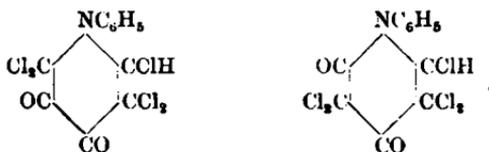
Phenol im Stande sein werde, ein Ketchlorid zu bilden und dafs weiter eine Addition von 2 Atomen Chlor möglich sei. Aus der Anzahl der aufgenommenen Chloratome resp. aus der Zusammensetzung und dem Verhalten der Verbindung sollten dann Rückschlüsse auf die Stellung des Hydroxyls in dem Dichloroxyphenol gemacht werden.

Das Dichlorderivat nimmt in der That sehr leicht Chlor auf und giebt eine Verbindung $C_{11}NCl_5H_6O_2$ vom Charakter eines Ketchlorids, woraus schon geschlossen werden darf, dafs die erste der oben gegebenen Formeln der Dichloroxyverbindung nicht zukommen kann. Eine solche Verbindung mufs 2 oder auch 4 Atome Chlor aufnehmen, um in ein Ketchlorid überzugehen, die beiden folgenden Verbindungen können entstehen :



nicht aber eine Verbindung mit 5 At. Chlor.

Die beiden anderen Formeln sind dagegen in Betracht zu ziehen, man kann aus ihnen die beiden folgenden Ausdrücke für den Körper $C_{11}NCl_5H_6O_2$ herleiten :



Hierbei ist, wie man sieht, angenommen, dafs die Einwirkung von Chlor, welche in essigsaurer Lösung vor sich ging, nicht zu einer Spaltung des sechsgliedrigen Ringes führt. Möglich ist eine solche und thatsächlich auch bereits beobachtet *), sie kann aber unter diesen Verhältnissen nur unter

*) Ich habe eine solche Spaltung bei der Untersuchung des Nitro-

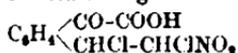
Aufnahme der Elemente des Wassers oder der unterchlorigen Säure erfolgen, dann jedoch ist es schwer, eine Verbindung $C_{11}NCl_5H_6O_4$ aus einer von der Formel $C_{11}NCl_5H_7O_4$ herzuleiten.

Das Verhalten des Chloradditionsproducts spricht übrigens, wenn auch nicht mit voller Schärfe, dafür, dafs in demselben ein Ketochlorid vorliegt, welches noch den sechsgliedrigen Ring enthält, so macht dasselbe aus Jodkalium Jod frei und wird von Zinnchlorür zu einer Hydroxylverbindung reducirt. Das letztere Verhalten würden wir für beweisend halten, wenn die entstehende Verbindung Dichloroxyphenylpyridon wäre oder ein anderes gechlortes Oxyphenylpyridon — erwartet konnte noch werden ein Tetrachloroxyderivat. Leider aber entstehen Gemenge, welche zwar den Charakter der gechlorten Oxyphenylpyridone zeigen, die aber ihrer Natur nach unsicher geblieben sind.

Können nun auch diese Versuche aus den angeführten Gründen nicht als beweisend angesehen werden, so ist doch andererseits keine Beobachtung gemacht worden, welche dafür sprechen könnte, dafs eine Sprengung des Ringes stattgefunden hätte und glauben wir daher in der Pentachlorverbindung noch einen Ring C_6N annehmen zu dürfen; eine der beiden obigen Formeln mufs dann die richtige sein.

Bei der Behandlung mit Alkali liefert nun das *Pentachlorderivat* neben anderen Producten als Hauptproduct *Dichloracetanilid* $CCl_2H.CONHC_6H_5$, dessen Bildung nur dann verständlich ist, wenn der Verbindung die zweite Formel, in welcher die beiden CO-Gruppen in der Metastellung stehen, zukommt.

β -naphthochinons beobachtet, welches in essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, eine Verbindung :

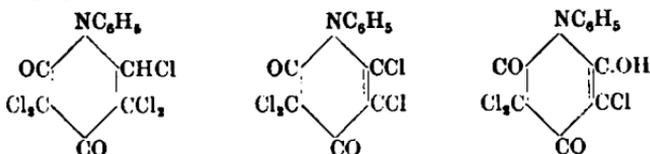


gibt.

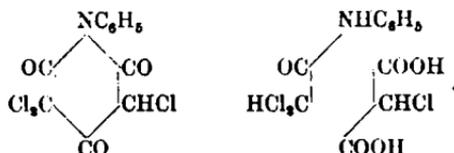
Th. Z.

Die durch die erste Formel ausgedrückte Verbindung kann, die Reaction mag verlaufen wie sie will, nicht wohl zu Dichloracetanilid führen.

Einfach ist übrigens der Verlauf der Reaction nicht, nur unter Voraussetzung von Zwischenproducten läßt sich eine plausible Erklärung geben. Man wird annehmen müssen, daß das Pentachlorderivat zunächst HCl verliert und dann ein Atom Chlor gegen OH austauscht :

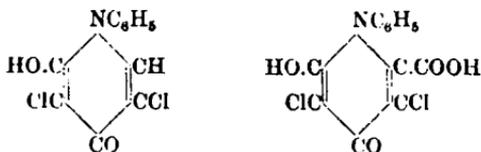


Die letztere Verbindung erleidet nun eine Umlagerung und dann erst tritt Spaltung ein :



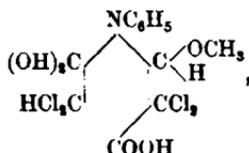
Wie man sieht sollte als zweites Product *Monochlorformylsäure* entstehen und haben wir uns redlich bemüht dieser Säure oder eines Umwandlungsproductes derselben habhaft zu werden, allein vergebens, die neben Dichloracetanilid entstehenden sauren Producte sind so unerquicklicher Natur, daß wir nichts mit ihnen anfangen konnten.

Für das *Dichloroxyphenylpyridon* und die zugehörige *Carbonsäure* wären demnach die folgenden Formeln anzunehmen :



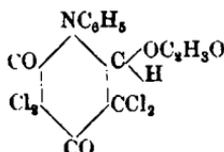
Wendet man zur Spaltung der Pentachlorverbindung methylalkoholisches Kali an, so geht dieselbe viel weniger

weit, man erhält eine Verbindung $C_{12}NCl_4O_5H_{18}$, welche das Verhalten einer Säure zeigt, wir glauben dieselbe durch die folgende Formel ausdrücken zu dürfen :



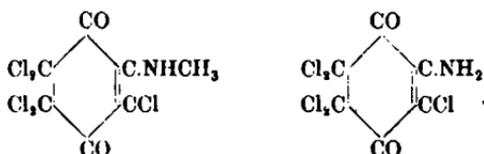
welche ohne Commentar verständlich ist. Beim Behandeln dieser Methylverbindung mit Alkali tritt viel Anilin auf neben einer Säure von den Eigenschaften der Dichloressigsäure; bestimmt nachzuweisen war dieselbe nicht.

Endlich ist noch die Einwirkung von *Kaliumacetat* versucht worden, in der Hoffnung Salzsäure abspalten zu können; es bildet sich aber hierbei, indem 1 At. Chlor gegen C_2H_3OO ausgetauscht wird, eine Acetylverbindung, wahrscheinlich :

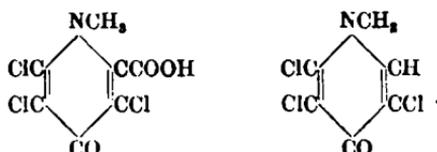


Die glatte Umsetzung, welche das aus dem Hexachlordiketon dargestellte Anilid unter dem Einfluss von Alkali erfährt, hat noch zu correspondirenden Versuchen mit *Methylamin* und mit *Ammoniak* geführt. Beide wirken in der gewünschten Weise auf das Hexachlordiketon ein, aber die Reaction verläuft doch viel weniger glatt wie beim Anilin, sie geht auch nur unter bestimmten Verhältnissen vor sich und gröfsere Mengen der *Methylido*- und namentlich der *Amidoverbindung* sind nicht leicht zu erhalten.

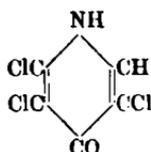
Die entstehenden Verbindungen kennzeichnen sich schon durch ihre äufseren Eigenschaften als Analoga der Anilidoverbindung, es kommen ihnen ohne Frage die folgenden Formeln zu :



Aus der Methylidoverbindung kann mit Alkali eine *Methylpyridoncarbonsäure* und aus dieser ein *Methylpyridon* erhalten werden :



Die Darstellung der Muttersubstanz, des einfachen Pyridons



resp. der Carbonsäure desselben aus dem Amidoderivat ist aber nicht gelungen; die Amidverbindung löst sich zwar in Alkali und diese Lösung giebt mit Säure einen Niederschlag, welcher wahrscheinlich die Pyridoncarbonsäure enthält, allein selbst bei raschem Arbeiten tritt alsbald Zersetzung ein, Ammoniak wird abgespalten und es entstehen verschiedene Körper, darunter einer, welcher in furchtbarer Weise die Augen zu Thränen reizt. Vorläufig können wir nicht sagen, wie die Reaction hier verläuft.

Die Ueberführung des Hexachlordiketons in die obige Methylidoverbindung gelingt nur in ätherischer Lösung; läßt man die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor sich gehen, so entsteht eine isomere Verbindung, welche farblos ist und die sich ganz anders verhält als die Methylidoverbindung.

Ihr Verhalten spricht dafür, daß ihr die Formel :



zukommt, sie ist das Methylamid der oben erwähnten Keton-säure.

Eine Ueberführung in diese Säure gelang nicht, wohl aber eine Spaltung; beim Erhitzen mit kohlen-saurem Natron scheiden sich Oeltröpfchen von *Trichloräthyl*en ab und gleichzeitig tritt deutlich der Geruch nach *Methylamin* auf; die angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether *Dichlormaleinsäure* ab.

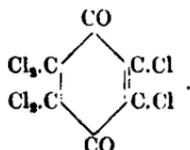
Die Bildung dieser Methylamidverbindung ist leicht zu erklären; Methylamin wirkt hier genau wie Alkali, d. h. spaltend, es entsteht zunächst die Verbindung :



welche Salzsäure verliert und so das obige Methylamid liefert.

Experimenteller Theil.

Hexachlor-p-diketo-R-hexen,



Wie schon oben erwähnt wurde, läßt sich das Hexachlor-diketon sowohl aus Chloranil durch Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure, als auch aus p-Amidophenol durch Einwirkung von Chlor gewinnen.

Geht man vom Chloranil *) aus, so verfährt man am besten in folgender Weise : Je 5 g Chloranil werden mit den

*) Das in neuerer Zeit technisch aus p-Phenylendiamin dargestellte Chloranil ist vollständig frei von Trichlorchinon und kann direct verarbeitet werden. Das mit Hilfe von chloresauerm Kali und Salzsäure aus Phenol dargestellte enthält dagegen viel Trichlorchinon, und muß dieses vorher in Chloranil verwandelt werden. Die ältere Methode — Kochen mit Salzsäure — ist unbequem und zeitraubend; rasch kommt man zum Ziel, wenn das Roh-product in Eisessig gelöst und dann Salzsäuregas eingeleitet wird. Das auskrystallisierende Tetrachlorhydrochinon oxydirt man mit Salpetersäure.

gleichen Mengen Braunstein und 15 g concentrirter Salzsäure (1,19 spec. Gewicht) 10 Stunden auf 180° erhitzt. Aus den vorsichtig geöffneten Röhren*) wird der Inhalt mit Wasser herausgespült, das Ungelöste, welches trotz des Ueberschusses an Braunstein und Salzsäure immer unverändertes Chloranil enthält, etwas getrocknet und dann das darin enthaltene Hexachlordiketon mit Aether ausgezogen; beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt es als bräunliche krystallinische Masse. Weniger Braunstein und Salzsäure anzuwenden, ist nicht zweckmäfsig, es bleibt alsdann bedeutend mehr Chloranil unverändert. Ein längeres Erhitzen nützt wenig, und eine höhere Temperatur führt sehr leicht vollständige Verharzung herbei.

Einfacher läfst sich das Hexachlordiketon darstellen, wenn man salzsaures p-Amidophenol in 10 Th. Eisessig suspendirt und in dieses Gemisch ohne zu kühlen einen kräftigen Chlorstrom leitet.

Das p-Amidophenol geht in Lösung und nach längerem Einleiten scheiden sich in reichlicher Menge gelbe Blättchen von Chloranil ab. Die mit Chlor gesättigte Lösung bleibt einige Zeit stehen, dann wird das Chloranil abfiltrirt und die Essigsäure abdunsten gelassen, wobei eine beträchtliche Menge Hexachlordiketon zurückbleibt; nahezu die Hälfte des angewendeten salzsauren Amidophenols geht in das Diketon über. Zweckmäfsig vereinigt man also diese zweite Methode mit der ersten und behandelt das bei der Chlorirung als Nebenproduct entstehende Chloranil mit Braunstein und Salzsäure im Rohr.

*) Um die Röhren gut zuschmelzen zu können, giebt man zuerst den Braunstein hinein, schüttet das Chloranil darauf, drückt das Ganze fest zusammen und füllt durch ein Trichterrohr die Salzsäure ein. Nach dem Zuschmelzen schüttelt man die erkalteten Röhren bis zur gleichförmigen Mischung um.

Man kann auch das Chloranil durch andauerndes Behandeln mit Chlor bei Gegenwart von viel Eisessig in das Hexachlordiketon überführen, diese Methode ist aber sehr zeitraubend und für die Darstellung größerer Mengen kaum brauchbar. Versuche, durch Einwirkung von Sonnenlicht rascher zum Ziele zu gelangen, ergaben kein günstiges Resultat.

Die weitere Reinigung des durch obige Methoden gewonnenen Hexachlordiketons geschieht am besten durch Destilliren im luftverdünnten Raum; es enthält dann in der Regel noch etwas Chloranil, kann aber zu den meisten Operationen direct verwendet werden. Um es vollständig rein zu erhalten, muß es mehrere Male aus Aether-Benzin umkrystallisirt werden.

Das Hexachlor-*p*-diketo-*R*-hexen $C_6Cl_6O_2$ krystallisirt in großen derben, farblosen Krystallen, die scheinbar dem monoklinen System angehören. Es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Benzin, unlöslich in Wasser. Es besitzt einen eigenthümlichen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, der besonders stark beim Erwärmen auftritt. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt bei 89° , bei weiterem Erhitzen entwickelt es bei 230° Gas, bei 275 bis 285° findet vollständiges Sieden ohne Bräunung der Flüssigkeit statt. Hierbei erleidet das Hexachlor-*p*-diketon eine Zersetzung, deutlicher Chlorgeruch macht sich bemerkbar, und gleichzeitig sublimiren gelbe Blättchen von Chloranil. Unter sehr stark vermindertem Druck destillirt das Diketon unzersetzt; bei 45 bis 50 mm Druck kocht es bei 182 bis 185° , doch treten hierbei noch sehr geringe Mengen von Chloranil auf.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten, mehrmals umkrystallisirten Products ergab :

I. $0,1910$ g lieferten $0,1570$ CO_2 und $0,0045$ H_2O .

II. $0,2193$ g „ $0,5905$ AgCl.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ₆ | 71,82 | 22,75 | 22,42 | — |
| Cl ₆ | 212,22 | 67,15 | — | 66,59 |
| O ₂ | 31,92 | 10,00 | — | — |
| H | 0,00 | 0,00 | 0,25 | — |
| | 315,80. | | | |

Das Hexachlordiketon verliert leicht 2 Atome Chlor. Aufser durch Erhitzen, sowie durch Einwirkung von Jodkalium in essigsaurer Lösung, wird dieses bei längerem Kochen mit Essigsäure am Rückfluskühler herbeigeführt; das Diketon geht hierbei glatt in Chloranil über. Erhitzt man es einige Stunden mit verdünnter Essigsäure im Rohr bei 140 bis 150°, so findet Reduction zu Tetrachlorhydrochinon statt. Leichter gelingt natürlich die Reduction mit Hilfe von Zinnchlorür. Wässriges Alkali spaltet das Hexachlordiketon in Dichlormaleinsäure, Trichloräthylen und Salzsäure. Mit Anilin zusammengebracht, wird ein Atom Chlor gegen NHC₆H₅ ausgetauscht (vgl. über diese Reaction weiter unten).

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexachlor-o-diketon sowie auf Tetrachlor-o-chinon haben Zincke und Kuester*) neben Hexachlorbenzol C₆Cl₆ einen Phosphorsäureester erhalten, dem sie die Formel C₆Cl₅OPO(OH)₂ geben. Dieselben Verbindungen mußten auch aus unserer Diketoverbindung sowie aus Chloranil entstehen. Das ist thatsächlich der Fall, aber es ist schwer die Zeitdauer des Erhitzens und die Temperatur richtig zu treffen. Die Reaction geht namentlich bei dem Diketoderivat leicht zu weit, man erhält dann viel Hexachlorbenzol (225 bis 226° Schmelzpunkt) und nur wenig, oft sogar keinen Phosphorsäureäther, welcher in Soda löslich ist und leicht isolirt werden kann. Weit leichter entsteht der

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 924.

letztere aus Chloranil. Das hierbei erhaltene Reactionsproduct war zum größten Theil in Natriumcarbonat löslich und enthielt nur wenig Hexachlorbenzol. Beim Ansäuern des Natriumcarbonatauszugs mit Salzsäure fiel der Aether aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin gereinigt.

Der Schmelzpunkt der erhaltenen silberglänzenden Schüppchen lag bei 203°.

0,1196 g lieferten 0,2456 AgCl und 0,0380 Mg₃P₄O₇.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 51,19 | 50,78 |
| P | 8,96 | 8,88. |

Einwirkung von Alkali auf Hexachlor-p-diketo-R-hexen.

Die Einwirkung von Alkali auf das Diketon ist bereits in der Einleitung besprochen; bei Anwendung von wässrigem Alkali erhält man neben *Chlormetall*, *Dichlormaleïnsäure* und *Trichloräthylen*, während durch alkoholisches Kali eine Säure entsteht, welche ihrem Verhalten nach der Formel $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{COOH}$ entspricht, die also als *Trichlorpropionyl-dichloracrylsäure* zu bezeichnen sein würde. Leider konnte die Säure nicht in völlig reinem Zustand gewonnen werden.

Einwirkung von wässrigem Alkali.

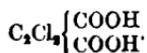
Man übergießt das Hexachlor-p-diketon in fein gepulvertem Zustand mit überschüssiger 10 procentiger Natronlauge und schüttelt von Zeit zu Zeit gut durch, wobei eine sorgfältige Abkühlung nicht außer Acht gelassen werden darf.

Das Diketon geht langsam in Lösung und auf dem Boden des Kolbens setzt sich ein farbloses Oel ab, welches unzersetztes Diketon umhüllt und die weitere Einwirkung sehr erschwert. Ist die Reaction beendet, so trennt man das Oel durch einen Scheidetrichter von der alkalischen Lösung, säuert diese stark an und zieht wiederholt mit Aether aus. Beim

Verdunsten hinterläßt dieser ein saures Oel, welches in Folge einer kleinen Beimengung die Augen stark zu Thränen reizt. Man reinigt am besten, indem man mit Calciumcarbonat sättigt, die wässerige Lösung des Kalksalzes mit Thierkohle kocht, mit Schwefelsäure zersetzt und dann wieder mit Aether auszieht. Die *Dichlormaleïnsäure* hinterbleibt jetzt in Form eines gelblichen Oels, welches im Vacuum zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

So gereinigt, gleicht die Säure der von Kauder, sowie von Ciamician und Silber beschriebenen Säure; sie wird beim Stehen an der Luft wieder feucht und erscheint hygroscopisch. Es gelingt indessen, die Säure noch weiter zu reinigen und sind ihre Eigenschaften dann andere. Zu dem Zweck trocknet man vollständig über Schwefelsäure, löst in ganz wasserfreiem Aether, setzt gereinigtes, unter 100° siedendes Benzin zu und läßt über Schwefelsäure stehen, die Säure scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen weissen Nadeln aus.

Dichlormaleïnsäure,



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Benzin gereinigt, bildet die Säure feine weisse Nadeln, sie ist in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aether leicht löslich, fast unlöslich in Benzin und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119 bis 120°, wobei sie unter Abspaltung von Wasser in das Anhydrid übergeht. Letzteres, welches bereits Kauder dargestellt hat, sublimirt leicht in charakteristischen, glänzenden Blättchen, welche ebenfalls bei 119 bis 120° schmelzen; durch Lösen in Wasser geht es wieder in die Säure über und kann dieses Verhalten unter Umständen zur Reindarstellung der Säure dienen.

0,1186 g der Säure, vorsichtig im Wasserstoffstrom bei 35 bis 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet*) gaben 0,1129 CO₂ und 0,0140 H₂O.

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|---------------|-------|----------|
| C ₄ | 47,88 | 25,95 | 25,96 |
| Cl ₂ | 70,74 | 38,34 | — |
| O ₄ | 63,84 | 34,61 | — |
| H ₂ | 2,00 | 1,10 | 1,31 |
| | <hr/> 184,46. | | |

Nach den Angaben der oben genannten Autoren soll die Dichlormaleinsäure hygroskopisch sein und an der Luft sofort zerfließen. Unseren Beobachtungen nach darf die Säure, sobald sie rein ist, nicht als hygroskopisch bezeichnet werden, in sehr feuchter Luft zerfließt sie allerdings, bei einigermaßen trockener Luft z. B. bei Frostwetter kann sie, ohne zu zerfließen, der Luft ausgesetzt werden. Haucht man sie dann an, so zerfließt sie, aber bei mehrtägigen Stehen an der Luft wird sie wieder fest, woraus wohl folgt, daß sie nicht eigentlich hygroskopisch ist.

Um indessen jeden Zweifel an der Identität unserer Säure mit der von den anderen Chemikern dargestellten zu beseitigen, haben wir uns Säure nach der Methode von Ciamician**) aus Dichlormaleinimid dargestellt und dieselbe sowie einige ihrer Salze mit der oben beschriebenen verglichen. Die Uebereinstimmung war eine vollständige.

*) Als die Säure nur im Vacuum getrocknet worden war, wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,2313 g lieferten 0,2264 CO₂ und 0,0360 H₂O,

II. 0,1305 g " 0,1974 AgCl,

also C = 26,69, H = 1,74, Cl = 37,40.

Offenbar enthielt sie noch Benzin oder Aether und in der That verloren 0,653 g bei 35 bis 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0166 g (Aether resp. Benzin). Bringt man dieses bei der obigen Chlorbestimmung in Anrechnung, so ergeben sich 38,37 Cl, was genau mit der berechneten Menge stimmt.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2395.

Von den Salzen sind namentlich *Ammoniumsalz*, *Baryumsalz* und *Silbersalz* charakteristisch. Das *Ammonsalz* bildet glänzende weiße Nadeln, es krystallisirt leicht. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich, auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich in weissen atlasglänzenden Blättchen aus, welche Wasser enthalten.

Das *Silbersalz* $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$ bildet feine weiße Nadelchen, beim Erhitzen explodirt es heftig.

1. 0,1554 g lieferten mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erhitzt 0,1130 AgCl.
2. 0,1664 g lieferten mit Salpetersäure allein erhitzt 0,1193 AgCl.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 17,79 | 17,97 |
| Ag | 54,13 | 53,97. |

Trichloräthylen,



Das bei der Spaltung mit Alkali entstehende oben erwähnte Oel besteht fast ganz aus Trichloräthylen. Zur Reinigung destillirt man mit Wasserdampf, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Man erhält ein farbloses schweres Oel von charakteristischem Geruch, welches bei 86 bis 87° kocht.

0,1394 g lieferten 0,4577 AgCl.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 80,97 | 81,01. |

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Man löst das Diketon in der zehnfachen Menge Methylalkohol und setzt unter guter Kühlung so lange 10procentige Natronlauge zu, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Die anfangs braune Farbe der Lösung geht bei diesem Punkt in ein helles Gelbbraun über. Jetzt wird mit Salzsäure stark angesäuert und der Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, wobei sich ein gelbliches saures Oel abscheidet. Zur Reinigung wird dasselbe

in essigsauerm Natron gelöst, von indifferenten Producten abfiltrirt, die Lösung angesäuert und wieder mit Aether extrahirt. Der Aether hinterließ die Säure jetzt in Form eines gelblichen Oels, welches durch nochmalige Behandlung mit essigsauerm Natron gereinigt, im Vacuum getrocknet wurde. Leider war es nicht zum Krystallisiren zu bringen und mußten wir uns mit einer Analyse des Silbersalzes begnügen, das indessen auch nicht in ganz reinem Zustand erhalten wurde. Die Säure wurde in der Kälte mit Calciumcarbonat und Wasser geschüttelt, die Lösung des Kalksalzes, welches sich in der Wärme zersetzt, mit Silbernitrat ausgefällt und der flockige, in Wasser merkbar lösliche Niederschlag abgesaugt, etwas ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt.

I. 0,1340 g lieferten nach Carius behandelt 0,2288 AgCl.

II. 0,1244 g „ mit Salpetersäure oxydirt 0,0442 AgCl.

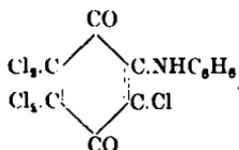
| | Berechnet für $C_6Cl_6O_2Ag$ | Gefunden |
|----|---------------------------------|----------|
| Cl | 43,70 | 42,42 |
| Ag | 26,62 | 26,74. |

Dafs hier übrigens die Säure $CCl_2=CCl-CO-CCl=CCl-COOH$ vorliegen muß, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Alkali, es spaltet sich Trichloräthylen ab — durch den Geruch bemerkbar — und Dichlornaleinsäure wird gebildet, welche durch ihr Anhydrid erkannt wurde.

In reinem Zustande wird die obige Säure jedenfalls fest sein.

Einwirkung von Anilin auf Hexachlor-*p*-diketo-*R*-hexen.

Pentachloranilido-p-diketo-*R*-hexen,



Die Einwirkung von Anilin vollzieht sich sehr leicht und verläuft glatt. Je 10 g des Diketons werden mit 50 g Eis-

essig auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, dann mit 10 g Anilin versetzt und noch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden weiter erhitzt. Nach und nach scheiden sich aus der tief roth gewordenen Lösung schöne rothe Kryställchen ab, welche sich beim Erkalten der Lösung noch bedeutend vermehren. Dieselben werden abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen. Aus der Mutterlauge kann durch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser noch eine kleine Quantität gewonnen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wird das Anilid gereinigt.

Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Das *Anilid* bildet schöne rothe Nadeln, welche in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, ziemlich leicht löslich sind; es schmilzt ohne Zersetzung bei 144° .

- I. 0,1732 g lieferten 0,2447 CO_2 und 0,0308 H_2O .
 II. 0,2081 g „ 0,3966 AgCl .
 III. 0,2697 g „ 10,3 cbcm Stickgas bei 21° und 752 mm Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. |
| C_{12} | 143,64 | 38,58 | 38,54 | — | — |
| H_6 | 6,00 | 1,61 | 1,93 | — | — |
| Cl_5 | 176,85 | 47,48 | — | 47,15 | — |
| N | 14,01 | 3,76 | — | — | 4,25 |
| O_4 | 31,92 | 8,57 | — | — | — |
| | 372,42 | | | | |

Ein Versuch, den Anilinrest durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure abzuspalten, um so zu einer Oxyverbindung zu gelangen, mißlang. Das Anilid ist gegen Salzsäure überaus beständig; von Alkali wird es dagegen leicht zersetzt, es entsteht indessen nicht die Oxyverbindung, sondern ein Pyridonabkömmling. Durch reducirende Mittel geht das Anilid in ein Chinonderivat über.

Verhalten bei der Reduction. Ueberführung in Chinon-derivate. — Diese Versuche sind wesentlich ausgeführt worden, um die Constitution des obigen Anilids sicher festzustellen; war die gegebene Formel richtig, so mußte die Verbindung bei der Reduction in *Trichloranilidochinon* übergehen, eine Verbindung, welche vor einigen Jahren von Niemeyer *) im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist.

Eine so glatte Reduction läßt sich nun allerdings nicht erreichen; es stellte sich bald heraus, daß dieselbe bis zur Hydrochinonverbindung führte, und suchten wir nun letztere zu oxydiren. Zunächst wurde hierzu Brom angewandt; die erhaltene Verbindung zeigt die Eigenschaften eines gechlorten Anilidochinons, enthielt aber wie sich bei der Analyse herausstellte, 30 pC. Brom neben 24 pC. Chlor **). Wir wandten dann Eisenchlorid als Oxydationsmittel an und sind damit zu einem brauchbaren Resultat gekommen.

Das Anilid des Hexachlordiketons wurde in warmem Alkohol gelöst, mit Zinnchlorür bis zum Eintreten einer hellgelben Farbe versetzt und diese Lösung direct mit Eisenchlorid oxydirt; die sich ausscheidenden blauen Nadelchen wurden aus Alkohol umkrystallisirt, wobei kleine violette Tafelchen erhalten wurden, welche sich gegen 200° zersetzten.

- I. 0,2380 g ergaben 0,4262 CO₂ und 0,0550 H₂O.
 II. 0,2536 g " 0,3261 AgCl.
 III. 0,1420 g " 0,1830 "

*) Vgl. diese Annalen 220, 338.

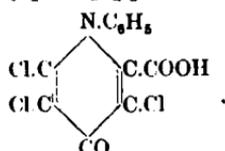
| | Gefunden | |
|----|----------|--------|
| | I. | II. |
| C | 33,72 | 34,00 |
| H | 1,26 | 1,32 |
| Cl | 23,80 | 23,95 |
| Br | 29,38 | 30,64. |

| | Berechnet | Gefunden | | |
|-----------------|-----------|----------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. |
| C ₁₂ | 47,60 | 48,83 | — | — |
| H ₆ | 1,98 | 2,57 | — | — |
| Cl ₃ | 35,35 | — | 31,80 | 31,83. |

Wie aus diesen Analysen zu ersehen ist, hat sich bei der Reduction auch eine niedrigere Chlorirungsstufe, wahrscheinlich die Dichlorverbindung gebildet. In der Hauptsache ist jedoch ohne allen Zweifel das Trichloranilidochinon entstanden, und damit die Constitution des ursprünglichen Anilids erwiesen.

Verhalten des Pentachloranilido-p-diketo-R-hexens gegen Alkali.

ααβ-Trichlor-γ-phenylpyridon-β-carbonsäure,



Die Einwirkung von Alkali auf das Anilid führt zu einer Verbindung C₁₂H₆Cl₃NO₃, welche, wie in der Einleitung auseinander gesetzt wurde, als eine Trichlorphenylpyridoncarbonsäure, der oben gegebenen Formel entsprechend, anzusehen ist.

Zur Darstellung dieser Verbindung übergießt man das fein gepulverte Anilid mit der 6 bis 8fachen Menge 10procentiger Natronlauge und läßt stehen. Nach einiger Zeit wandelt sich das Anilid plötzlich unter starker Erwärmung in einen dicken Brei von feinen weissen Nadelchen um, zugleich tritt ein intensiver Geruch nach Carbylamin auf. Man saugt den Brei auf Leinwand ab, löst ihn in Wasser und filtrirt von etwa vorhandenen kleinen Mengen von Trichloranilidochinon ab, welches sich bildet, wenn das Hexachlordiketon mit Chloranil verunreinigt ist. Das Filtrat wird sodann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich das Reactionsproduct in dicken

weisen Flocken abscheidet, die sich bald in ein körnig krystallinisches Pulver umwandeln.

Zur Reinigung löst man in Ammoniak, erhitzt zum Sieden, filtrirt und versetzt das heisse Filtrat mit concentrirter Salzsäure. Die Säure scheidet sich dann in kleinen farblosen Krystallnadelchen ab.

Die so gereinigte, im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysirt.

- I. 0,2240 g lieferten 0,3673 CO₂ und 0,0474 H₂O.
- II. 0,1479 g „ 0,1994 AgCl.
- III. 0,3459 g „ 15 cbem N bei 14° und 740 mm Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₁₂ | 143,64 | 45,10 | 44,70 | — | — |
| H ₆ | 6,00 | 1,89 | 2,34 | — | — |
| Cl ₆ | 106,11 | 33,43 | — | 33,34 | — |
| N | 14,01 | 4,50 | — | — | 4,95 |
| O ₆ | 47,88 | 15,07 | — | — | — |

Die *Trichlorphenylpyridoncarbonsäure* schmilzt unter Abspaltung von Kohlensäure bei 245°, zeigt aber schon bei 241° Tröpfchenbildung. Sie ist ohne Veränderung löslich in kaltem Alkohol, warmem und kaltem Wasser, aus welchen Lösungsmitteln sie durch concentrirte Salzsäure krystallinisch ausgeschieden werden kann. Nahezu unlöslich ist sie in Benzin, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol. In kohlen-saurem Natron, Natronlauge und Ammoniak löst sich die Säure unter Bildung der betreffenden Salze. Kocht man aber die Säure mit Alkohol oder Essigsäure, so spaltet sich Kohlen-säure ab, beim Erkalten dieser Lösungen scheiden sich schwach gelblich gefärbte Nadelchen aus, die in ihrem Aeußeren nicht von den Krystallen der Trichlorsäure zu unterscheiden sind, in kohlen-saurem Natron oder in Natronlauge sind sie jedoch unlöslich. Auch beim Erhitzen der Trichlorsäure mit Wasser auf 150° tritt Abspaltung von Kohlensäure ein.

Baryumsalz, $C_5Cl_3O(NC_6H_5)COOba$. — Dargestellt durch Sättigen der Säure mit Barytwasser. Weiße büschelförmig gruppirte Krystalle, leicht in warmem, etwas weniger leicht in kaltem Wasser löslich.

0,1708 g ergaben 0,0496 $BaSO_4$.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Ba | 17,75 | 17,07. |

Silbersalz, $C_5Cl_3O(NC_6H_5)COOAg$. — Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Silbernitrat gewonnen. Schöne weiße Nadeln, welche sich im Licht schnell violett färben; sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas löslicher in heißem Wasser.

0,2650 g ergaben 0,0890 $AgCl$.

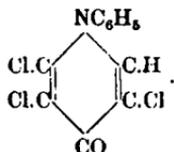
| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Ag | 25,40 | 25,28. |

Methyläther. — Derselbe wurde mit Hilfe des Silbersalzes dargestellt, da eine directe Aetherificirung der Säure nicht gelang. Der Aether bildet aus heißem Alkohol unkrySTALLISIRT dünne, scheinbar rhombische Täfelchen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

0,1864 g lieferten 0,3220 CO_2 und 0,0422 H_2O .

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 46,95 | 47,12 |
| H | 2,41 | 2,52. |

ααβ-Trichlor-γ-phenylpyridon,



Dasselbe bildet sich aus der Trichlorphenylpyridoncarbonsäure beim Schmelzen sowie beim Erhitzen mit Alkohol oder Eisessig.

Am besten kocht man die Trichlorsäure längere Zeit mit Eisessig, bis alles gelöst ist, und keine Gasentwicklung mehr

stattfindet. Das beim Erkalten in feinen Nadelchen auskry-
stallisierende Reactionsproduct wird mit Natriumcarbonatlösung
digerirt und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

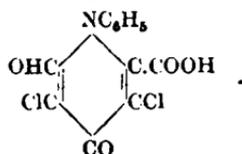
Das *Trichlorphenylpyridon* bildet farblose Nadeln, welche
den Krystallen der Carbonsäure sehr ähnlich sind, in heifsem
Eisessig ist es leicht löslich, weniger in heifsem Alkohol; von
Wasser wird es nicht gelöst, auch in Benzol, Aether, Chloro-
form ist es kaum löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 245°,
also bei der Temperatur, bei welcher sich die Carbonsäure
zersetzt.

- I. 0,1586 g lieferten 0,2808 CO₂ und 0,0335 H₂O.
II. 0,1625 g " 0,2526 AgCl.
III. 0,2928 g " 13,8 cbcm N bei 12° und 744 mm Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₁₁ | 131,67 | 48,10 | 48,25 | — | — |
| H ₆ | 6 | 2,18 | 2,35 | — | — |
| Cl ₃ | 106,11 | 38,80 | — | 38,45 | — |
| N | 14,01 | 5,12 | — | — | 5,45 |
| O | 15,96 | 5,80 | — | — | — |
| | <hr/> | | | | |
| | 273,75. | | | | |

Phenylhydrazin, Anilin, Hydroxylamin und Jodmethyl wir-
ken auf das Trichlorphenylpyridon nicht ein, von Oxydations-
mitteln wird es nur schwierig angegriffen. Kohlensaures
Natron ist ohne Einwirkung. Durch Behandeln mit Alkali
kann es in Dichloroxyphenylpyridon übergeführt werden.

αα-Dichlor-*β*-oxy-*β*-phenylpyridon-*γ*-carbonsäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Trichlor-
phenylpyridoncarbonsäure mit 10 procentiger Natronlauge auf

dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Man läßt sodann die Lösung erkalten und säuert sie mit verdünnter Salzsäure an. Der hierbei entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Die *Dichloroxyphenylpyridoncarbonsäure* krystallisirt in farblosen, warzenförmig gruppirten Krystallnadeln, die unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung des entsprechenden Pyridonderivats bei 206° schmelzen. Sie ist nahezu unlöslich in Benzol, Benzin, Chloroform, ziemlich löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Concentrirte Salzsäure scheidet sie aus der Lösung in Wasser, Alkohol und Eisessig in kleinen Kryställchen aus.

Zur Analyse wurde die Säure, welche theils aus Essigsäure, theils aus Wasser unkrystallisirt worden war, über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

| | | | | | |
|------|----------|-------|------------------------|---------|--------------------------|
| I. | 0,1290 g | gaben | 0,2200 CO ₂ | und | 0,0346 H ₂ O. |
| II. | 0,1937 g | " | 0,3328 " | " | 0,0498 " |
| III. | 0,1176 g | " | 0,1077 AgCl. | | |
| IV. | 0,1428 g | " | 0,1311 " | | |
| V. | 0,1900 g | " | 8,4 cbcm N | bei 13° | und 756 mm Druck. |
| VI. | 0,3512 g | " | 15,6 " | " | 11° " 758 " " |

| | Berechnet für | | Gefunden | | | | | |
|------------------|---|-------|----------|-------|-------|-------|------|------|
| | C ₁₈ H ₇ Cl ₂ NO ₄ + 1/2 H ₂ O | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C ₁₈ | 143,64 | 46,55 | 46,51 | 46,84 | — | — | — | — |
| H ₇ | 8,00 | 2,68 | 2,99 | 2,86 | — | — | — | — |
| Cl ₂ | 70,74 | 22,95 | — | — | 22,74 | 22,70 | — | — |
| N | 14,01 | 4,55 | — | — | — | — | 5,19 | 5,18 |
| O _{4,5} | 71,82 | 23,28 | — | — | — | — | — | — |
| | 308,21. | | | | | | | |

In Benzol, Benzin und Chloroform ist die Säure nur wenig löslich, in Aether, Alkohol, Eisessig, sowie in heißem Wasser ist sie leicht löslich; concentrirte Salzsäure scheidet sie aus letzteren Lösungen in kleinen Kryställchen aus.

In essigsaurer Lösung wird sie durch Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin nicht verändert. Gegen Oxydations-

mittel ist sie nicht beständig. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure findet tiefgehende Zersetzung statt, Kohlensäure spaltet sich ab, die Lösung färbt sich tiefroth, und zugleich macht sich ein deutlicher Nitrobenzolgeruch bemerkbar.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid tritt Abspaltung von Kohlensäure ein; man erhält die Acetylverbindung des Dichloroxyphenylpyridons, welche in Alkali nicht löslich ist.

Von Salzen haben wir das *Baryumsalz* und *Silbersalz* untersucht, ersteres, welches leicht löslich ist, aber nicht analysirt. Aus dem Silbersalz, das 2 Atome Silber enthält, wurde der Methyläther dargestellt.

Silbersalz, $C_5N(C_6H_5)OCl_2OAgCOOAg$. — Dargestellt durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Silbernitrat. Ein kleiner Theil des Silbersalzes scheidet sich sogleich als krystallinisches Pulver aus, während der größte Theil erst im Laufe von 24 Stunden in farblosen, derben, warzenförmigen Krystallen auskrystallisirt. Man saugt die Krystalle ab, wäscht mit etwas Wasser nach und trocknet im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig; für sich im Röhrchen erhitzt, verpufft es heftig, ohne vorher zu schmelzen.

- I. 0,1114 g ergaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0,1158 CO_2 und 0,0145 H_2O .
 II. 0,1141 g ergaben mit concentrirter Salpetersäure erhitzt 0,0630 AgCl.
 III. 0,2892 g ergaben mit concentrirter Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt 0,1546 AgCl.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|----------|-----------|-------|----------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C_{13} | 143,64 | 28,01 | 28,33 | — | — |
| H_5 | 5,00 | 0,97 | 1,45 | — | — |
| Cl_2 | 70,74 | 13,79 | — | 13,32 | — |
| Ag_2 | 215,32 | 42,01 | — | — | 41,55 |
| O_4 | 63,84 | 12,46 | — | — | — |
| N | 14,01 | 2,75 | — | — | — |

512,54.

Methyläther, $C_5N(C_6H_5)OCl_2(OCH_3)COOCH_3$. — Die Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl geht bereits in der Kälte vor sich. Man filtrirt, wäscht das Jodsilber mit Alkohol aus, läßt verdunsten, digerirt den Rückstand mit wenig Natriumcarbonat und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um. Der Aether bildet sternförmig gruppirte weisse Nadelchen, oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, rhombische Tafelchen, die ganz den Habitus der Krystalle des Methyläthers der Trichlorsäure zeigen. Beide Modificationen schmelzen bei 140° . Der Aether ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig, nahezu unlöslich in Aether und Benzin, unlöslich in Wasser.

0,1300 g lieferten 0,2423 CO_2 und 0,0390 H_2O .

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 51,22 | 50,85 |
| H | 3,36 | 3,34. |

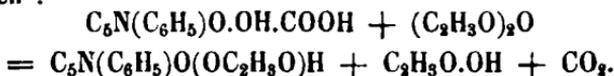
Einwirkung von Essigsäureanhydrid: Acetylderivat des Dichloroxyppyridons. — Dichloroxyppyridoncarbonsäure wird mit ihrem halben Gewicht geschmolzenen Natriumacetats gemischt, und soviel Essigsäureanhydrid zugesetzt, dafs beim Erhitzen Lösung eintritt. Man setzt das Erhitzen fort, bis die anfangs lebhaft Gasentwicklung, welche von frei werdender Kohlensäure herrührt, aufgehört hat, läßt dann erkalten und versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt das Ausgeschiedene ab und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Essigsäure. Man erhält perlmutterglänzende, weisse Blättchen, die bei 143° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzin.

I. 0,2362 g lieferten 0,4560 CO_2 und 0,0642 H_2O .

II. 0,1186 g „ 0,1121 AgCl.

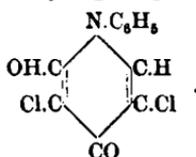
| | Berechnet | Gefunden | |
|----------|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C_{12} | 52,33 | 52,60 | — |
| H_9 | 3,02 | 3,03 | — |
| Cl_2 | 23,79 | — | 23,39. |

Die Verbindung ist also nach folgender Gleichung entstanden :



Durch Verseifen mit Alkali kann die Acetylgruppe entfernt werden, man erhält dann das Dichloroxypyridon.

*ββ-Dichlor-α-oxy-n-phenyl-γ-pyridon**),



Die Darstellung dieser Verbindung durch Schmelzen der oben beschriebenen Carbonsäure gelingt in kleinem Maßstabe recht gut, giebt aber bei Anwendung größerer Mengen schlechte Ausbeuten. Man verfährt am besten so, daß man von der eben beschriebenen Acetylverbindung ausgeht und diese mit 10procentiger Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Die Verseifung geht schnell vor sich, und die Reaction ist vollendet, wenn eine Probe der Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Reactionsproduct als krystallinischer, bräunlich gefärbter Niederschlag ab, der durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt wird.

Auch aus dem *Trichlorphenylpyridon* kann die Dichloroxyverbindung dargestellt werden, die Ausbeute ist bei vorsichtigem Operiren besser als bei der ersten Methode. Das Trichlorpyridon wird in kleinen Mengen (5 g) mit 20 Theilen

*) Bei der Bezeichnung der drei vorhergehenden Pyridonderivate hat sich ein Irrthum eingeschlichen, welcher leider nicht mehr berichtigt werden konnte. Die Trichlorcarbonsäure ist als *αββ-Trichlor-n-phenyl-γ-pyridoncarbonsäure*, die Dichloroxysäure als *ββ-Dichlor-α-oxy-n-phenyl-γ-pyridoncarbonsäure* und das Trichlorpyridon als *αββ-Trichlor-n-phenyl-γ-pyridon* zu bezeichnen.

10 procentiger Natronlauge und 10 Theilen Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Nach und nach löst sich dasselbe auf, wobei die Lösung erst gelb, dann braun wird. Man darf nicht zu lange erhitzen, da sonst Bildung von harzigen Producten stattfindet, welche die Reinigung sehr erschweren. Am besten ist es, die Einwirkung zu unterbrechen, wenn der größte Theil des Trichlorpyridons in Lösung gegangen ist, von der noch unzersetzten Substanz abzugießen, und den Rest dann von neuem mit Natronlauge und Alkohol zu behandeln. Die Lösung läßt man erkalten, säuert mit Salzsäure an und reinigt das sich ausscheidende krystallinische Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Aus 100 g Hexachlordiketon wurden auf diese Weise 35 g Dichloroxypyridon erhalten.

Das *Dichloroxyphenylpyridon* krystallisirt aus heifsem Alkohol in schönen, weissen Nadelchen, welche bei 192° schmelzen; in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie auch in heifsem Wasser ist es ziemlich löslich, in Benzol und Benzin fast unlöslich.

- I. 0,2039 g ergaben 0,3854 CO₂ und 0,0559 H₂O.
 II. 0,1612 g „ 0,1775 AgCl.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|
| | | | I. | II. |
| C ₁₁ | 131,67 | 51,57 | 51,55 | — |
| H ₇ | 7,00 | 2,74 | 3,05 | — |
| Cl ₂ | 70,74 | 27,70 | — | 27,33 |
| N | 14,01 | 5,49 | — | — |
| O ₂ | 31,92 | 12,50 | — | — |
| | 255,34. | | | |

In kohlsaurem Natron, sowie Barytwasser löst sich die Verbindung unter Bildung der betreffenden Salze auf. Das *Natriumsalz* krystallisirt in weissen Nadelchen, in Wasser ist es leicht löslich, schwer dagegen in Natronlauge. Das *Baryumsalz* krystallisirt in farblosen, scheinbar rhombischen Tafelchen. Das *Silbersalz* wird in weissen Nadelchen erhalten, wenn man eine kalte Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat versetzt.

Es ist ziemlich lichtbeständig, in kaltem Wasser schwerer löslich, wie in warmem, es ist nicht explosiv.

0,1119 g lieferten 0,0442 AgCl.

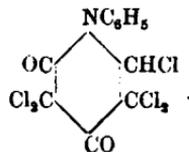
| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Ag | 29,72 | 29,73. |

Methyläther. — Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Feine schwach gelblich gefärbte Nadelchen, die bei 136° schmelzen.

0,1630 g lieferten 0,1700 AgCl.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 26,27 | 25,79. |

Einwirkung von Chlor auf das Dichloroxyphenylpyridon.
*Pentachlor- α -keto-*n*-phenyl- γ -piperidon *)*,



Man löst das Dichloroxyphenylpyridon in möglichst wenig Eisessig und leitet in diese Lösung, ohne zu kühlen, einen kräftigen Chlorstrom. Die anfangs dunkle Lösung färbt sich sehr schnell hellgelb, und bald setzen sich an den Wänden des Gefäßes kleine weiße Krystalle ab, die sich in dem Maße vermehren, daß das Ganze einen Brei von Krystallen bildet. Man läßt lose verkorkt 24 Stunden stehen, saugt ab und krystallisirt aus Aether-Chloroform um. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Das *Pentachlorphenylpiperidon* krystallisirt in dünnen Täfelchen, die in Benzol, Benzin, Chloroform, Aether in der Kälte, in Eisessig und Alkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich sind, sich in Wasser jedoch nicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 147°.

*) Die Muttersubstanz dieser Verbindung ist ein vierfach hydrirtes Pyridon; dasselbe leitet sich vom Piperidin ab und kann der Kürze wegen als Piperidon bezeichnet werden.

| | | | | | | | |
|------|----------|-----------|--------|-----------------|-----|--------|-------------------|
| I. | 0,1772 g | lieferten | 0,2360 | CO ₂ | und | 0,0296 | H ₂ O. |
| II. | 0,1840 g | " | 0,2461 | " | " | 0,0293 | " |
| III. | 0,1250 g | " | 0,2480 | AgCl. | | | |
| IV. | 0,1392 g | " | 0,2750 | " | | | |

| | Berechnet | | Gefunden | | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | I. | II. | I. | II. | III. | IV. |
| C ₁₁ | 131,67 | 36,55 | 36,32 | 36,48 | — | — |
| H ₆ | 6,00 | 1,68 | 1,86 | 1,76 | — | — |
| Cl ₃ | 176,85 | 49,07 | — | — | 49,06 | 48,85 |
| O ₄ | 31,92 | 8,82 | — | — | — | — |
| N | 14,01 | 3,89 | — | — | — | — |
| | 360,45. | | | | | |

Wie schon in der Einleitung ausgeführt worden ist, haben wir diese Verbindung eingehend untersucht, um ihre Natur festzustellen, doch hat nur ein Theil der Versuche ein befriedigendes Resultat ergeben. Zunächst zeigt das Pentachlorderivat das Verhalten eines Ketchlorids; in essigsaurer oder alkoholischer Lösung macht es aus Jodkalium Jod frei; eine Acetylverbindung läßt sich nicht darstellen, woraus auf die Abwesenheit von Hydroxyl geschlossen werden darf. Durch Reduction konnte es indessen nicht in das Dichloroxyderivat zurückverwandelt werden; von Alkali wird es leicht zersetzt unter Bildung von Dichloracetanilid; weniger weitgehend verläuft die Einwirkung von methylalkoholischem Kali. Die wichtigeren Versuche lassen wir hier folgen.

Verhalten gegen Natronlauge. Ueberführung in Dichloracetanilid. — Wird Pentachlorpiperidon unter Zusatz von wenig Aethylalkohol mit 10 procentiger Natronlauge übergossen, so geht es unter Gelbfärbung nach und nach bis auf einen kleinen öligen Rest in Lösung, während sich zu gleicher Zeit ein intensiver Carbylamingeruch bemerkbar macht. Die alkalische Lösung enthält Anilin, welches sich leicht mit Aether ausziehen läßt. Säuert man sie mit Salzsäure an, so scheidet sich nach und nach ein krystallinischer Niederschlag ab, der

aus vielem heissen Wasser umkrystallisirt, lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 119° giebt. Aus Alkohol umkrystallisirt und dann im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gaben dieselben bei der Analyse folgendes Resultat :

| | | | | | |
|------|----------|-----------|-------------------------------------|-----|--------------------------|
| I. | 0,1246 g | lieferten | 0,2150 CO ₂ | und | 0,0400 H ₂ O. |
| II. | 0,1195 g | " | 0,2049 " | " | 0,0343 " |
| III. | 0,1189 g | " | 0,1660 AgCl. | | |
| IV. | 0,1280 g | " | 0,1796 " | | |
| V. | 0,2726 g | " | 16 cbcm Stickgas bei $11,5^{\circ}$ | und | 745 mm Druck. |

| | Berechnet | | Gefunden | | | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|-------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C ₈ | 95,76 | 47,06 | 47,06 | 46,76 | — | — | — |
| H ₇ | 7,00 | 3,47 | 3,57 | 3,19 | — | — | — |
| Cl ₂ | 70,74 | 34,77 | — | — | 34,56 | 34,69 | — |
| N | 14,01 | 6,87 | — | — | — | — | 6,91 |
| O | 15,96 | 7,85 | — | — | — | — | — |

203,47.

Es lag demnach *Dichloracetanilid* vor, mit welchem das Product auch vollständige Uebereinstimmung zeigte.

Leider ist es nicht gelungen, ein anderes Zersetzungsproduct zu fassen. Die vom Dichloracetanilid abfiltrirte Flüssigkeit gab an Aether ein saures braunes Oel ab, aus dem in keiner Weise ein krystallisirter Körper abgeschieden werden konnte. Dafs wir hier die Bildung von Chlormalonsäure erwarteten, wurde bereits in der Einleitung erwähnt, wo auch der Verlauf der Reaction und ihre Bedeutung für die Auffassung der Pentachlorverbindung erörtert worden ist.

Verhalten gegen Natronlauge in Methylalkohollösung. — Der Verlauf der Reaction erscheint äusserlich der gleiche, wie bei Anwendung von wässriger Natronlauge. Uebergiefst man das Pentachlorpiperidon mit etwa 10 Th. Methylalkohol und setzt unter guter Kühlung vorsichtig 10 procentige Natronlauge zu, so geht dasselbe unter merkbarer Wärmeentwicklung

und Verbreitung eines Geruches nach Carbylamin ziemlich schnell in Lösung.

Säuert man diese mit Salzsäure an, so scheidet sich eine bräunlich gefärbte, harzige, bald krystallinisch erstarrende Masse aus, die beim Verdunsten des Alkohols noch bedeutend zunimmt. Durch Lösen in Natriumcarbonat und Ausfällen mit Salzsäure wird sie gereinigt, und dann aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Man erhält schöne derbe, wasserhelle Krystalle, die anscheinend dem rhombischen System angehören. Unter Gasentwicklung und Bräunung schmilzt die Verbindung bei 114° , längere Zeit im Wasserbade erhitzt, sintert sie unter Braunfärbung zusammen, ohne jedoch an Gewicht abzunehmen.

I. 0,1507 g ergaben 0,2031 CO_2 und 0,0475 H_2O .

II. 0,2066 g " 0,3025 AgCl .

III. 0,3255 g " 0,01188 N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $\text{Cl}_4\text{C}_{12}\text{O}_5\text{NH}_{13}$, welche verlangt:

| | | Gefunden | | |
|----|-------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 36,66 | 36,75 | — | — |
| H | 3,22 | 3,49 | — | — |
| Cl | 36,09 | — | 36,17 | — |
| N | 3,55 | — | — | 3,65 |

Die Reaction ist also nach der Gleichung :



verlaufen, und steht aller Wahrscheinlichkeit nach die entstehende Verbindung nicht mehr in nahem Zusammenhang mit dem Piperidonderivat, sie dürfte wohl eine offene Kette enthalten. In welcher Weise man sie sich constituirt denken kann, ist in der Einleitung gesagt.

Wird die Verbindung mit Natronlauge übergossen, so geht sie zunächst ohne Veränderung in Lösung — Salzsäure scheidet sie unverändert aus — bei längerem Stehen tritt aber Geruch nach Carbylamin auf, und dann läßt sich aus der alkalischen Lösung Anilin und aus der alsdann angesäuerten eine ölige Säure ausschütteln. Das *Kalksalz* derselben glich

in seinen Eigenschaften durchaus dem dichloressigsuren Kalk, gab aber bei der Analyse keine für dieses Salz stimmenden Zahlen.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 47,92 | 44,27 |
| Ca | 13,55 | 11,60. |

Ersetzt man bei der oben besprochenen Reaction den Methylalkohol durch Aethylalkohol, so entsteht keine entsprechende Aethylverbindung, die Spaltung geht weiter, man erhält viel Anilin und etwas Dichloracetanilid neben sauren Substanzen.

Verhalten bei der Reduction. — Dieser wichtige Versuch hat leider ein sehr ungenügendes Resultat ergeben. Wir hofften, dafs, entsprechend dem Verhalten der Ketochloride, sich das angewandte Dichloroxyphenylpyridon zurückbilden würde und hätten darin eine willkommene Bestätigung unserer Ansicht über die Constitution des Pentachlorpiperidons gesehen. Leider verläuft die Reaction, welche sich nur mit Zinnchlorür, nicht mit schwefligsaurem Salz erreichen läfst, nicht glatt. Man erhält augenscheinlich ein Gemenge, wahrscheinlich von Dichloroxy- und Tetrachloroxyderivat, dessen Trennung nicht gelang.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Man löst das Pentachlorpiperidon in möglichst wenig Eisessig und setzt unter gelindem Erwärmen so lange Zinnchlorür zu, bis die anfangs gelbliche Lösung plötzlich farblos wird, und ein Tropfen derselben mit Wasser versetzt, keine Trübung mehr erleidet. Man verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt concentrirte Salzsäure zu und läfst stehen; nach und nach scheidet sich das Reactionsproduct krystallinisch ab. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin erhält man warzenförmige, weifse Krystalle, die bei 183° unter Zersetzung und vorheriger Bräunung schmelzen. In Benzol und Benzin sind

sie unlöslich, in Chloroform ziemlich löslich, leicht löslich in Aether und Alkohol.

I. 0,1148 g ergaben 0,1833 CO₂ und 0,0300 H₂O.

II. 0,1071 g " 0,1442 AgCl.

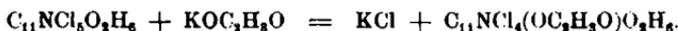
Hieraus berechnet sich C = 43,54; H = 2,82; Cl = 33,29, Zahlen, welche dafür sprechen, dafs keine einheitliche Verbindung vorliegt. Das Verhalten der Substanz ist das eines gechlorten Oxyppyridons. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde eine *Acetylverbindung* erhalten, deren Schmelzpunkt bei 164° lag; aber auch diese ergab Zahlen, welche dafür sprechen, dafs das Reductionsproduct aus Oxyppyridonen verschiedener Chlorierungsstufen besteht.

I. 0,1115 g ergaben 0,1916 CO₂ und 0,0348 H₂O.

II. 0,1000 g " 0,1057 AgCl.

| | Berechnet für | | Gefunden | |
|----|---|--|----------|--------|
| | Acetylverbindung des Dichloroxyppyridons | Acetylverbindung des Tetrachloroxyppyridons | I. | II. |
| C | 52,35 | 42,28 | 46,86 | — |
| H | 3,02 | 2,44 | 3,41 | — |
| Cl | 23,79 | 38,45 | — | 26,14. |

Verhalten gegen Kaliumacetat. — Hierbei wurde Abspaltung von Salzsäure und Bildung einer Tetrachlorverbindung erwartet. Statt dessen tritt Acetoxyl an Stelle von 1 Atom Chlor, entsprechend der Gleichung :



Das Pentachlorpiperidon wurde in essigsaurer Lösung mit Kaliumacetat ungefähr 20 Minuten im Wasserbade erhitzt und die Lösung dann mit Wasser versetzt, wodurch Ausscheidung eines gelben Harzes erfolgt, das bald krystallinisch wird. Man krystallisirt dasselbe aus verdünnter Essigsäure um und erhält so feine Nadelchen, die bei 150° schmelzen.

I. 0,1344 g lieferten 0,1997 CO₂ und 0,0288 H₂O.

II. 0,1284 g " 0,1914 AgCl.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ₁₃ | 155,61 | 40,54 | 40,53 | — |
| H ₉ | 9,00 | 2,32 | 2,31 | — |
| Cl ₄ | 141,48 | 36,85 | — | 36,86 |
| O ₄ | 63,84 | 16,63 | — | — |
| N | 14,01 | 3,65 | — | — |
| | 383,94. | | | |

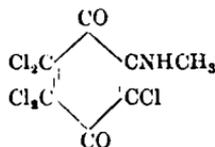
Die Verbindung verdient möglicherweise ein eingehenderes Studium, unser Material hat dazu aber nicht ausgereicht. Bezüglich der Constitution verweisen wir auf das in der Einleitung gesagte.

Einwirkung von Methylamin auf das Hexachlor-*p*-diketo-*R*-hexen.

Die Einwirkung des Methylamins auf das Diketon ist je nach dem Lösungsmittel, welches man wählt, verschieden; in ätherischer Lösung verläuft sie ebenso wie die des Anilins und führt zu einer entsprechenden Methylidoverbindung, während in alkoholischer Lösung eine Spaltung des Sechsrings erfolgt; es entsteht das Methylamid einer Säure C₆Cl₅HO₃.

Einwirkung in ätherischer Lösung.

*Pentachlormethylido-*p*-diketo-*R*-hexen,*



Hexachlordiketon wird in Mengen von 1 g in 10 Th. Aether gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise unter Eiskühlung eine wässrige Lösung von Methylamin (33 pC.) so lange hinzugefügt, bis der Geruch nach demselben auftritt; im Ganzen auf 1 g Diketon ungefähr 18 bis 20 Tropfen.

Man läßt dann verdunsten und krystallisirt den intensiv gelben Rückstand wiederholt aus Aether-Benzin um, wobei unverändertes Diketon, welches leichter löslich ist wie das Methylamiderivat, in den Mutterlaugen bleibt.

Das *Pentachlormethylido-p-diketo-R-hexen* bildet schöne, gelbe Nadeln, die bei 134° schmelzen; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer löslich ist es in Benzin und Benzol.

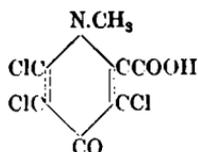
I. 0,1254 g lieferten 0,1268 CO₂ und 0,0148 H₂O.

II. 0,1226 g „ 0,2802 AgCl.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----|-----------|-------|----------|--------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C | 83,79 | 27,01 | 27,57 | — |
| H | 4,00 | 1,28 | 1,31 | — |
| Cl | 176,85 | 56,93 | — | 56,54. |

Verhalten des Methylaminderivats gegen Alkali.

αββ-Trichlor-n-methyl-γ-pyridoncarbonsäure,



Gegen Alkali verhält sich die Methylaminverbindung genau wie die Anilinverbindung; sie geht in ein Pyridonderivat über.

Man übergießt mit 10 procentiger Natronlauge, filtrirt die entstehende braune Lösung und säuert mit Salzsäure an; die Säure scheidet sich dann in großen Flocken ab, die bald in ein krystallinisches, körniges Pulver übergehen. Zur Reinigung löst man in kaltem Wasser und setzt concentrirte Salzsäure hinzu. Die Pyridoncarbonsäure krystallisirt in feinen weißen Nadelchen.

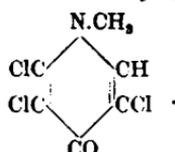
I. 0,1473 g lieferten 0,1770 CO₂ und 0,0255 H₂O.

II. 0,1576 g „ 0,2634 AgCl.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----|-----------|-------|----------|--------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C | 83,79 | 32,76 | 82,76 | — |
| H | 4,00 | 1,57 | 1,89 | — |
| Cl | 106,11 | 41,48 | — | 41,32. |

Die Säure zeigt grofse Uebereinstimmung mit der oben beschriebenen Trichlorphenylpyridoncarbonsäure. Beim Schmelzen welches bei 220° erfolgt, spaltet sie Kohlensäure ab und geht in Trichlormethylpyridon über; dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Alkohol, Eisessig, sowie auch mit Wasser ein, während das Phenylderivat erst bei 150° durch Wasser zersetzt wird.

αβ-Trichlor-*n*-methyl-*γ*-pyridon,



Man erhitzt die Trichlormethylpyridoncarbonsäure mit Wasser zum Sieden, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit concentrirter Salzsäure. Das Trichlormethylpyridon scheidet sich dann in feinen weifsen Nadelchen ab, die in ihrem Aeußeren von den Krystallen der Säure nicht zu unterscheiden sind. Auch sie schmelzen bei 222°. In Wasser, sowie auch in Aether, worin das entsprechende Phenylderivat fast unlöslich ist, löst sich das Methylpyridon ziemlich leicht auf.

0,1096 g lieferten 0,2208 AgCl.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 50,07 | 49,82. |

Einwirkung in alkoholischer Lösung.

Verbindung $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CONHCH}_3$.

Man verfährt am besten so, dafs man zu einer Lösung von 1 g Hexachlordiketon in 10 g Alkohol unter Eiskühlung

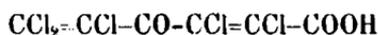
tropfenweise Methylamin (33 procentige wässrige Lösung) fñgt. Es tritt Braunfärbung ein, und der Methylamingeruch verschwindet, sowie das Methylamin mit der Lösung in Berñhrung kommt.

Man setzt von letzterem so lange hinzu, bis es sich durch den Geruch bemerkbar macht, und bis Wasser in der Lösung keine Trñbung mehr hervorruft; 30 bis 35 Tropfen genñgen in der Regel. Nun wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdñnnt und concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Es scheidet sich sogleich etwas humusartige Substanz ab, von der schnell abfiltrirt wird. Beim Stehen krystallisirt dann das Reactionsproduct nach und nach in feinen weissen Schñppchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzin gereinigt werden. Wasserhelle schöne Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt; in den gewñhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Auch in Natronlauge löst sich die Verbindung auf und kann durch Salzsäure unverändert wieder ausgeschieden werden.

- I. 0,2152 g lieferten 0,2162 CO₂ und 0,0259 H₂O.
 II. 0,1429 g " 0,3280 AgCl.
 III. 0,3120 g " 13,5 cbcm Stickgas bei 12° und 753 mm Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₇ | 83,79 | 27,00 | 27,38 | — | — |
| H ₄ | 4,00 | 1,28 | 1,35 | — | — |
| Cl ₅ | 176,85 | 56,93 | — | 56,77 | — |
| N | 14,10 | 4,52 | — | — | 5,08 |
| O ₂ | 31,92 | 10,27 | — | — | — |
| | 310,57. | | | | |

Dafs die Verbindung die oben gegebene Formel besitzt, dürfte sicher sein, trotzdem dafs es uns nicht gelungen ist, daraus die Säure :



zu erhalten. Behandelt man die Verbindung mit Alkali in der Kälte, so bleibt sie unverändert, während beim Erhitzen weitgehende Zersetzung eintritt. Von Salzsäure wird sie auch beim Erhitzen nicht zersetzt. Erwärmt man mit Barythydrat, so findet Gasentwicklung statt, und deutlicher Geruch nach Trichloräthylen macht sich bemerkbar; außerdem spaltet sich Methylamin ab, welches sich durch Bläuung von rothem Lackmuspapier, sowie durch den Geruch zu erkennen giebt.

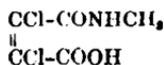
Wird die angesäuerte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunsten gelassen, so hinterbleibt eine Säure, die nicht fest zu erhalten war. Mit Hilfe des Barytsalzes wurde das Silbersalz dargestellt, welches ganz mit dem der Dichlormaleinsäure übereinstimmte. Dafs dasselbe in der That vorlag, wurde durch die Analyse bestätigt.

I. 0,1356 g lieferten mit concentrirter HNO_3 und HCl erhitzt 0,0962 AgCl .

II. 0,1706 g lieferten mit concentrirter HNO_3 und AgNO_3 erhitzt 0,1232 AgCl .

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| Ag | 54,14 | 53,40 | — |
| Cl | 17,79 | — | 17,85. |

Dafs etwas zu wenig Silber gefunden wurde, hat wohl darin seinen Grund, dafs neben der Dichlormaleinsäure noch sehr geringe Mengen einer Säure von der Constitution :



sich gebildet haben.

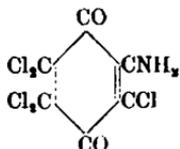
Das Auftreten von Methylamin, Trichloräthylen und Dichlormaleinsäure steht, was wohl einer weiteren Ausführung nicht bedarf, mit der angenommenen Formel durchaus in Einklang.

Wird das Methylamid mit Natriumcarbonat erhitzt, so scheint sich nur Trichloräthylen abzuspalten — wenigstens

konnte etwa freiwerdendes Methylamin weder durch den Geruch noch durch Bläuung von Lackmuspapier nachgewiesen werden. Es ist jedoch nicht gelungen, die Säure, welche in diesem Falle entstehen müßte, und welcher die obige Formel zukommen würde, rein zu erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlor-p-diketo-Rhexen.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind weit hinter unseren Erwartungen zurückgeblieben; nach vielen vergeblichen Versuchen haben wir zwar die dem Anilid analoge Verbindung :



erhalten, konnten dieselbe aber nicht in ein Pyridonderivat überführen.

Die Einwirkung von Ammoniak muß bei Ausschluß von Wasser in ätherischer Lösung vorgenommen werden. Man löst etwa 5 g Hexachlor-p-diketon in der 10fachen Menge wasserfreien Aethers und leitet unter Kühlung einen Strom von trockenem Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Die Lösung färbt sich braun und scheidet reichlich Salmiak ab; sie bleibt einige Stunden stehen und wird, falls sie nicht mehr nach Ammoniak riecht, nochmals damit gesättigt.

Die Reaction ist vollendet, wenn eine Probe nach dem Verdunsten des Aethers einen Rückstand hinterläßt, der sich in Alkali klar auflöst. Auf keinem Fall darf das Ammoniak zu lange einwirken, da sonst braune, stark die Augen angreifende Schmierer erhalten werden. Ist der oben angegebene Punkt erreicht, so überläßt man die vom Salmiak abfiltrirte Lösung der Verdunstung, preßt den gelben, mit

harzigen Massen durchsetzten Rückstand gut aus und kocht mit Alkohol und Thierhohle.

Die heifs filtrirte alkoholische Lösung, vorsichtig mit Wasser versetzt, scheidet beim Erkalten gelbe Nadelchen aus, die schon ziemlich rein sind und leicht durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin weiter gereinigt werden können.

Das *Pentachloramido-p-diketo-R-hexen* bildet schöne gelbe Krystalle, die büschelförmig gruppirt sind und bei 141 bis 142° schmelzen.

- I. 0,1950 g ergaben 0,1749 CO₂ und 0,0170 H₂O.
 II. 0,1100 g " 0,2640 AgCl.
 III. 0,1232 g " 0,2970 "
 IV. 0,3500 g " 14 cbcm bei 8° und 758 mm Druck.

| | Berechnet | | Gefunden | | | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| C ₆ | 71,82 | 24,21 | 24,46 | — | — | — |
| H ₂ | 2,00 | 0,67 | 0,97 | — | — | — |
| Cl ₆ | 176,85 | 59,62 | — | 59,62 | 59,34 | — |
| N | 14,01 | 4,73 | — | — | — | 4,85 |
| O ₂ | 31,92 | 10,77 | — | — | — | — |
| | 296,60. | | | | | |

Von Alkali wird das Amidoderivat, ohne dafs Ammoniak frei wird, leicht gelöst; auf Zusatz von Salzsäure entsteht in der Lösung eine weifse krystallinische Fällung, welche sich aber bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit wieder auflöst. Filtrirt man den Niederschlag sofort ab, so verwandelt er sich auf dem Filter in eine halbweiche Masse, welche flüchtige, die Augen furchtbar angreifende Substanzen enthält. In Salzsäure ist diese Masse löslich, die Lösung enthält Chlorammonium, welches durch Platinchlorid ausgefällt wurde. Beim Verdunsten des Filtrats schieden sich weifse, bei 114 bis 115° schmelzende Krystalle ab, deren Natur wir aber nicht aufklären konnten, sie scheinen stickstofffrei zu sein.