

### 214. A. Ladenburg: Die Pentachlorbenzole.

(Eingegangen am 14. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich haben die Versuche von Jungfleisch und Otto die Existenz zweier Pentachlorbenzole dargethan, was mit der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol und der darauf gegründeten Theorie Kekulé's im Widerspruch steht. Nichts destoweniger hat diese allgemeine Anerkennung gefunden und selbst diejenigen, welche neben Kekulé über die Constitution aromatischer Verbindungen Material zu liefern bemüht waren, haben fast durchgängig die oben erwähnte Thatsache einfach ignorirt, so dass Niemand bis jetzt versucht hat, dieselbe einer eingehenden Kritik zu unterwerfen. Mich beschäftigt dieser Gegenstand schon lange, doch habe ich geglaubt, meine Ansichten darüber nicht eher mittheilen zu dürfen, bis ich durch eigne Versuche mit den betreffenden Verbindungen vertraut wäre.

Ich habe dieselben nach der Methode von Jungfleisch darzustellen versucht, doch will ich gleich hier bemerken, dass ich mir dabei insofern eine Modification des Verfahrens erlaubt habe, als ich Monochlorbenzol der Einwirkung von feuchtem (nicht von trockenem) Chlor ausgesetzt habe und zwar aus dem Grunde, weil das andere Verfahren ausserordentlich zeitraubend und mühsam gewesen wäre. Die erhaltenen Chloradditionsprodukte wurden dann nach Jungfleisch weiter verarbeitet d. h. nach der Behandlung mit alkohol. Kali wiederholt destillirt. Dabei konnte kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden, wenn auch bei gewissen Temperaturen grössere Mengen übergingen als bei anderen. Zur weitem Trennung der entstandenen Chlorbenzole wurde die verschiedene Löslichkeit derselben in Alkohol und Benzol benutzt, indem jede bei der Destillation erhaltene Fraction mit diesen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen behandelt und so in mehrere Theile gespalten wurde, deren Schmelzpunkte ich bestimmte. Die Portionen von annähernd gleichem Schmelzpunkt wurden zusammengebracht und einer abermaligen Trennung durch fractionirte Krystallisation ausgesetzt, wobei natürlich keine Mutterlauge vernachlässigt wurde. Auch die so erhaltenen Krystalle wurden wieder nach ihren Schmelzpunkten vereinigt und wie oben getrennt. Damit wurde so lange fortgefahren, bis Alles auf wenige annähernd gleiche Schmelzpunkte zurückgeführt war.

Ich erhielt so

- |    |          |           |                       |   |  |
|----|----------|-----------|-----------------------|---|--|
| 1) | eine von | 28°—34°   | schmelzende Substanz, |   |  |
| 2) | - -      | 78°—84°   | -                     | - |  |
| 3) | - -      | 218°—226° | -                     | - |  |

Diese Produkte stellten noch keine chemischen Individuen dar, namentlich und merkwürdigerweise war das niedrigst schmelzende das am wenigsten homogene. Sie wurden nach gewöhnlichen Methoden d. h.

durch Destillation, Krystallisation, Pressen etc. gereinigt, bis Körper von constantem Siede- und Schmelzpunkt erhalten wurden, nämlich:

	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
$C_6 Cl_4 H_2$	245—248	27°—28°
$C_6 Cl_5 H$	275—277	85 —86
$C_6 Cl_6$	—	225°

Zur Vergleichung lasse ich die Angaben einiger früherer Beobachter hier folgen:

$C_6 Cl_4 H_2$	$C_6 Cl_5 H$		$C_6 Cl_6$		
Jungfleisch. Otto.	Jungfleisch.	Otto.	Jungfl.	H. Müller.	Basett.
Siedep. 253° —	272°	—	326°	—	—
Schmelzp. 35° 33°	74°	85°	226°	220°	231° (corr)

Aus meinen Versuchen folgt mit grosser Sicherheit, dass bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlicht nur ein Pentachlorbenzol entsteht. Daraus schliessen zu wollen, dass das andere nicht existirt, wäre voreilig.

In Erwägung aber:

- 1) dass die Angaben von Jungfleisch und Otto, der beiden einzigen Chemiker, welche sich bisher mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, nicht ganz übereinstimmend und bei der Schwierigkeit des Gegenstands kaum zureichend sind;
- 2) dass nach Jungfleisch das in Frage stehende Pentachlorbenzol einen zwischen 175° und 198° schwankenden Schmelzpunkt hat;
- 3) dass bei der Einwirkung von feuchtem Chlor gerade diese eine Verbindung nicht entsteht, während die andern durch trocknes Chlor gebildeten auch hier auftreten;
- 4) dass Kekulé's Theorie, welche den Thatsachen in so umfassender Weise Rechnung trägt, die Existenz dieses zweiten Pentachlorbenzols nicht zu erklären vermag; —

glaube ich an der Existenz dieses Körpers zweifeln zu sollen und bin der Ansicht, dass diejenigen, welche weiter die Annahme zweier Pentachlorbenzole aufrecht erhalten wollen, diese durch neue und entscheidende Versuche nachweisen müssen.

Heidelberg, im October 1872.