

Der Vorsitzende weist darauf hin, dass die Gesellschaft heute zum letzten Male in dem altgewohnten Hörsaal tagt, welcher so viele Jahre hindurch für ihre Sitzungen zur Verfügung stand. Von diesem Raume könne die Deutsche chemische Gesellschaft nicht scheiden, ohne für die Gastfreundschaft, welche das Erste chemische Universitätslaboratorium ihr jederzeit gewährt hat, dem derzeitigen Director, Hrn. Geh. Rath E. Fischer, wärmsten Dank zu sagen. Der Vorsitzende knüpft daran die Mittheilung, dass für die Sitzungen des Sommerhalbjahres 1900 Hr. Geh. Rath Landolt den Hörsaal des Zweiten chemischen Universitätslaboratoriums gütigst zur Verfügung gestellt habe.

Sodann begrüsst der Vorsitzende Hrn. Dr. F. Giesel aus Braunschweig, welcher, einer Anregung des Vorsitzenden entsprechend, sich freundlichst bereit erklärt hat, der Gesellschaft in einem Vortrag:

»Ueber Radium und Polonium«

die Wirkungen der von ihm hergestellten radioactiven Präparate zu demonstrieren. Die Versammlung nimmt den durch trefflich gelungene Versuche erläuterten Vortrag mit lebhaftem Beifall auf; der Vorsitzende dankt dem Redner für seine Mittheilungen über diesen Gegenstand, der gegenwärtig das allgemeine Interesse auf sich zieht.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

114. Roland Scholl und Wilhelm Nörr:

Ueber die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.

(Eingegangen am 8. März.)

Carius hat 1865 die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol untersucht¹⁾ und gefunden, dass sich 3 Mol. derselben mit 1 Mol. Benzol zu einer Verbindung $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ vereinigen, aus der sich durch Ersatz des Halogens durch Hydroxyle eine zuckerartige Substanz, die sogen. Phenose, $C_6H_6(OH)_6$, erhalten liess.

Ob das Chlormonoxyd als Unterchlorigsäureanhydrid auf Benzol in ähnlicher Weise additionell einwirken würde wie die Säure, liess sich nicht voraus sagen, aber die Möglichkeit schien nicht ausge-

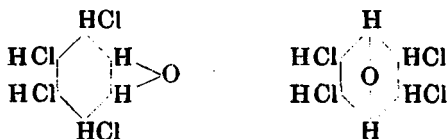
¹⁾ Ann d. Chem. 136, 324.

schlossen, dass sich in diesem Falle anhydridartige Verbindungen von gechlorten Hexamethylen-Alkoholen bilden möchten.

Der Versuch hat ergeben, dass Chlormonoxyd bei 0° und im Dunkeln augenblicklich von Benzol verschluckt wird, und dass dabei im Wesentlichen zwei Vorgänge neben einander verlaufen. Ein Theil des Benzols verwandelt sich in α - und β -Benzolhexachlorid, ein anderer in eine amorphe, schwer charakterisirbare Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_6Cl_4O$.

Ueber die Constitution dieser Verbindung können wir vorderhand nur Vermuthungen äussern. Wir nehmen auf Grund ihrer Zusammensetzung an, dass der hexacarboeyclische Kern erhalten geblieben sei. Dass sie den Sauerstoff in der Hydroxyl- oder Keton-Form enthalte, erscheint von vornherein wenig wahrscheinlich, da man durch beide Annahmen zu Formeln geführt würde, welche der Beständigkeit des Körpers gegen Chlormonoxyd, Brom in Schwefelkohlenstoff und heisse rauchende Salpetersäure nicht wohl entsprechen dürften. Dieser Schluss findet seine Bestätigung darin, dass die Verbindung durch Essigsäureanhydrid oder alkoholisches Phenylhydrazin selbst bei mehrstündigem Kochen nicht verändert wird.

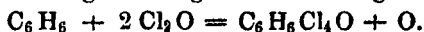
Wohl aber könnte der Sauerstoff in ätherartiger Bindung vorhanden sein. Von den beiden Aetherformeln



ist die Aethylenoxydformel wegen der sich daraus ergebenden Schlüsse betr. die Reactionsfähigkeit eines solchen Körpers abzulehnen. Dagegen scheint uns die Formel eines Tetrachlorparahexamethylenoxyds, welche die Combination zweier Tetrahydrofurfurankerne darstellen würde, vorläufig durchaus annehmbar.

Durch Natronlauge wird der Körper in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chlornatrium zersetzt, von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda in kürzester Zeit oxydirt. Beide Reactionen finden wohl übereinstimmend ihre Erklärung darin, dass durch alkalische Mittel leicht Chlorwasserstoff abgespalten wird und dadurch eine oder mehrere Aethylenbindungen entstehen.

Die Bildung eines Tetrachlorparahexamethylenoxyds aus Benzol und Chlormonoxyd liesse sich leicht durch die Annahme erklären, dass das Chlormonoxyd seine Bestandtheile additionell auf das Benzol übertragen habe unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff:



Bei dieser Annahme würde die Wirkungsart des Chlormonoxys im Wesentlichen dieselbe sein, wie sie von Carius für die unterchlorige Säure festgestellt worden ist, und die Verschiedenheit in der Constitution der Einwirkungsproducte wäre keine andere, als sie auch für die unterchlorige Säure und ihr Anhydrid besteht.

Als Nebenproducte treten in kleiner Menge Phenol und 2.4.6-Trichlorphenol auf, auch konnte ein wahrscheinlich gechlortes Chinon in Spuren nachgewiesen werden.

Wer einmal Chlormonoxyd bereitet hat, weiss, wie leicht man an Stelle dieses Gases ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff erhält. Da eine Beimengung dieser beiden wohl überhaupt nicht auszuschliessen ist, haben wir uns zunächst überzeugt, dass molekulares Chlor unter den von uns gewählten Einwirkungsbedingungen des Chlormonoxys, 0^0 und Lichtabschluss, auf Benzol so gut wie wirkungslos ist; beim Eindunsten des Benzols wurden nur Spuren eines öligen Rückstandes erhalten.

Kork und Kautschuk sind an Apparaten zur Bereitung von Chlormonoxyd wegen der Explosionsgefahr zu vermeiden; die nöthigen Verbindungen waren durch Glasschliffe hergestellt. Das Chlormonoxyd wurde in langsamem Strome während $1\frac{1}{2}$ Stunden durch je 20 g thiophenfreien Benzols unter Eiskühlung und im Dunkeln (Bedeckung mit schwarzem Tuche) geleitet, und dieser Vorgang mit etwa 500 g Benzol durchgeführt. Das Chlormonoxyd wurde sofort und bei mangelnder Kühlung unter starker Erwärmung verschluckt. Nach 5–10 Minuten wurde die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Wasser getrübt, nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich etwa $\frac{1}{2}$ ccm wässriger Schicht unter der Benzollösung angesammelt.

Die gesammte Reactionsmasse wurde im Vacuum eingedunstet, bis das überschüssige Benzol entfernt und der Geruch nach Chlor völlig verschwunden war.

Der zurückbleibende, dicke, braune Syrup (130 g), welcher bei mehrtägigem Stehen ziemlich viel Krystalle ausschied, wurde ohne vorherige Trennung von Letzteren mit wenig kaltem Alkohol digerirt, wobei der grössere Theil (96 g) in Lösung gieng, der kleinere (34 g) als weisse Krystallmasse zurückblieb.

Diese Krystallmasse liess sich durch lang andauernde Behandlung mit Wasserdampf in einen schwer flüchtigen Theil (26 g), α -Benzolhexachlorid, und einen nicht flüchtigen (7 g), β -Benzolhexachlorid, trennen.

α -Benzolhexachlorid.

Der flüchtige Antheil wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in rhombischen Säulen vom Schmp. 157^0 erhalten.

$C_6H_5Cl_6$. Ber. C 24.74, H 2.40, Cl 73.19.
Gef. » 25.74, » 2.98, » 73.23.

Um die Verbindung mit α -Benzolhexachlorid zu identificiren, haben wir sie nach den Angaben von Lesimple¹⁾ durch Behandeln mit alkoholischem Kali in 1.2.4-Trichlorbenzol und dieses durch darauf folgende Nitrirung in 2.4.5-Trichlornitrobenzol vom Schmp. 57° verwandelt.

β -Benzolhexachlorid.

Der nicht flüchtige Antheil der Krystalle, ein gelbliches Pulver, wurde durch heisses Chloroform von einer unlöslichen Verunreinigung getrennt und die beim Erkalten wieder ausgeschiedene Substanz durch Lösen in Aether und Ausfällen mit kaltem Chloroform gereinigt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 297°, wo sie sich unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzte²⁾.

$C_6H_5Cl_6$. Ber. Cl 73.19. Gef. Cl 72.73.

Auch dieses β -Benzolhexachlorid wurde zur weiteren Identificirung über das 1.2.4-Trichlorbenzol in 2.4.5-Trichlornitrobenzol verwandelt.

Der vom α - und β -Benzolhexachlorid durch Digestion mit Alkohol getrennte und auf dem Wasserbade vom Alkohol wieder befreite Syrup konnte durch andauerndes Behandeln mit Wasserdampf gleichfalls in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Theil geschieden werden.

Flüchtige Bestandtheile. 2.4.6-Trichlorphenol.

Die flüchtigen, öligen und festen Bestandtheile, sowie der Aetherextract des mit Kochsalz gesättigten wässrigen Destillats wurden in 1 L Wasser vertheilt und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Chinone mussten hierbei in nicht flüchtige Hydrochinone übergehen, sodass sich bei der nun folgenden erneuten Dampfdistillation keine Chinone mehr im Destillate befinden konnten.

Dieses Destillat gab, mit Kochsalz gesättigt, an Aether ein braunes Oel ab, aus welchem durch Digeriren mit wenig Aether 1.2 g α -Benzolhexachlorid abgeschieden werden konnten. Der Aetherlösung des Oeles wurden die darin vorhandenen Phenole durch Natronlange entzogen³⁾. Während wir aus der ätherischen Schicht, ausser noch etwas α -Benzolhexachlorid, keine reinen Producte in einer zur

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 123.

²⁾ Mounier giebt Ann. de chim. [6] 10, 227, den Schmelzpunkt des β -Benzolhexachlorids gegen 300° an.

³⁾ Wir haben dabei die Beobachtung gemacht, dass 2.4.6-Trichlorphenol in Folge der starken hydrolytischen Dissociation seines Natriumsalzes einer Aetherlösung durch Soda nur zum Theil entzogen werden kann.

Untersuchung hinreichenden Menge gewinnen konnten, schieden sich aus der Natronlösung beim Ansäuern Krystalle aus, die sich unter Kohlensäureentwicklung vollständig in Soda lösten, also kein Monochlor- und Dichlor-Phenol enthalten konnten. Sie wurden aus der sauren Flüssigkeit im Dampfstrom übergetrieben.

Der wässrige Antheil des Destillats färbte sich mit Eisenchlorid violett¹⁾ und gab mit Bromwasser eine weisse Fällung von Tribromphenol (0.18 g), enthielt also Phenol in geringer Menge.

Die übergegangenen Krystalle (0.7 g) wurden durch wiederholtes Lösen in Soda und Wiederausfällen durch Schwefelsäure und hierauf durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus tiefsiedendem Ligroin gereinigt. Schmp. 69°.

$C_6H_3Cl_3O$. Ber. Cl 53.88. Gef. Cl 52.01.

Der gefundene Chlorgehalt stimmt mit dem für Trichlorphenol berechneten nicht gut überein. Wir wollten aber den kleinen Substanzrest nicht einem zweiten möglichen Misserfolg der Analyse opfern und haben die Identität unserer Verbindung mit 2.4.6-Trichlorphenol durch folgende Reactionen festgestellt. Wir erhielten daraus ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Ammoniumsalz, aus welchem Silbernitrat einen zeisiggelben Niederschlag von amorpher Beschaffenheit fällte²⁾. Bleizucker gab in alkalischer Lösung nach einigem Stehen eine weisse, krystallinische Fällung. Mit eiskalter, rauchender Salpetersäure entstand 2.6-Dichlorchinon³⁾. Chandelon⁴⁾ hat den Schmelzpunkt des 2.4.6-Trichlorphenols zu 67—68° angegeben.

Aus dem Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation nach der Einwirkung von Schwefeldioxyd, der die Hydrochinone enthalten musste, konnten durch Destillation mit Eisenchlorid nur Spuren eines gelben Körpers von chinonartigem Geruche, vielleicht Chinon oder Monochlorchinon, erhalten werden.

Nichtflüchtige Bestandtheile. Verbindung $C_6H_6Cl_4O$.

Bei der Dampfdestillation des von α - und β -Benzolhexachlorid getrennten Syrups waren im Kolben 60 g eines braunen Harzes zurückgeblieben, welches, auf dem Wasserbade von Feuchtigkeit befreit, nach dem Erkalten eine spröde Masse darstellte. Durch wiederholtes Auflösen in warmem Eisessig und Fällen durch Wasser konnte die Substanz von der färbenden Beimengung befreit und in Gestalt eines weissen, amorphen Pulvers erhalten werden. Der hiermit verbundene Verlust betrug 20 g.

¹⁾ 2.4.6-Trichlorphenol giebt mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische gelbgrüne Färbung.

²⁾ Laurent, Ann. d. Chem. 43, 209.

³⁾ Faust, ebenda 149, 153.

⁴⁾ Bull. soc. chim. 38, 123.

Die Substanz sintert gegen 60° und ist bei $70-75^{\circ}$ zu einer bernsteingelben Flüssigkeit geschmolzen. Gegen 200° beginnt sie, sich unter schwacher Gasentwicklung und stärkerer Bräunung zu zersetzen. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und besonders in Schwefelkohlenstoff, so gut wie unlöslich dagegen in Ligroin und in wässrigen Flüssigkeiten. Beim Eindunsten ihrer Lösungen wird sie stets in amorpher Form zurück erhalten.

$C_6H_6Cl_4O$. Ber. C 30.51, H 2.54, Cl 60.17.
Gef. » 30.27, 30.08, » 2.37, 2.72, » 61.92, 61.52.

Die gefundenen Werthe entsprechen annähernd der Formel $C_6H_6Cl_4O$, welche durch das aus der Eisessiglösung bestimmte Molekulargewicht bestätigt wird.

$C_6H_6Cl_4O$. Ber. 236. Gef. 281, 280.

Unsere Versuche, die Constitution des Körpers experimentell festzustellen, waren namentlich in Folge eines Missgeschicks, wodurch ein grosser Theil der Substanz verloren ging, bisher nicht von Erfolg begleitet. Durch alkoholische Alkalilaugen wird das Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens zum Theil herausgenommen. Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda wirkt auf die alkoholische Lösung des Körpers, gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur, nach kürzester Zeit oxydirend ein. Rauchende Salpetersäure löst ihn beim Erwärmen leicht auf und giebt ihn theilweise beim Erkalten, vollständig bei Wasserzusatz, farblos, amorph und stickstofffrei, anscheinend unverändert wieder ab. Ebenso wirkungslos ist Brom in Schwefelkohlenstoff. Durch Essigsäureanhydrid oder alkoholisches Phenylhydrazin wird der Körper selbst bei zweistündigem Kochen nicht verändert.

Wird er, des starken Schäumens wegen in einem grossen Fractionirkolben, im Vacuum destillirt, so geht erst weit über dem Zersetzungspunkte bei einer Temperatur von etwa 350° ein dickes, gelbes Oel über, dessen Dampf etwa 250° zeigt. Dieses Oel lässt sich bei erneuter Vacuumdestillation in zwei Fractionen zerlegen, eine erste vom Sdp. $90-92^{\circ}$ (Temperatur des Bades $108-112^{\circ}$, Barometer 15 mm), eine zweite vom Sdp. $185-200^{\circ}$ (Temperatur des Bades $205-225^{\circ}$, Barometer 14 mm). Beide scheinen auch unter gewöhnlichem Drucke (725 mm) unzersetzt zu siedeln, die erste fast constant bei $199-201^{\circ}$, die andere nach beträchtlichem Vorlaufe bei $305-310^{\circ}$. Leider reichte die Menge zur weiteren Untersuchung nicht hin.

Karlsruhe, Chemisches Laborat. der techn. Hochschule.