

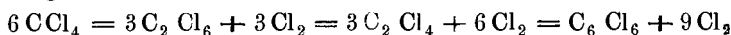
285. F. Krafft: Ueber Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung.

(Zweite Mittheilung über Fettkörper.)

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor nicht langer Zeit haben Merz und ich ¹⁾ gezeigt, dass das Chlor in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff Kohlenstoffverbindungen bei durchgreifender Einwirkung spaltet. Bei der Weiterführung dieser Untersuchungen für die Fettkörper glaubte ich zunächst prüfen zu sollen, ob aus den hierbei entstehenden Produkten mit Sicherheit Schlüsse auf die Constitutions- oder Umsetzungsformel des angewandten Körpers gezogen werden können. Die früher beschriebenen Versuche lieferten als Endprodukte neben Salzsäure Perchlormethan, Perchloraethan resp. — aethylen und Perchlorbenzol, deren Auftreten im Vergleich mit den damals angewandten Ausgangsmaterialien obiger Ansicht als Stütze dienen konnte. Dessenungeachtet schien mir auch das Gegentheil einer experimentellen Prüfung werth, und habe ich zum Zweck einer solchen aus leicht ersichtlichen Gründen zunächst das Perchlorbenzol gewählt.

Bekanntlich condensiren sich Perchlormethan oder Chloroform, Perchloraethan oder Perchloraethylen beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr successive zu Perchlorbenzol, welches auch beim hundertstündigen Erhitzen von Acetylentetrachlorid auf 360^o entsteht.



Ein analoges Verhalten zeigen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, und es erklärt sich aus dieser Richtung der hier einschlägigen Reactionen zugleich die grosse Beständigkeit des Perchlorbenzols resp. Benzols gegen Chlor und Wasserstoff in der einfachsten Weise.

In allen derartigen Fällen verdankt das Perchlorbenzol seine Entstehung zweifelsohne nicht dem Vorhandensein des Benzolkerns, sondern seiner grossen Entstehungstendenz. Thatsächliches Material zur Entscheidung der gleichen, gewiss sehr wichtigen Frage fehlt indessen bis jetzt so gut wie ganz für Verbindungen, welche bereits mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wo also bei der Entstehung eines ebenso viele Kohlenstoffatome enthaltenden Produktes von einer Condensation im gewöhnlichen Sinne des Worts nicht wohl die Rede sein kann: für derartige Körper war deshalb zuerst festzustellen, ob die Bildung von Perchlorbenzol unter Bedingungen, welche von den früher beobachteten nicht wesentlich abwichen, als Beweismittel für die Präexistenz des Benzolkerns dienen könne oder nicht. Der erste von mir in der Richtung angestellte Versuch hat nun diese Frage so unzweideutig verneinend entschieden, dass ich glaube, mir schon jetzt

¹⁾ F. Krafft und V. Merz, diese Ber. VIII, 1045, 1296.

unter Vorbehaltung weiterer derartiger Versuche die Mittheilung desselben erlauben zu dürfen.

Ein Körper mit sechs Kohlenstoffatomen, in welchem wohl Niemand die Existenz des Benzolkerns annehmen wird, ist das Hexan. Das Hexyljodid, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, wurde aus Mannit (Schmp. 166°) nach der von Hecht angegebenen Methode dargestellt. Durch wiederholtes Rectificiren im luftverdünnten Raume kann das mit Wasserdämpfen überdestillirte Rohprodukt leicht ganz rein und constant siedend erhalten werden: so lag z. B. der Siedepunkt unter 98^{mm} Druck bei 102° . Das Hexan unterscheidet sich, will man von Hypothesen absehen, vom Benzol wesentlich durch seinen Mehrgehalt von acht Wasserstoffatomen: gelang es nun, diese bei der Perchlorirung des Hexans resp. Hexyljodids zugleich abzuspalten, etwa durch Anwendung zweckmässiger Temperaturgrade beim Erhitzen, so war die Bildung von Perchlorbenzol zu erwarten, falls dieselbe nicht an die Präexistenz des Benzolkerns in der erwähnten Körperklasse gebunden ist, wie die heutigen Ansichten es voraussetzen.

Das Hexyljodid wurde zur Perchlorirung in starkwandige Einschmelzröhren, die am offenen Ende gegen den Zutritt feuchter Luft geschützt waren, in Portionen von etwa 4 Gr. eingefüllt und unter Abkühlung ein nicht zu rascher, regelmässiger Chlorstrom eingeleitet, bis das Anfangs ausgeschiedene Jod vollständig mit Chlor gesättigt war und kein Entweichen von Salzsäure mehr stattfand. Hierauf wurde noch ein dem angewandten Hexyljodid nahezu gleiches Gewicht Jod hinzugefügt und ebenfalls in Dreifachchlorjod übergeführt. Zur Vollendung der Perchlorirung verfuhr ich dann ganz in der schon früher beschriebenen Weise, indem ich das in eine feine Capillaröffnung ausgezogene Rohr 4 bis 5 Mal einige Stunden erhitze, wobei das ausgeschiedene Jod nach dem Erkalten der Einschmelzröhre immer wieder mit Chlor gesättigt wurde. Um zuletzt sofort ein ganz reines Produkt zu erhalten, schien es zweckmässig auf eine höhere Temperatur oder wenigstens länger zu erhitzen, als nur zum Verbrauch des frisch eingeführten Chlors erforderlich gewesen wäre, um so möglichst viel Salzsäure aus dem vermuthlich zunächst gebildeten substituirten Hexan abzuspalten. Bei den bisher angestellten Versuchen wurden die Röhren successive auf gegen 150° , 200° , 220° , 240° erhitzt, in der Weise, dass die Temperatur immer nur zuletzt auf die betreffende Höhe gesteigert und dabei einige Zeit erhalten wurde. Es empfiehlt sich ferner, zuletzt noch einen halben Tag auf circa 240° zu erhitzen und dabei für die schliessliche Anwesenheit von etwas Einfachchlorjod Sorge zu tragen, welches andere namentlich bei allzu rasch gesteigertem Erhitzen unter starker Schwärzung der Substanz entstehende Produkte ganz in Lösung hält.

Beobachtet man einigermaßen die angegebenen Bedingungen, so hat der Röhreninhalt nach Beendigung des Versuchs genau dasselbe Aussehen, welches er beim gleichen Verfahren nach der Perchlorirung des Benzols oder Cymols zeigt: er besteht aus feinen, glänzenden, miteinander verfilzten Nadeln und einem schweren, dunklen Oele. Dieses letztere ist hauptsächlich Einfachchlorjod, und kann durch Abtropfenlassen leicht beseitigt werden. Die (abgesehen von den allerersten, nicht in obiger Weise durchgeführten Versuchen, welche eine schlechtere Ausbeute lieferten) in reichlicher Menge, meist mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewandten Hexyljodids, entstandenen Krystallnadeln sind Perchlorbenzol, welches nach dem Waschen mit Natronlauge und Alkohol fast immer sofort bei 222.5° (uncorr.) schmilzt — genau wie ein durch Chlorirung von Benzol gewonnenes und gleichzeitig an demselben Thermometer erhitztes Präparat. Eine vergleichende Siedepunktsbestimmung beider Substanzen ergab ebenfalls ganz übereinstimmend 309° (Barom. 742^{mm} , Therm. in Dampf bis 130°). Durch einmaliges Sublimiren oder durch Destilliren lässt sich das in beschriebener Weise aus Hexyljodid dargestellte Perchlorbenzol in völlig farblosen, stark glänzenden Nadeln ganz rein erhalten (gef. 74.59 pCt.; ber. für $C_6 Cl_6$ 74.68 pCt.). Aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisirt es in stark glänzenden, dünnen Prismen von oft beträchtlicher Länge, welche ganz den Habitus und die Löslichkeitsverhältnisse des gewöhnlichen Perchlorbenzols besitzen. An der Identität des aus Hexyljodid erhaltenen Körpers mit Perchlorbenzol kann demnach wohl kein Zweifel sein.

Der Mechanismus dieser Reaction wird wohl nur durch ein eingehendes Studium der Zwischenprodukte aufgeklärt werden können: zunächst verdient die Frage Beachtung, ob dabei eine intermideäre Spaltung stattfindet oder nicht. Unter den oft nur in geringer Menge entstandenen Nebenprodukten befand sich meistens CCl_4 , und wenig eines eigenthümlich riechenden, noch nicht näher untersuchten Körpers.

Bei dieser Gelegenheit mag noch kurz über einige Versuche berichtet werden, welche Hr. Pierre Chappuis und ich über Säuren der Fettreihe angestellt haben.

Die Ameisensäure zerfällt nach Angaben von Cloez bei Einwirkung von Chlor völlig in Kohlensäure und Salzsäure. In gleicher Weise wird die homologe Essigsäure durch Chlor in Kohlensäure und Perchlormethan gespalten. Erhitzt man nämlich Trichloressigsäure mit Dreifachchlorjod auf etwa 200° , so entweichen beim Oeffnen des Rohrs Kohlensäure und Salzsäure, und nach dem Behandeln des rückständigen Röhreninhaltes mit verdünnter Natronlauge bleibt reines Perchlormethan zurück.

Ein analoges Verhalten zeigt auch die Propionsäure, welche neben Kohlensäure und Salzsäure unter gleichen Bedingungen Perchloraethan liefert. Perchlormethan war hier nicht nachzuweisen.

Aus der Isobuttersäure entsteht c. p. neben etwas Perchlormethan und Perchloraethan ein Körper, welcher bei $268 - 270^{\circ}$ siedet und dabei die für das Perchlorpropan charakteristischen Zersetzungsercheinungen zeigt. Unterwirft man dies Produkt der bereits früher angegebenen Behandlung, so kann man das Perchlorpropan leicht rein erhalten.

Säuren von der Zusammensetzung der Heptylsäure und Suberinsäure stehen zum Hexan in ähnlichen Beziehungen, wie die Benzoösäure und Phtalsäure zum Benzol. Auf indirectem Wege, nach vorangegangener Abspaltung von Hexan (z. B. durch Behandlung mit Baryhydrat), kann man aus allen derartigen Körpern nach dem oben Mitgetheilten zweifelsohne Perchlorbenzol erhalten. Die zuletzt erwähnten Versuche lassen es indessen nicht unmöglich erscheinen, dasselbe auch in einer Operation durch Perchlorirung aus solchen Fettsubstanzen zu gewinnen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

286. F. Krafft und F. Becker: Ueber das Zerfallen des Naphtalintetrachlorids.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf die Trennung und Reindarstellung gleichzeitig entstehender metamerer Substitutionsprodukte hat man in manchen Fällen grosse Sorgfalt verwandt, dagegen fehlt es noch sehr an Erklärungsversuchen für den hierbei stattfindenden Vorgang. Von vornherein erscheint es möglich, dass das Nebeneinanderstehen solcher Körper unabhängig von einander verlaufenden Processen zuzuschreiben ist, es kann aber auch durch Spaltungen, welche ein und dasselbe zunächst entstandene Additionsprodukt in mehreren Richtungen erleidet, verursacht werden. Der von uns zunächst geprüfte Mechanismus der gleichzeitigen Bildung isomerer Dichlornaphtaline gehört in die zweite Kategorie.

Von den sechs isomeren Modifikationen des Dichlornaphtalins, welche schon Laurent auf die angedeutete Weise erhalten haben will, konnten Faust und Saame bei einer späteren Revision (Ann. Chem. Pharm. 160, 65 ff.) der Laurent'schen Versuche keines wiedergewinnen. Sie erhielten dagegen zwei wohl charakterisirte Isomere: ein bei $35 - 36^{\circ}$ schmelzendes α Dichlornaphtalin und ein bei 68° schmelzendes β Dichlornaphtalin. Ueber die Bildung dieser Kör-