

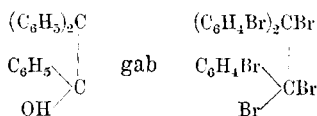
Ueber die Halogenaddition phenylirter und halogenisirter Aethylderivate;

von *Heinrich Biltz*.

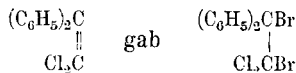
(Eingelaufen am 8. April 1897.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde mitgetheilt, dass das Tetraphenyläthylen kein Bromadditionsproduct giebt. Um festzustellen, ob die negative Natur der Phenylgruppe allein zur Erklärung für diese auffallende Indifferenz ausreicht, oder ob auch ihre Raumerfüllung dabei in Betracht kommt, wurde eine Reihe von Versuchen mit nahestehenden Aethylenverbindungen angestellt, welche weniger Phenylgruppen, dafür aber ein oder einige Chloratome an den Aethylenkohlenstoffatomen zu stehen haben. Falls diese, oder einige von ihnen dieselbe Unfähigkeit, Brom zu addiren, zeigten, war bewiesen, dass auch beim Tetraphenyläthylen nur die Stellung der Substituenten in der Spannungsreihe zur Erklärung der beobachteten Erscheinung ausreicht. Es hat sich aber gezeigt, dass alle untersuchten Substanzen — Körper mit drei, zwei, einer und auch solche ohne eine Phenylgruppe — Halogen aufzunehmen vermögen, wenngleich auch bei den schon mit Halogen stark beladenen, wie dem Phenyltrichloräthylen, die Lösung der Doppelbindung unter Aufnahme zweier weiteren Halogenatome nur schwierig gelingt. Hiernach scheint es mir sicher, dass neben den elektrischen Eigenschaften der Substituenten auch deren Raumerfüllung für die Möglichkeit einer Anlagerung weiterer Atome von Einfluss ist.

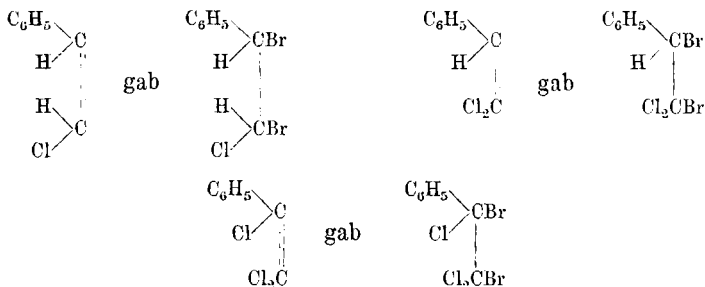
Dafür, dass Aethylderivate mit drei Phenylgruppen Brom zu addiren im Stande sind, bietet die in der vorigen Abhandlung beschriebene Bildung des Tribromphenyltribromäthans aus Triphenylvinylalkohol den Beweis. Wie dort gezeigt wurde, geht die Bromaufnahme nur schwierig vor sich:



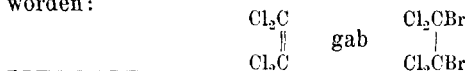
Als ein zwei Phenylgruppen enthaltendes Aethylenderivat erwies sich das bei der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Chloral-Benzolreaction entstehende Diphenyldichloräthylen geeignet:



Schwieriger war es geeignete Aethylenderivate, die nur eine Phenylgruppe enthalten, zu finden, da nach den in der Literatur vorliegenden Notizen die in der Seitenkette chlorirten Styrolerivate sehr unbeständig zu sein scheinen. Ausgehend von dem leicht zu erhaltenden ω -Chlorstyrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}=\text{CHCl}$ gelang es jedoch, durch abwechselnde Chloranlagerung und Salzsäureabspaltung zu den gemischten Verbindungen zu gelangen und diese durch Vacuumdestillation in einem hohen Grade von Reinheit darzustellen. Deshalb wurden die gewonnenen Präparate zur Feststellung der Dichte und des Brechungscoefficienten benutzt.



Dass schliesslich das phenylfreie Tetrachloräthylen Brom addirt, ist von Malaguti und Bourgoin¹⁾ nachgewiesen worden:



¹⁾ F. Malaguti und E. Bourgoin, Bull. soc. chim. **24**, 114 (1875).

*Diphenyldichlordibromäthan*²⁾, $(C_6H_5)_2BrC.CBrCl_2$.

Wird Diphenyldichloräthylen mit einem Ueberschusse von Brom gemischt und der Ueberschuss auf dem Wasserbade weggeraucht, so hinterbleibt Diphenyldichlordibromäthan, das sich aus Alkohol krystallisiren lässt. Man erhält prächtige, doppeltbrechende Blättchen, seidenglänzend, ohne Axenaustritt auf der grossen Fläche [D]. Der Schmelzpunkt liegt bei 120—120,5°.

0,2894 g gaben 0,4403 CO₂ und 0,0647 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ Br ₂	
C	41,1	41,5
H	2,4	2,5

Die Substanz zeigt eine hübsche Farbenreaction; wenn man einige Blättchen auf eine Lösung von Kaliumdichromat in concentrirter Schwefelsäure stäubt, so färben sich die Blättchen schwach rosa; die Farbe geht bald in ein prächtiges Fuchsinroth über und theilt sich auch der Schwefelsäure mit.

Der Körper lässt sich unzersetzt destilliren.

Diphenyltetrachloräthan, $(C_6H_5)_2ClC.CCl_3$.

In eine Lösung von Diphenyldichloräthylen in Chloroform wurde trocknes Chlor eingeleitet; nach halbstündigem Einleiten wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine ölige Masse, die aus Alkohol nach mehrtägigem Stehen Krystalle giebt. Durch Einimpfen mit fertigen Krystallen kann man die Ausscheidung beschleunigen.

Die Krystalle haben zwei verschiedene Ausbildungsformen: theils nadlig-prismatisch, theils tafelförmig nach einer Fläche (Pinakoid). Die prismatischen Krystalle endigen oben mit zwei domatischen Flächen; Krystallsystem asymmetrisch. Der Winkel zwischen den vorherrschenden Hemiprismen 60° 21', Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen 53° resp. 40° gegen die Prismenkante [D].

Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

²⁾ C. Hintze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1502 (1873).

0,2140 g gaben 0,4152 CO₂ und 0,0673 H₂O.

0,2472 g „ 0,4404 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	Gefunden
C	52,6	52,9
H	3,1	3,5
N	44,3	44,1

Diphenyltetrachloräthan spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali Chlor ab und geht in Diphenyldichloräthylen vom Schmelzpt. 79—80° über.

Ein Jodadditionsproduct konnte aus Diphenyldichloräthylen nicht dargestellt werden.

ω-Chlorstyrol, C₆H₅HC=CHCl.

ω-Chlorstyrol wurde als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Phenyldichloräthylens und des Phenyltrichloräthylens verwandt. Man erhält³⁾ es bequem und in guter Ausbeute durch Chlornatrium- und Kohlensäure-Abspaltung aus phenyldichlorpropionsaurem Natrium beim Erwärmen in wässriger Lösung.

100 g Zimmtsäure wurden mit 450 g Schwefelkohlenstoff übergossen; in die Mischung wurde bis zur Sättigung Chlor unter Kühlung mit Wasser geleitet. Nach 12 stündigem Stehen, wobei das Chlor nicht vollkommen absorbiert werden darf — sonst müsste noch weiteres Chlor eingeleitet werden — wurde die ausgeschiedene Krystallmasse von Phenyldichlorpropionsäure abgesaugt und ebenso wie der dickölige Rückstand, den man beim Abdestilliren des Filtrats auf dem Wasserbade erhält, unter Zusatz eines Ueberschusses von Soda mit Wasserdampf destillirt. Es geht in fast theoretischer Ausbeute *ω*-Chlorstyrol über. Zur Reinigung wurde es nach dem Trocknen destillirt; es siedete bei 199—199,2°; unter einem Druck von 17½ mm siedete es bei 89°, unter 44 mm Druck bei 113°.

0,2172 g gaben 0,2246 Chlorsilber.

³⁾ E. Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1867 (1881).

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_7Cl	
Cl	25,6	25,6

Die Dichte wurde ebenso wie bei den im Folgenden angegebenen Dichtebestimmungen mit dem ausserordentlich empfehlenswerthen Ostwald'schen Pyknometer, dessen Gewicht und Wasserwerth durch mehrere Bestimmungen genau festgestellt waren, ermittelt. Mein Exemplar fasste 4,6 ccm Flüssigkeit. Die Temperatur wurde mit einem geprüften Normalthermometer bestimmt. Es wurde gefunden Dichte = $1,1122 \left(\frac{15^0}{4^0} \right)$.

Mit einem Pulfrich'schen Refractometer wurde bei derselben Temperatur der Brechungscoefficient für Natriumlicht bestimmt: $n_D = 1,5808$.

Hieraus berechnet sich die Molekelrefraction zu 41,46.

Ein anderes Präparat ergab die Werthe $D = 1,1040 \left(\frac{25^0}{4^0} \right)$, $n_D = 1,5736 \left(25^0 \right)$; Molekelrefraction: 41,34.

Die Formel $C_8H_7Cl, 4 \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$ verlangt den Werth 40,19.

Phenyltrichloräthan, $C_6H_5HClC=CHCl_2$.

50 g ω -Chlorstyrol wurden mit 100 g Chloroform verdünnt; unter Abkühlung mit Wasser wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen wurde das gelöste Chlor durch Schütteln der Flüssigkeit mit Natriumcarbonatlösung entfernt, die Chloroformlösung wurde getrocknet, das Chloroform auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei eine geringe Menge eines zähen Rückstandes bleibt; durch Wiederholung der Vacuumdestillation wurde das Präparat, das abgesehen von einem geringen Vor- und Nachlauf constant siedete, vollkommen gereinigt. Es ging bei 21 mm Druck bei 137^0 , bei 19 mm Druck bei 134^0 constant über. Die bei dieser Temperatur übergelenden Antheile gaben beim Mischen nicht die geringsten Schlieren. Bei 770 mm siedet es bei $254,5$ bis $255,5^0$ unter geringer Zersetzung.

0,2468 g gaben 0,5084 Chlorsilber.

0,2349 g „ 0,4845 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7Cl_3$	
Cl	50,8	50,9 51,0

Dichte: $1,3622 \left(\frac{15^0}{4^0}\right)$; bei einem anderen, vollkommen neu dargestellten Präparate wurde bei gleicher Temperatur die Dichte 1,3619 gefunden. Beide Präparate gaben als Brechungscoefficienten die Werthe $n_D = 1,5652 (15^0)$ und $1,5640 (15^0)$.

Hieraus berechnen sich die Molekelrefractionen 50,03 und 50,08; der Formel entspricht der Werth 50,48.

Phenyldichloräthylen, $C_6H_5HC=CCl_2$.

45 g Phenylichloräthan wurden nach und nach in fünf Portionen zu einer Lösung von 15 g Kali in 80 g Alkohol gegeben, so dass die Temperatur durch die bei der Reaction frei werdende Wärme nicht über 50^0 stieg. Nach einstündigem Stehen bei $30-40^0$ wurde die Lösung im Wasserbade bis zum Verdunsten des Alkohols erhitzt; der noch deutlich alkalische Rückstand wurde mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vacuum destillirt; durch Wiederholung der Destillation wurde die Substanz vollkommen gereinigt. Der Siedepunkt wurde unter 15 mm Druck bei $103,5^0$ unter 32 mm Druck bei 123^0 ermittelt. Bei 774 mm siedet die Substanz bei 225^0 .

0,2187 g gaben 0,3599 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6Cl_2$	
Cl	41,0	40,7

Zwei Präparate gaben die Dichte $1,2651 \left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ und $1,2652 \left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ und die Brechungscoefficienten $n_D = 1,5899 (15^0)$ und $1,5901 (15^0)$.

Hieraus berechnen sich die Molekelrefractionen 46,09 und 46,10; der Formel entspricht der Werth 45,14.

Reines Phenyldichloräthylen besitzt nur einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch; der widerliche Geruch, der bei seiner Darstellung sich bemerkbar macht und auch dem Rohpräparate

anhaftet, rührt von Spuren Phenylchloracetylen her, das durch Salzsäureabspaltung aus Phenyldichloräthylen in geringem Maasse entsteht. Letzteres rein darzustellen gelang bisher nicht.

Bei der Gewinnung dieses Phenyldichloräthylens kann die Salzsäureabspaltung in verschiedenem Sinne vor sich gegangen sein, so dass die Constitution des Productes entweder die eines Phenyl- α, ω -dichloräthylens $C_6H_5ClC:CHCl$ oder die eines Phenyl- ω_2 -dichloräthylens $C_6H_5H:CCl_2$ sein kann.

Höchst wahrscheinlich ist die Abspaltung in dem letzteren Sinne vor sich gegangen, analog der Salzsäureabspaltung aus Phenyl- α, ω -dichloräthan $C_6H_5HCIC.CH_2Cl$, die Phenyl- ω -chloräthylen ergibt⁴⁾.

Zu demselben Schlusse betreffend die Constitution des Phenyldichloräthylens führt die Untersuchung des aus ihm durch Chloraddition entstandenen Phenyltetrachloräthans, das, wie weiter unten ausgeführt wird, ein Phenyl- α, ω_3 -tetrachloräthan ist.

Phenyltetrachloräthan, $C_6H_5HCIC.CCl_3$.

Phenyldichloräthylen nimmt beim Chloriren in Chloroformlösung reichlich Chlor auf, jedoch viel schwerer als Phenylmonochloräthylen. Eine Probe von 20 g wurde in 30 g Chloroform gelöst mit Chlor gesättigt und während 14 Tagen mit Chlor gesättigt erhalten. Nach Entfernung des Chlors mit Soda und Trocknen der Flüssigkeit siedete unter 36 mm Druck ein Drittel etwa bei 155—160°, zwei Drittel bei 160—165°. Die erste Portion enthielt 55,2, die zweite 57,9 pC. Chlor, während sich für Phenyltetrachloräthan ein Chlorgehalt von 58,1 pC. berechnet. Unzweifelhaft ist die Hauptmenge in dieses übergegangen, ein kleiner Theil ist aber auch nach dieser langen Zeit von der Chlorirung verschont geblieben. Erst nach weiterem 14tägigen Chloriren in Chloroformlösung war die Chloraddition vollendet.

Phenyltetrachloräthan stellt ein farbloses, fast völlig geruchloses Oel dar, das unter 21 mm Druck bei 148°, unter 11 bis

⁴⁾ C. Glaser, diese Annalen **154**, 164 (1870).

12 mm Druck bei 138—139° siedet. Bei 773 mm Druck siedet es ohne Zersetzung bei 267—268° (Th. i. D.).

0,2405 g gaben 0,5629 Chlorsilber.

0,2415 g „ 0,5638 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5Cl_4$	
Cl	58,1	57,9 57,7

Die Flüssigkeit hat die Dichte 1,453 ($\frac{15^\circ}{4^\circ}$). Der Brechungscoefficient ist bei 15° $n_D = 1,5718$; hieraus berechnet sich die Molekelrefraction 55,16.

Der Formel $C_6H_5Cl_4, 3$ entspricht eine Molekelrefraction 55,43.

Von Dyckerhoff⁵⁾ ist ein Phenyl- α_2, ω_2 -tetrachloräthan beschrieben worden, das beim Einleiten von Chlor in Phenyl- α, ω -dichloräthylen entsteht. Da dieses Product sich nicht ohne starke Salzsäureabspaltung destilliren liess, ist es mit dem von mir beschriebenen Phenyltetrachloräthan nicht identisch; dieses hat demnach die Constitution $C_6H_5HCIC.CCl_3$ und ist entstanden aus einem Phenyl- ω_2 -Dichloräthylen $C_6H_5HC:CCl_2$. Immerhin ist aber zu berücksichtigen, dass dieser Schluss auf die Constitution der von mir erhaltenen Substanzen nicht absolut bindend ist, da die Dyckerhoff'sche Substanz — als nicht destillirbar — allem Anschein nach nicht ganz rein gewesen ist; Analysenresultate sind nicht veröffentlicht. Gestützt wird meine Ansicht über die Constitution der Substanz durch die bei Besprechung des Phenylchloräthylens gemachten Constitutionsbetrachtungen.

Phenyltrichloräthylen, $C_6H_5ClC=CCl_2$.

30 g Phenyltetrachloräthan, die mit 20 g Alkohol verdünnt waren, wurden in fünf Portionen in eine Lösung von 8 g Kali in 50 g Alkohol eingetragen. Unter Selbsterwärmung trat Reaction ein. Nachdem alles eingetragen war, wurde die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade weggedunstet,

⁵⁾ R. Dyckerhoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 533 (1877).

wobei die Reaction zu Ende geführt wurde; es herrschte zum Schlusse noch deutlich alkalische Reaction. Dann wurde Wasser zugesetzt und der Alkohol durch weiteres Erwärmen vollständig entfernt. Die ausgeschiedene Oelschicht wurde getrocknet und durch mehrfaches Destilliren im Vacuum völlig gereinigt.

Phenyltrichloräthylen siedet unter 31 mm Druck bei 130°, unter 23 mm Druck bei 121°. Bei Atmosphärendruck (751 mm) siedet es ohne jede Zersetzung bei 235°.

0,2066 g gaben 0,4285 Chlorsilber.

0,2378 g „ 0,4939 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefundrn
	$C_8H_5Cl_3$	
Cl	51,3	51,3 51,4

Das zur physikalischen Untersuchung benutzte Präparat destillirte vollkommen schlierenfrei. Die Dichte war 1,376 ($\frac{15^\circ}{4^\circ}$), der Brechungscoefficient bei 15° $n_D = 1,5861$; hieraus berechnet sich die Molekelrefraction 50,54. Der Formel $C_8H_5Cl_3, 4 \frac{1}{2}$ entspricht der Werth 50,08.

Phenylpentachloräthan, $C_8H_5Cl_2C.CCl_3$.

Phenyltrichloräthylen lässt sich fast ebenso schwer wie Phenyldichloräthylen chloriren. Wie bei diesem wurde die Chlorirung in Chloroformlösung vorgenommen und war nach 14tägigem Stehen, während dessen etwa jeden dritten Tag Chlor eingeleitet wurde, vollendet. Nach dem Ausschütteln mit Sodalösung, Trocknen und Wegdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde der Rückstand im Vacuum destillirt. Er siedete unter 34 mm Druck bei 178—179°. Das reine Destillat erstarrt nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol oder starker Essigsäure unter Einimpfen umkrystallisirt wurde. Es entstanden stark glänzende, wasserklare, tafelförmige Krytalle von sechseitigem Umriss, hervorgebracht durch ein Prisma und ein Pinakoid. Krystallsystem: rhombisch. Ausserdem scheinen staurolithförmige Zwillinge vorzukommen. Axenaustritt auf der grossen Fläche nicht beobachtet [D.].

Der Schmelzpunkt liegt bei 37—38°. Die Substanz ist in den üblichen wasserfreien Lösungsmitteln Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig sehr leicht löslich.

0,2821 g gaben 0,3558 CO₂ und 0,0491 H₂O.

0,2476 g „ 0,6356 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₈ H ₅ Cl ₅	Gefunden
C	34,5	34,4
H	1,8	1,9
Cl	63,7	63,5

Nitrophenylpentachloräthan, NO₂·C₆H₄Cl₂C·CCl₅.

Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst bei längerem Kochen nicht auf Phenylpentachloräthan ein. In rauchender Salpetersäure löst es sich bei schwacher Erwärmung auf; das Nitrirungsproduct wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol krystallisirt. Es entstanden farblose Krystalle in breiten Säulen, ohne Endflächen; gerade und schief ausköschend. Monoklin. Bei schnellem Auskrystallisiren erhält man farblose, lange Nadeln mit hemipyramidaler Endigung und prismatischer Begrenzung [D.].

Der Schmelzpunkt liegt bei 114°.

0,2164 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 14,5° und 758 mm Druck.

0,1042 g „ 4,15 ccm Stickgas „ 23° und 761 mm Druck.

0,1862 g „ 0,4135 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₈ H ₄ Cl ₅ NO ₂	Gefunden
N	4,3	4,4 4,5
Cl	54,8	54,9 —

Der Körper ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird weder beim Kochen mit rauchender Salpetersäure noch durch Chromsäure in warmer Eisessiglösung verändert.

Phenyl-ω-Chlor-ωω-dibromäthan, C₆H₅HBrC·CHClBr.

ω-Chlorstyrol addirt sehr leicht zwei Atome Brom, wobei die Mischung sich stark erwärmt. Zweckmässig fügt man das Brom zu der Lösung in Chloroform portionsweise hinzu. Das Product destillirt unter schwacher Zersetzung bei 165° unter

26 mm Druck. Phenylchlordibromäthan stellt so ein fast farbloses Oel dar, welches in der Kälte erstarrt. Nach dem Abpressen wurde die feste Masse aus verdünntem Alkohol unter Einimpfen umkrystallisirt. Es entstanden farblose Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben und ausnahmslos schiefer Auslöschung. Triklin. Ohne deutliche Endausbildung [D.].

Die Krystalle schmelzen bei 32°.

0,2874 g gaben 0,3405 CO₂ und 0,0628 H₂O.

0,2051 g „ 0,2448 CO₂ „ 0,0490 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₈ H ₇ ClBr ₂		
C	32,2	32,3	32,5
H	2,3	2,4	2,6

Phenyl-ω₂-dichlor-α,ω-dibromäthan, C₆H₅HBrC.CCl₂Br.

Phenyldichloräthylen addirt langsamer als ω-Chlorstyryl zwei Atome Brom, so dass man ohne Verdünnungsmittel die Einwirkung vor sich gehen lässt. Zur Vollendung der Reaction raucht man die mit einem Ueberschusse von Brom versetzte Mischung sehr langsam auf dem Wasserbade ab. Es bleibt ein dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel von schwachem Geruch, das unter starker Zersetzung bei etwa 175° unter 24 mm Druck siedet, wobei reichlich Brom abgespalten wird. Zur Analyse diente ein nicht destillirtes Präparat.

0,2363 g gaben 0,2524 CO₂ und 0,0388 H₂O.

0,2740 g „ 0,2907 CO₂ „ 0,0479 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₈ H ₆ Cl ₂ Br ₂		
C	28,9	29,1	28,9
H	1,8	1,8	1,9

Kleine Verunreinigungen verhinderten die Substanz am Erstarren; in völlig reinem Zustande ist sie wie die vorhergehende und die folgende unzweifelhaft fest.

Phenyl-αω₂-trichlor-α,ω-dibromäthan, C₆H₅ClBrC.CCl₂Br.

Phenyltrichloräthylen addirt nur sehr schwer Brom. Erst nach mehrmaligem langsamen Abrauchen reinen Phenyltrichlor-

äthylens mit je einem reichlichen Ueberschusse an Brom ist die Aufnahme des Halogens beendet. Das Reactionsproduct erstarrt dann in der Kälte zu grossen flachen Tafeln von sechseitigem Umrisse, die krystallographisch mit den beim Umkrystallisiren aus Alkohol unter Einimpfen erhaltenen identisch sind. Blättrige Krystalle von grosser Licht- und Doppelbrechung. Rhombisch. Prismenwinkel 119° , Brachydoma circa 90° . Undeutlicher Axenaustritt auf der Basis, wenn man die grosse Fläche als OP ansieht. Grosser Axenwinkel. Bei schnellem Auskrystallisiren erhält man auch seidenglänzende, farblose Krystalle, welche bündelförmig zusammengehäuft sind, ohne deutliche Endflächen [D.].

Die Krystalle schmelzen bei $47-48^{\circ}$.

0,2209 g gaben 0,2097 CO_2 und 0,0282 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{Br}_2$	
C	26,2	25,9
H	1,4	1,4

Zum Vergleiche mit den gewonnenen chlorhaltigen Phenyläthylenen wurde auch das Anfangsglied dieser Reihe, das Styrol, dargestellt.

Phenyläthylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}=\text{CH}_2$.

100 g Zimmtsäure⁶⁾ wurden mit 400 g 60procentiger Bromwasserstoffsäure übergossen; nach 24 Stunden wurde die breiige Masse mit Eis und Kochsalz abgekühlt und mit Bromwasserstoff völlig gesättigt; nach weiteren drei Tagen wurde die gebildete Phenyldibrompropionsäure abgesogen, mit trockner Soda gemengt und das Gemisch mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Styrol wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt; es siedete bei $145,5-146^{\circ}$ bei 760 mm Druck. Das Destillat wurde nochmals unter verringertem Druck destillirt; Siedep. 43° unter 17 mm Druck. Unmittelbar nach dieser Destillation wurde die Dichte und der Brechungs-

⁶⁾ Fittig und R. Binder, diese Annalen **195**, 132 (1879).

coëfficient bestimmt. $d = 0,911 \left(\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} \right)$; $n_D = 1,5457$. Hieraus berechnet sich die Molekelrefraction 36,14. Der Formel $C_8H_8,4$ entspricht der Werth 35,24.

Brühl⁷⁾ fand bei 20° die Dichte 0,9074 $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} \right)$ und die Molekelrefraction 35,98 für die α -Linie. Beide Werthe entsprechen den von mir angegebenen; mit beiden Dichten erhält man nach der Traube'schen Methode unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz das gleiche Covolumen 25,1. Die von mir gefundene Molekelrefraction ist etwas grösser als die Brühl'sche, entsprechend dem Unterschiede in der Wellenlänge des angewandten Lichtes.

Phenyldichloräthan (Dichlorstyrol), $C_6H_5CHCl-CH_2Cl$.

Dichlorstyrol ist von Blyth und Hofmann⁸⁾ im Jahre 1845 dargestellt, aber nicht in reinem Zustande erhalten worden. Sie leiteten Chlor in kalt gehaltenes Styrol, bis Salzsäure zu entweichen begann. Das erhaltene Product konnte aber nicht gereinigt werden, weil es sich beim Versuche, es zu destilliren, zersetzte. Nur einmal wurde ein Rohproduct erhalten, das bei der Analyse auf ein Dichlorstyrol stimmende Zahlen ergab.

Mit Hülfe des damals noch nicht verwandten Hilfsmittels einer Vacuumdestillation lässt sich das rohe Dichlorstyrol aber reinigen.

Zur Darstellung wurden 20 g Styrol mit 40 g Chloroform verdünnt; in die durch Eis gekühlte Lösung wurde nun Chlor in langsamem Strom geleitet, bis die zuerst farblose Flüssigkeit sich gelb zu färben begann; eine wenn auch nicht sehr starke Salzsäureentwicklung lässt sich dabei nicht vermeiden. Nun wurde die Lösung sofort mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Chlorealcium getrocknet und durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit. Der Rückstand wurde im Vacuum

⁷⁾ J. W. Brühl, diese Annalen **235**, 13 (1886).

⁸⁾ J. Blyth und A. W. Hofmann, diese Annalen **53**, 309 (1845).

destillirt. Er siedete bei 20 mm Druck zwischen 120° und 133°. Durch eine oftmals wiederholte sorgfältige Fractionirung im Vacuum erhält man aus den niedriger siedenden Antheilen etwa die Hälfte reinen Chlorstyrols. Dieses siedet unter 15 mm Druck bei 114,5—115,5° und stellt eine ziemlich leicht bewegliche, auf keinen Fall dickölige, farblose Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch dar. Es lässt sich ohne Zersetzung aufheben und siedet bei 759 mm fast ohne jede Zersetzung bei 233—234°.

0,2237 g gaben 0,3717 Chlorsilber.

0,2032 g „ 0,3376 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_8Cl_2$		
Cl	40,5	41,1	41,1

Die Analyse deutet darauf hin, dass das Präparat wahrscheinlich noch kleine Mengen eines chlorreicheren Körpers enthielt, von denen es die Destillation nicht befreit hatte; diese Beimengungen können aber nur gering sein, da das Präparat sich ohne Schlieren zu zeigen hatte destilliren lassen. In Folge dieser Beimengung wird der Werth der Dichte auch etwas zu hoch ausgefallen sein. Diese betrug 1,240 $\left(\frac{15^\circ}{4^\circ}\right)$; der Brechungscoefficient war $n_D = 1,554$. Hieraus berechnet sich eine Molekelrefraction von 45,21. Die Formel lässt den Werth 45,50 erwarten.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Chlorsubstitutionsproducte des Phenyläthylens bilden ein geeignetes Material, die Einwirkung einer nahestehenden Doppelbindung und ferner einer Anhäufung von Chloratomen auf die Atomrefraction des Chlors zu studiren. Zu diesem Zwecke sind die angeführten Dichtebestimmungen und Beobachtungen des Brechungsindex mit möglichster Sorgfalt unter genauer Einhaltung der Temperatur an reinen Präparaten ausgeführt worden. Die erreichte Genauigkeit der Werthe ergibt sich bei der Mehrzahl der untersuchten Substanzen aus der guten Uebereinstimmung der mit verschiedenen Präparaten desselben Körpers erhaltenen Werthe.

Phenyläthylenreihe.

	Siede- punkt	Dichte 15° 40	n _D 15°	Molekelrefraction Gefunden Berechnet	Differenz	Atomrefraction des Chlors
Phenyläthylen,	146°	0,911	1,5457	36,14	+ 0,90	—
Phenylchloräthylen,	199°	1,1122	1,5808	41,40	+ 1,21	7,21
Phenylchloräthylen,	225°	1,2651	1,5900	46,09	+ 0,95	6,47
Phenyltrichloräthylen,	233°	1,3761	1,5861	50,54	+ 0,46	6,15

Phenyläthanreihe.

	Siede- punkt	Dichte 15° 40	n _D 15°	Molekelrefraction Gefunden Berechnet	Differenz	Atomrefraction des Chlors
Phenylchloräthan,	233°	1,240	1,5544	45,21	— 0,32	5,83
Phenyltrichloräthan,	255°	1,362	1,5646	50,05	— 0,43	5,85
Phenyltetrachloräthan,	267°	1,453	1,5718	55,16	— 0,27	5,93

Die gefundenen Constanten sind in der Tabelle auf Seite 277 zusammengestellt.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass bei den chlorirten Phenyläthanderivaten die von Brühl⁹⁾ aufgestellte Gesetzmässigkeit Geltung hat, indem mit wachsender Zahl der Chloratome in der Molekel die Atomrefraction des Chlors steigt. Das Entgegengesetzte zeigt sich merkwürdiger Weise bei den Phenyläthylenderivaten, bei denen die Chloratome an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stehen; bei ihnen nimmt der Werth der Atomrefraction vom Chlor mit steigendem Chlorgehalte ab.

Dies Verhalten erklärt sich wohl durch die doppelte Beeinflussung, der diese Substanzen ausgesetzt sind: einmal der Anhäufung von Chlor und dann der in der Seitenkette stehenden vierten Doppelbindung. Wie die Molekelrefraction des Styrols zeigt, wirkt diese Anhäufung von Doppelbindungen erhöhend ein; wahrscheinlich wird nun dieser erhöhende Einfluss durch den Eintritt von Chlor vermindert, so dass bei einer Addition beider Wirkungen an Stelle einer Steigerung der Differenzen, eine Abnahme zu beobachten ist. Ob diese Erklärung die richtige ist, müssen weitere Versuche zeigen.

Schliesslich habe ich aus den gefundenen Dichten der neu dargestellten Körper die Covolumina nach der Traube'schen¹⁰⁾ Methode berechnet.

Covolumina der phenylirten Aethan- und Aethylenderivate.

Phenyläthylen	25,1	Phenylchloräthan	23,8
Phenylchloräthylen	24,6	Phenyltrichloräthan	26,3
Phenylchloräthylen	27,3	Phenyltetrachloräthan	30,3
Phenyltrichloräthylen	31,2		

Die gemachten Beobachtungen bestätigen die von Traube¹¹⁾ gefundene Gesetzmässigkeit, dass mit steigendem Chlorgehalte das Covolumen wächst.

⁹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 176 (1891).

¹⁰⁾ J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2924 (1895).

¹¹⁾ J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1027 (1896).