

so begierig, dass lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemengt waren. Am dritten Tage erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer zusammenhängenden, mit Flüssigkeit durchtränkten Krystallmasse. Eine Wägung des durch absorbirte Salzsäure rauchenden Rohproduktes ergab eine Gewichtszunahme um ungefähr 2 Aequivalente Chlor, wonach die Entstehung eines Dichlorbenzols zu erwarten stand. Nachdem Chlorwasserstoff und MoCl_5 durch Waschen mit Ammoniak entfernt waren, zeigte in der That die weitere Untersuchung, dass das Benzol zum weit überwiegenden Theile in Paradichlorbenzol übergegangen war. Unverändertes Benzol war nicht mehr vorhanden, ebensowenig Monochlorbenzol. Durch Abpressen, Schmelzen und Destilliren liess sich leicht etwa $\frac{1}{2}$ Kilo reines, blendend weisses Paradichlorbenzol vom Schmelzpunkt 53° und vom Siedep. 172° abscheiden. Aus den anfangs flüssig gebliebenen Portionen liessen sich wiederholt neue Mengen derselben Krystalle durch Fractioniren und Abkühlen gewinnen. Die verhältnissmässig geringe Menge der restirenden Flüssigkeit verhielt sich bei der Destillation wie ein Gemenge flüssigen Di- und Tri-Chlorbenzols, sie wurde nicht näher untersucht.

Ich glaube aus diesen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass das MoCl_5 , wenn nicht in allen, so doch in vielen Fällen dem bisher gebräuchlichen Jode vorzuziehen ist.

Welche Veränderung das Molybdän bei diesem Versuche erlitt, liess sich nicht wohl bestimmen. Doch wurde gegen Ende der Operation die Bildung des gewöhnlichen, gelblichweissen Acichlorides $\text{MO}_2 \text{Cl}_2$ beobachtet, das sich im oberen Theile des Kolbens in Krystallen absetzte. Offenbar aber war die Bildung desselben nur eine Wirkung der geringen Feuchtigkeit, welche von der mehrere Pfunde betragenden Menge des eingeleiteten Chlors in den Trockenapparaten nicht abgegeben war.

Karlsruhe, den 16. October 1875.

402. B. Aronheim und G. Dietrich: (Vorläufige Notiz.) Ueber Chlorirung des Toluols mit MoCl_5 und einige neue gechlorte Toluol-derivate.

(Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium d. Polytechnik. zu Karlsruhe.)

Die in vorstehender Notiz mitgetheilten Versuche veranlassten uns zur Prüfung der Frage, ob bei Chlorirung der Homologen des Benzols durch MoCl_5 das Chlor, wie bei Anwendung von Jod (resp. JCl) in den Benzolrest, oder ob es in die Seitenkette des Toluols eintritt. Der Versuch ergab bei der Chlorirung des Toluols mit MoCl_5 ,

dass sich hierbei durchaus kein Benzylderivat bildet. Auch zeigt sich hier, wie bei der Chlorirung des Benzols, dass sehr bald, nachdem das erste Aequivalent Chlor aufgenommen worden, kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden ist.

Zur Chlorirung des Toluols wurde völlig wasserfreies Toluol (ca. 2 Liter) mit MoCl_5 auf dem Wasserbade erwärmt und Chlor durch die Flüssigkeit geleitet, bis bei der Fractionirung einer Probe der Siedepunkt dem des jeweils erwünschten Produktes entsprach. Hierauf wurde immer die für die Untersuchung des betreffenden Körpers erforderliche Menge aus dem Gesamtprodukte heraus fractionirt und der Rest der weiteren Chlorirung unterworfen, um auf höhere Chlorstufen verarbeitet zu werden.

Monochlortoluole.

Die zwischen 158^0 und 161^0 siedenden Antheile ergaben sich durch die Analyse als Monochlortoluole: Gefunden 27.79 pCl. Cl. berechnet 28.06 pCl. Cl. (0.5738 Grm. Substanz ergaben 0.1039 Grm. AgCl), das Produkt zeigte das specifische Gewicht 1.0735^1) bei 27.2^0 C. und lieferte bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 237^0 , bestand demnach wesentlich aus Parachlortoluol. Eine geringe Menge unoxydirten Oeles blieb selbst bei wochenlang fortgesetzter, gemässiger Oxydation zurück; möglicherweise hat dieses aus Metachlortoluol bestanden. Orthochlortoluol hätte sich auf diesem Wege bekanntlich nicht nachweisen lassen, da die ihm entsprechende Säure selbst leicht weiter oxydirt wird. Wenn überhaupt, so waren diese beiden Isomeren nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dementsprechend stimmen auch die Angaben früherer Autoren dahin überein, dass aus dem Toluol bei direkter Chlorirung wesentlich Parachlortoluol entsteht. (Beilstein und Kuhlberg²) erhielten aus Monochlortoluol durch Chloriren des Dampfes Monochlorbenzalchlorid, das beim Erhitzen mit Wasser auf 170^0 den reinen Aldehyd der Parachlorbenzoësäure lieferte.) Die Zwischenfractionen zwischen Mono- und Dichlortoluol wurden auf Benzylchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali geprüft, gaben jedoch keine Ausscheidung von KCl . Bei gleicher Prüfung aller anderen von uns erhaltenen Produkte bestätigte sich die Abwesenheit des Chlors in der Seitenkette.

Dichlortoluole und Dichlorbenzoësäuren.

Auf die Reindarstellung dieses Produktes wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Nach sieben- bis achtmaliger Fractionirung siedete dasselbe constant zwischen 196^0 und 198^0 in Uebereinstimmung mit

¹) Limpricht, Liebig's Annal. 139 (306), specif. Gew. 1.080 bei 14^0 C.

²) Liebig's Annalen 146 (329 und 330).

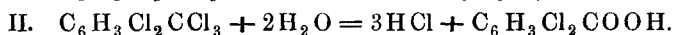
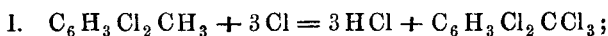
den früheren Angaben, während sein spezifisches Gewicht von denselben abweichend war. Spezifisches Gewicht gefunden:

in Darstellung I = 1.2596 bei 18.4° C. (46.4383; 41.0304; 20.1215)¹⁾;

- - II = 1.2518 bei 16° C. (23.7926; 20.8894; 9.3256);

nach Beilstein und Kuhlberg²⁾ = 1.234 bei 21°.

Die Chlorbestimmung ergab 43.98 pCt. Cl (Substanz = 0.3027; AgCl = 0.5385); $C_7H_6Cl_2$ verlangt 44.1 pCt. Die Derivate des Dichlortoluols zeigten noch grössere Abweichungen von früheren Angaben, so dass wir schliesslich zu der Ansicht gelangten, dass die Dichlortoluole bislang immer ein Gemisch isomerer Produkte darstellten. Es ist uns eine völlige Trennung der Dichlortoluole noch nicht gelungen, doch haben wir auf folgendem Wege die denselben entsprechenden Dichlorbenzoë Säuren getrennt. Zunächst wurde zur Darstellung der Dichlorbenzoë Säuren das Verfahren von Beilstein und Kuhlberg³⁾ eingeschlagen: Ueberführung in Dichlorbenzotrichlorid ($C_6H_3Cl_2CCl_3$) durch Chloriren des Dampfes von Dichlortoluol, und Ueberführung des Dichlorbenzotrichlorids durch Erhitzen mit Wasser auf 190—200° in Dichlorbenzoë Säure:



Doch schon das Dichlorbenzotrichlorid erwies sich als verschieden von dem Dichlorbenzotrichlorid Beilstein's und Kuhlberg's. Letztere beschreiben es als eine bei 273° siedende Flüssigkeit, die das spezifische Gewicht 1.587 bei 21° besitzt. Wir erhielten jedoch bei gleicher Behandlung eine Flüssigkeit, die von 273—280° siedete und aus der sich nur durch lange fortgesetztes Fractioniren eine Portion einer bei 273° siedenden Substanz isoliren liess. Spezifisches Gewicht gefunden 1.5829 bei 16° (53.2180; 41.0304; 20.1245). Diese Angaben stimmen allerdings mit den ihrigen, aber die höher siedende Substanz (um 280°) ergab die gleiche Zusammensetzung: 0.3328 Grm. Substanz gaben 0.9040 Grm. AgCl = 67.16 pCt. Cl ($C_7H_3Cl_5$ verlangt 67.11 pCt. Cl). Eine vollständige Trennung von dem um ca. 7° niedriger siedenden Dichlorbenzotrichloride ist noch nicht bei dem uns bislang zu Gebote stehenden Mengen gelungen. Beilstein und Kuhlberg haben nun dieses neue Isomere auch aller Wahrscheinlichkeit nach unter Händen gehabt, aber als Verunreinigung des Dichlorbenzotrichlorides durch Fractionirung beseitigt. Dadurch erklären sich die Schwierigkeiten, welche sich ihnen bei der Darstellung ihrer Dichlorbenzoë Säure darboten, indem sie geringe Mengen der isomeren Dichlorbenzoë Säure daneben erhielten. Wir erhitzen zu-

¹⁾ Pyknometergewicht (+ Substanz, + H_2O , leer).

²⁾ Liebig's Annalen 150 (313).

³⁾ Liebig's Annal. 152 (226).

nächst das Dichlorbenzotrichlorid vom Siedepunkt 280° (ca.) mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 190° , verwandelten die Säuren in die Bariumsalze, und erhielten so, nachdem sich zunächst eine geringe Menge des Bariumsalzes α , welches schon Beilstein und Kuhlberg beschrieben haben, ausschied, durch weiteres Eindampfen der wässerigen Lösungen, eine beträchtliche Menge eines neuen Bariumsalzes, das einer β -Säure vom Schmelzpunkt um 122° entsprach. Dasselbe scheidet sich in kugligen Krystallaggregaten aus der wässerigen Lösung ab. Die daraus gewonnene Säure hat die Zusammensetzung $C_7H_4Cl_2O_2$:

- I. 0.1458 Grm. Substanz gaben 0.2194 Grm. $AgCl = 37.22$ pCt. Cl ;
 II. 0.1681 Grm. Substanz gaben 0.2539 Grm. $AgCl = 37.34$ pCt. Cl ;
 berechnet: 37.17 pCt. Cl .

Ihre Salze werden näher untersucht werden; sie scheint mit der Dichlorbenzoesäure identisch zu sein (Schmelzpunkt 126°), welche Beilstein u. Kuhlberg aus dem Aldehyd der Dichlorbenzoesäure¹⁾ vom Schmelzpunkt 201° erhielten. Schon diese Entstehungsweise wäre schwer verständlich ohne die Annahme, dass auch die genannten Autoren zwei isomere Dichlortoluole unter Händen hatten. Bei dieser Annahme jedoch ist es leicht erklärlich, wie aus 2 isomeren Dichlortoluolen zwei isomere Dichlorbenzalchloride und 2 isomere Dichlorbenzotrichloride sich bilden. Nun liess sich aus den Dichlorbenzalchloriden der Aldehyd der Säure vom Schmelzpunkt 126° durch seine Krystallisirbarkeit leichter darstellen und isoliren, während von den aus Dichlorbenzotrichloriden dargestellten Dichlorbenzoesäuren sich die vom Schmelzpunkt 201° leichter reinigen liess, weil ihr Barytsalz schwer löslich ist. Aus Parachlortoluol können, wenn ihm die Stellung 1, 4 gehört, nur 2 Dichlortoluole und demnach nur 2 Dichlorbenzoesäuren entstehen. Die bei 201° schmelzende Säure hat nach ihrer doppelten Entstehungsweise aus Parachlortoluol und Metachlorbenzoesäure die Stellung 1, 3, 4 und ist eine Metaparachlorbenzoesäure, demnach muss die neue bei circa 122° schmelzende Säure eine Orthoparachlorbenzoesäure 1, 2, 4 sein. Ausserdem ist von den 6 überhaupt möglichen nur noch eine dritte Dichlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 156° bekannt geworden, welche Claus und Pfeiffer²⁾ zuerst beim Chloriren der Benzoesäure erhielten, und die nach Beilstein³⁾ auch aus Orthochlorbenzoesäure entsteht; demnach kommt ihr wahrscheinlich die Formel einer Metorthochlorbenzoesäure zu (1, 2, 3 oder 1, 2, 5).

¹⁾ Loco citato.

²⁾ Diese Berichte VIII, 13.

³⁾ Ibidem.

Trichlortoluole.

Bislang war nur ein festes Trichlortoluol von Limpricht¹⁾ beobachtet; es schmilzt bei 73° und siedet bei 235°. Nach Jannasch²⁾ liefert es Trichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 168°. Dieses Produkt erhielten wir in reichlicher Menge, daneben jedoch eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 237°, die beim längeren Stehen in der Kältemischung keine Krystalle mehr absetzte. Sie erwies sich durch Analyse als Trichlortoluol (gefunden 54.7 pCt. Cl; berechn. 54.5 pCt. Cl; 0.1148 Grm. Subst. gaben 0.2544 Ag Cl) und hatte das spec. Gewicht 1.4093 bei 19°.5 (13.416; 11.390; 6.431). Ob dieses Produkt einheitlich ist, wird sich durch die Untersuchung der daraus entstehenden Trichlorbenzoësäure ergeben. Naquet³⁾ und Limpricht⁴⁾ beschreiben eine Flüssigkeit vom Siedep. 240°, die sie beim Chloriren nicht gekühlten Toluols erhielten, und deren Analyse dieselbe Zusammensetzung ergibt. Naquet erhielt beim Erhitzen derselben mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Benzoësäure, hatte es also mit einem, Benzotrichlorid enthaltenden Gemische zu thun. Limpricht wird das Dichlorbenzylchlorid (Siedep. 241°) unter Händen gehabt haben, da bei seiner Chlorirungsweise Benzylderivate nicht ausgeschlossen waren.

Die Untersuchung des flüssigen Trichlortoluols beschäftigt uns soeben, vermuthlich werden wir aus demselben eine Trichlorbenzoësäure erhalten, welche die Constitution des neuen Trichlortoluols aufklärt. Es sind bis jetzt nur zwei Trichlorbenzoësäuren bekannt, deren eine (Schmelzpunkt 163°) von Jannasch⁵⁾ aus Trichlortoluol und von Beilstein⁶⁾ aus Benzoësäure erhalten wurde, die zweite (Schmelzpunkt 303°) von Salkowsky⁷⁾ aus Chrysanissäure.

Mit der Veröffentlichung dieser zum Theil unvollendeten Versuche würden wir noch gezögert haben, wenn nicht ein gemeinsames Weiterarbeiten durch die Militärpflicht des Einen von uns verhindert wäre. Die Arbeit wird indessen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Karlsruhe, 26. October 1875.

1) Liebig's Annal. 139 (303).

2) Liebig's Annal. 142 (300).

3) Liebig's Annal. Suppl. II, 248, 249, 258.

4) Ibidem 139 (326).

5) Liebig's Annalen 142, 301.

6) Ibidem 152, 235.

7) Ibidem 163, 27.