



ausgedrückt wie es Michael seinen Synthesen zu Grunde legt. Ich habe damals schon die Vermuthung ausgesprochen, dass solche Additionen sich auch bei anderen Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung würden bewerkstelligen lassen und freue mich daher, diese vermuthete Allgemeinheit der Reaction durch die von Michael beigebrachten weiteren Beispiele bestätigt zu sehen.

München, im April 1887.

Ueber Halogenbenzolhaloide, besonders über a-Trichlorbenzolhexachlorid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_1\text{Cl}_1\text{Cl}_1\text{Cl}_6$; 1 2 4

von

C. Willgerodt.

Ueber Halogenadditionsprodukte des Benzols und der Halogenbenzole habe ich gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Strassburg berichtet.¹⁾ Wenngleich ich an diesem Gegenstande seit jener Zeit nur unterbrochen arbeiten konnte, so habe ich denselben doch nicht aus dem Auge verloren. Ich habe festgestellt, dass die Jodbenzole mit Chlor Jodidchloride²⁾ bilden und weiter, dass sich Chlor- und Brombenzole als Ausgangsmaterialien für Additionsprodukte eignen.

Die durch Chloriren von Chlorbenzol³⁾ erhaltenen, gegen 260° schmelzenden Krystalle liefern beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Pentachlorbenzol und scheinen somit p-Dichlorbenzolhexachlorid zu sein. Aus den bei dieser Chlorirung auftretenden Ölen habe ich p-Dichlorbenzol und s-Tetrachlorbenzol abscheiden können, weiter habe ich daraus durch langes Stehenlassen feste Substanzen gewonnen, die zu den Additionsverbindungen zählen, wie dies aus ihrem Geruche und ihrer Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge hervorgeht. Die niedrigen Schmelzpunkte dieser Körper deuten auf eine partielle Addition hin.

Bei anderen Arbeiten ist es mir endlich auch gelungen, das a-Trichlorbenzolhexachlorid aufzufinden, und es ist damit

¹⁾ Tagebl. dieser Versamml., S. 181–182.

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 154.

³⁾ Jungfleisch Ber. 1868, S. 355.

ein Fingerzeig gegeben, dass auch höher halogenirte Benzole Chlor zu addiren vermögen. Die Darstellung und Umsetzung der isomeren Di-, Tri- etc.-halogenbenzolhaloide gewährt ein grosses Interesse, und ich werde mich aus diesem Grunde mit denselben weiter beschäftigen.

Das *a*-Trichlorbenzolhexachlorid ist eine farblose, nicht sehr zum Krystallisiren geneigte Substanz, von durchdringendem, in Haaren und Zeugen lange haftenden, faulig muffigen Strohgeruche. Der Schmelzpunkt der beim Verdunsten alkoholischer Lösungen gewonnenen Krystalle liegt zwischen 95° — 96° . Von organischen Lösungsmitteln wird dieses Additionsprodukt mit der grössten Leichtigkeit in der Kälte schon aufgenommen, so von Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; in Alkohol löst es sich ein wenig schwieriger als in den vorhergehenden Mitteln und wird daraus am besten umkrystallisirt.

Es ist ein interessanter Vorlesungsversuch, das Trichlorbenzolhexachlorid in Hexachlorbenzol überzuführen, da man dabei zeigen kann, wie ein in Alkohol leicht löslicher Körper, von niedrigem Schmelzpunkte, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in eine in diesem Lösungsmittel weit schwieriger lösliche Verbindung, vom Schmelzpunkt 226° , übergeht.

Bei der Ausführung dieses Versuches löse man das Additionsprodukt in einem Kolben mit Hülfe von Alkohol auf und füge darauf festes Kaliumhydroxyd hinzu. Beim Erwärmen des Kolbens scheidet sich binnen kurzer Zeit das Hexachlorbenzol in Form voluminöser Flocken in solcher Fülle aus, dass die Erscheinung in der That frappant ist. Mit Wasser vollständig aus der alkoholischen Lösung ausgefällt, und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, gewinnt man es in schneeweissen, langen Nadeln, die sofort den richtigen Schmelzpunkt 226° zeigen.

Wenngleich die Erzielung von Hexachlorbenzol aus der vorliegenden Substanz Beweis genug dafür war, dass sie Trichlorbenzolhexachlorid sein musste, so unterliess ich es dennoch nicht, eine Chlorbestimmung davon auszuführen:

Gefunden:		Berechnet:	
Cl	80,96 %	Cl	80,98 %.

Freiburg i. B., März 1887.