

nehmlich den Vortheil bringen, mir die Möglichkeit und Zeit, meine Arbeiten in dieser Richtung zu verfolgen, zu sichern, heute besonders wo ich in Folge der Ferien und Examina am Vorabende der Unterbrechung auf einige Monate stehe.

Loeven, den 26. Mai 1872.

121. V. Merz und W. Weith: Zur Kenntniss des Perchlorphenols.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Unter den gechlorten Phenolen beansprucht das Pentachlorphenol als das letzte (Glieder der Reihe ein gewisses Interesse.

Wie bekannt, steigt die Reactionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen, wenigstens im Allgemeinen, mit der Anzahl ihrer negativen Atome, und so hofften wir, aus dem Perchlorphenol durch passende Reactionen das entsprechende Hydroxylderivat erhalten zu können. Das erstrebte Ziel wurde zwar nicht erreicht, immerhin dürften unsere Beobachtungen der Mittheilung werth sein.

O. Erdmann\*) hat das Perchlorphenol zuerst aus Isatin, Laurent\*\*) aus Trichlorphenol durch Chlorirung alkoholischer Lösungen erhalten, Schützenberger\*\*\*) constatirte sein Entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Phenol. Die Kostspieligkeit des Jodes machte ein anderes Chlordichtungsmittel wünschbar. Wir haben eine Mischung aus drei Theilen Phenol und einem Theil Antimontrichlorür zuerst im Wasser — dann im Kochsalz-Bade bis zur Erschöpfung gechlort. Um völlig sicher zu gehen, wurde der Chlorstrom mehrstündig fortgesetzt, auch nachdem scheinbar jede Einwirkung vorüber war. Starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst secundäre indifferenten Substanzen hervorgerufen werden. Das Reactionsprodukt bildete eine dunkelbraune, theilweise krystallinische, übrigens wenig erbaulich beschaffene Masse. Um das Perchlorphenol zu isoliren, wurde diese Masse anhaltend mit Sodalösung gekocht, worauf man von nicht gelösten indifferenten Substanzen abcolirte und das noch heisse Colat mit Salzsäure übersättigte. Hierbei präcipitirt ein dunkles, aber dichtes Perchlorphenol, welches sich von der rothen Mutterlauge leicht rein waschen lässt — während bei kalter Fällung ein schwammiges, schlecht zu behandelndes Produkt entsteht. Die sonst empfohlene Reirung des Perchlorphenols durch Umkrystallisiren aus Kalilauge wollte hier, wegen hartnäckiger brauner Anhängsel, nur wenig fördern; ebenst

\*) Journ. für pr. Chem. XXII. 272.

\*\*) Ann. de Chim. et de Phys. [8] III. 497.

\*\*\*) Bull. de la soc. chim. IV. 102 (1866).

wenig nutzten Versuche, um das Perchlorphenol durch Sublimation oder durch Destillation mit gewöhnlichem Wasserdampf zu reinigen. Mit dem gewöhnlichen Wasserdampf geht das Perchlorphenol zu langsam über, hingegen beim Dampf von  $180-200^{\circ}$ , wird die Chlorverbindung verhältnissmässig rasch verflüchtigt. Sie häuft sich theils geschmolzen, theils nadelig krystallisirt im Kühler an; Verstopfungen wird durch zeitweises Herauskrücken vorgeboug. Derart aus der dunkeln Rohmasse erhaltenes Produkt ist rein weiss oder selbst in den Partien, welche geschmolzen waren, kaum gelblich gefärbt. Wird es in heissem Ligroin gelöst, so krystallisiren beim Erkalten feine zolllange und völlig farblose Nadeln von lebhaftem Glanz. — Das Vorliegen von reinem Perchlorphenol ergaben die folgenden Bestimmungen in zwei Präparaten von verschiedener Darstellung. Gefunden 26,90 und 0,59 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, ferner 66,64 und 66,82 pCt. Chlor; berechnet 27,02, 0,38 und 66,60 pCt.

Wir können die früheren Angaben über das Perchlorphenol wenigstens theilweise bestätigen. Es riecht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen dagegen sehr stechend und bewirkt Hustenreiz. Sein Staub veranlasst heftiges Niesen. Von Weingeist und Aether wird das Perchlorphenol sehr leicht, von Benzol mässig leicht, von kaltem Ligroin nur wenig gelöst. Die Lösungen reagiren sauer. Perchlorphenol von verschiedener Darstellung schmolz übereinstimmend bei  $186-187^{\circ}$ . Durch vorsichtiges Sublimiren erhält man die Perchlorverbindung in langen weissen Nadeln, sie geräth bei hoher Temperatur in's Kochen. fängt jedoch nach einiger Zeit unter Auftreten von Salzsäure an zu zerfallen.

Das Perchlorphenol löst sich, wenn auch nur langsam, schon in kalter Soda- oder Pottaschenlösung; es wird aus diesen Lösungen, wenn sie stark verdünnt sind, durch Kohlendioxyd wieder grossentheils abgeschieden.

Kalium-Perchlorphenylat  $C_6Cl_5OK$ , aus Perchlorphenol durch Pottasche dargestellt und von überschüssiger Pottasche durch Aether-Weingeist getrennt, krystallisirt aus dieser Lösung in langen weissen Nadeln. Gef. 12,55. ber. 12,87 Proc. Kalium. Aus concentrirter Kalilauge erhält man die Verbindung in lebhaft diamantglänzenden büschlig gruppirten Prismen. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol und sogar in Aether.

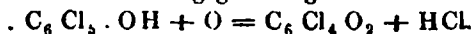
Natrium-Perchlorphenylat,  $C_6H_5ONa$ . Gef. 7,85, ber. 7,97 pCt. Natrium. Dargestellt wie das Kaliumsalz. Auch die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften wie dort.

Ammonium-Perchlorphenylat krystallisirt aus heissem Ammoniak in sehr langen, dünnen, biegsamen Nadeln, löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Weingeist. Auch verdünnte Salmiaklösungen werden durch Perchlorphenylate krystallinisch gefällt.

Nascirender Wasserstoff, wie ihn Natriumamalgam und Wasser liefern, wirkt auf das Perchlorphenol nur sehr langsam ein. Auch nach Wochen, wobei das freie Alkali zeitweise abgestumpft wurde, war die Substanz noch nicht chlorfrei. Durch Säuren abgeschieden, bildete sie ein, wenn auch nur langsam krystallinisch erstarrendes Oel, welches bei 220—230° siedete und hiernach wohl hauptsächlich Monochlorphenol war.

In heisser concentrirter Schwefelsäure löst sich das Perchlorphenol auf, wird jedoch beim stärkeren Erhitzen unter Bräunung und unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Salzsäure zerstört. Eine Sulfosäure war nicht nachzuweisen.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Perchlorphenol schon in der Kälte in Perchlorchinon. Man setzt zu rauchender Säure, welche in Eiswasser steht, am besten in kleinen Portionen fein gepulvertes Perchlorphenol. Es löst sich mit blutrother Farbe auf. Die Lösung wurde nach ein Paar Stunden in viel Wasser gegossen; sie gab einen reichlichen gelben Niederschlag, welcher erst mit Wasser, dann mit kaltem Weingeist ausgesüsst und schliesslich aus heissem Weingeist umkrystallisirt wurde. Statt des Weingeistes wird übrigens mit Vortheil Amylalkohol genommen, da er die Substanz in der Hitze um Vieles leichter löst. Man bekommt so oder so goldgelbe, lebhaft glänzende Blättchen mit allen Eigenschaften des Chloranils. Die Substanz wurde noch sublimirt und dann analysirt. Gef. 29,08, 57,36 pCt. Kohlenstoff und Chlor, ber. für  $C_6 Cl_4 O_2$  29,27 und 57,72 pCt. Hieraus folgt die Umwandlungsgleichung:

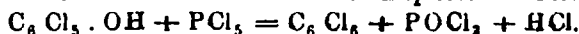


40 Grm. Perchlorphenol lieferten 22 Grm. Perchlorchinon.

Von concentrirter heisser Salpetersäure wird das Perchlorphenol sehr lebhaft angegriffen; ausser Chloranil entstehen beträchtliche Mengen von Chlorpikrin. Siedepunkt 112°.

Erhitzt man das Perchlorphenol mit Phosphorchlorid, so geht Perchlorbenzol über. Man reinigt es durch Abwaschen mit Natronlauge, Umkrystallisiren aus Ligroin und schliessliche Sublimation. Hierbei wurden die langen campherartig riechenden Nadeln erhalten, wie sie für das Perchlorbenzol so charakteristisch sind. Schmelzpunkt 222—223°. Gef. 74,19, 74,25 pCt. Chlor, ber. 74,73 pCt.

Dem Entstehen des Perchlorbenzols entspricht die Gleichung:



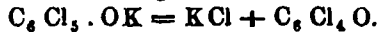
Das Perchlorphenol zerfällt beim Erhitzen, wie schon früher erwähnt, unter Entwicklung von Salzsäure. In analoger Weise verändert sich auch das Kalium-Perchlorphenylat und zwar besonders glatt. Das Reactionsprodukt ist ungemein schwer flüchtig und muss daher in einer Verbrennungsröhre operirt werden.

Erhitzt man Kalium-Perchlorphenylat, so erfolgt bei hoher Tem-

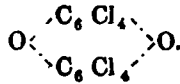
peratur eine geringe Verkohlung, gleichzeitig macht sich Chlor bemerkbar und es erscheinen röthliche Dämpfe, welche sich dicht an der glühenden Stelle als zimmetfarbene Flüssigkeit ansammeln, die bald krystallinisch erstarrt; daneben entsteht ein theils wolliges, theils aus langen weissen Nadeln gebildetes Sublimat. Das Destillationsprodukt wurde zerrieben, durch Weingeist von geringen Mengen darin löslicher Substanzen befreit und nun aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die heisse Lösung geseht beim Erkalten zu einem Brei blättriger Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Terpentinöl entfärbt wurden.

Die Analyse ergab 30,96 und 31,20 Proc. Kohlenstoff, 0,15 Proc. Wasserstoff, sowie 60,60, 60,72, 60,83 Proc. Chlor. Hieraus folgt, da der Wasserstoff ohne Belang ist, als einfachste Formel:  $C_6 Cl_4 O$ . Sie verlangt 31,30 und 61,74 Proc. Kohlenstoff und Chlor.

Der untersuchte Körper ist also ein Perchlorphenylenoxyd. Seiner Bildung entspricht die Gleichung:



Wird die ungemaine Schwerflüchtigkeit unseres Oxydes berücksichtigt, so dürfte eine Verdoppelung des obigen Ausdrucks für die Molekularformel gerechtfertigt sein. Am meisten hat für sich die Formel:



Eine Dampfdichtebestimmung des Chlorkörpers war wegen seines hohen Siedepunktes nicht auszuführen.

Das Perchlorphenylenoxyd wird von Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. kaum gelöst, sehr leicht von kochendem Nitrobenzol, nur mässig von heissem Terpentinöl. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in weissen breiten, benzoesäureähnlichen Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Perchlorphenylenoxyd geruchlos, erhitzt riecht es durchdringend stechend und kratzend. Es schmilzt gegen  $320^\circ C.$ , sublimirt in langen Nadeln und geht weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers unverändert über.

Das Perchlorphenylenoxyd ist nur wenig reactionsfähig. Von Natriumamalgam und Wasser wird es nicht angegriffen, ebensowenig von Phosphorchlorid — sogar nicht bei  $240-250^\circ$ . Kochende conc. Salpetersäure zerstört das Perchlorphenylenoxyd — obschon nur äusserst langsam, es entweichen Chlor und Kohlendioxyd. Das Entstehen einer stickstoffhaltigen Substanz war nicht zu constatiren. Auch bei hoher Temperatur, sogar oberhalb  $300^\circ$ , wird die Verbrennung der Chlorverbindung durch Salpetersäure nicht leicht vollständig. Aus diesem Umstande erklärt sich, wie constatirt wurde, das Deficit

bei den nach dem Carius'schen Verfahren ausgeführten Chlorbestimmungen.

Wie sein Kaliumsalz zersetzt sich beim anhaltenden Kochen das Perchlorphenol selbst. Es entlässt Ströme von Salzsäure. Hatte die Gasentwicklung im Verlauf einiger Stunden aufgehört, so wurde die erstarrte Masse mit Sand zerrieben und in einem Verbrennungsrohr destillirt. Das Destillat hatte alle Eigenschaften desjenigen aus Kalium-Perchlorphenylat, wurde auch in gleicher Weise rein erhalten. Gef. 32,10, und 60,95 Proc. Kohlenstoff und Chlor. Hieraus wie aus den Eigenschaften folgt die Identität des Perchlorphenolderivates mit dem vorherbesprochenen Chlorkörper. Wir haben als Bildungsgleichung:



Die Ausbeute an Perchlorphenylenoxyd war hier, wie beim Kaliumsalz, eine recht befriedigende; sie betrug bei letzterem über 60 pCt. von der theoretischen Menge.

Wahrscheinlich werden auch andere gechlorte resp. gebromte Phenole entsprechende Phenylenoxyde liefern; so zersetzt sich Monobromphenol, nach Körner \*), partiell schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. (Phenylenoxyd?)

Versuche über die Wechselwirkung von Pentachlorphenol und Aetzkalkien haben ergeben, dass das Chlor nicht ohne tiefere Zersetzungen austritt. Unter 200° wirkt Aetzkali nur sehr langsam ein; bei 230 bis 240° entstehen humusartige, chlorfreie, in Wasser, wie in Kalilauge nicht lösliche Substanzen, und werden auch mehrfach noch kleine Mengen von Perchlorphenol unverändert gefunden. Die alkalische Lösung enthielt reichliche Mengen von Oxalsäure, welche unter Darstellung ihres Bleisalzes leicht isolirt und als solche identificirt werden konnte.

Da dem Pentachlorphenol nicht beizukommen war, so haben wir die Chloranilsäure vorgenommen, doch umsonst.

Eine unter Luftabschluss im Wasserstoffstrom bei 150—170° gebildete Kalischmelze enthielt, ausser viel Chlorkalium und etwas intactem Anilat, reichliche Mengen von Oxalsäure. Der aromatische Kern war somit vollständig zerstört worden.

Durch Substituierung des sonst milde wirkenden Kaliumacetats an die Stelle des Aetzkalis wurde das Resultat kein besseres. So gab eine Mischung von Kaliumchloranilat, Acetat und Wasser, welche im zugeschmolzenen Glasrohr mehrstündig auf 170° erhitzt worden war, reichlich Kohle; beim Oeffnen der Capillare entwich viel Kohlen-

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXVII, 201.

dioxydgas. Nicht anders war das Resultat, als Kalium-Chloranilat mit reinem Wasser c. p. erhitzt wurde. Auch hier bildete sich Kohlendioxyd, Chlorkalium und eine kohlige Masse. Sie enthielt nach sorgfältigem Auskochen und Waschen mit Wasser nur sehr wenig Chlor, vorzüglich in zurückgehaltenem Chlorkalium; Wasserstoff war beim Glühen der scharf getrockneten Substanz mit Kupferoxyd kaum als Spur zu constatiren.

Erhitzt man Kalium-Chloranilat für sich, so verpufft es unter röthlichem Feuer, wenn rasch erhitzt wurde, gewöhnlich unter 200°; wurde langsam erhitzt, nicht selten erst jenseits 250°. Die Reaction liefert Wolken von Kohle; auch wurde Kohlendioxyd nachgewiesen.

Hiernach zerfällt das Chloranilat unter variirten Umständen, wie die folgende Gleichung zeigt:



Universitäts-Laboratorium Zürich, 30. Mai 1872.

### 122. A. Michaelis: Ueber die physikalische Möglichkeit der neuesten Hypothese Kekulé's über das Benzol.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Hr. Professor Kekulé \*) hat vor kurzem eine Theorie über die Werthigkeit der Elemente und über die Schwingungen der Atome innerhalb des Benzolmoleküls mitgetheilt und Hr. Dr. Ladenburg \*\*) hat kurz darauf die Ansicht ausgesprochen, dass sich diese Theorie noch sehr viel weiter ausdehnen lasse, indem sie das Dogma von der Stabilität der gegenseitigen Beziehungen der Atome vernichte. Da besagte Theorie sonach viele Fragen der Chemie zu lösen bestimmt sein sollte, so schien es mir im Interesse der Sache zu liegen einige Bedenken, theils chemischer, theils physikalischer Natur gegen dieselbe mitsutheilen.

Die Theorie der Benzolschwingungen von Kekulé ist abhängig von seiner Definition der Werthigkeit. Dieselbe bedeutet nach dessen Auffassung die relative Anzahl der Stösse, welche ein Atom durch andere Atome erfährt. „In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleküls einmal an einander prallen, kommen bei gleicher Temperatur zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleküls zweimal zum Stoss.“ \*\*\*)

\*) Annal. Chem. Pharm. 162. S. 77.

\*\*) Diese Berichte, V. S. 323.

\*\*\*) Kekulé, a. a. O. S. 87.