

480. B. Aronheim: Das Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger.

(Aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 1. December.)

III. Mittheilung.

Nachdem es sich gezeigt hatte ¹⁾, dass die Anwesenheit des Molybdänpentachlorids auf die Einführung des Chlors in den Benzolkern aromatischer Kohlenwasserstoffe beschleunigend und regulirend einwirkt, schien es geboten, auch Repräsentanten verschiedener anderer Körpergruppen auf das Verhalten gegen Chlor und MoCl_5 zu prüfen.

Da wegen der grossen Verwandtschaft des Molybdäns zum Sauerstoff die Untersuchung in Bezug auf sauerstoffhaltende Substanzen keinen besonderen Erfolg versprach, so habe ich die Chlorirung von Sulfiden versucht.

Die Molybdänschwefelverbindungen werden bekanntlich durch Chlor wieder in MoCl_5 verwandelt, so dass sich hier ein continuirliches Wirken des Molybdäns voraussehen liess, was der Versuch bestätigte.

250 Grm. Schwefelkohlenstoff wurden in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte mit 3—4 Grm. MoCl_5 versetzt und mehrere Tage lang ein kräftiger Strom von trockenem Chlor hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich anfangs stark, später wurde durch künstliche Wärme die Einwirkung unterstützt. Nach drei Tagen trat auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Chlor unabsorbirt aus. Die Gewichtszunahme betrug circa 500 Grm. und blieb auch bei fortgesetztem Einleiten von Chlor ziemlich constant. Das Rohprodukt bildete eine schmutzigbraune Flüssigkeit, die den penetranten Geruch des Chlorschwefels zeigte und bei der Fractionirung in einen zwischen 60 und 80° siedenden Antheil und eine über 120° siedende Portion zerlegt wurde. Ersterer Antheil bildete ein farbloses Fluidum das nach dem Waschen mit Natronlauge (zur Zerstörung des Chlorschwefels) gleichzeitig nach Schwefelkohlenstoff und nach Chlorkohlenstoff roch und zu etwa $\frac{1}{3}$ aus jenem, zu $\frac{2}{3}$ aus diesem bestand. Bei weiterer Behandlung mit MoCl_5 und Chlor nahm dieses Gemisch noch weitere Mengen Chlor auf, die ganze Menge des darin enthaltenen Schwefelkohlenstoffs liess sich jedoch auf diesem Wege nicht entfernen.

Die über 120° siedende Portion lieferte nach einigen Destillationen reinen Chlorschwefel neben einer geringen Menge höher siedenden, nicht näher untersuchten gelben Oeles. Die Reaction war demnach wesentlich in dem Sinne der Gleichung $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ verlaufen.

Sie ist analog der von A. W. Hofmann ²⁾ vorgeschlagenen

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1400 und B. Aronheim und C. Dietrich *ibid.* 1401.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 115 (264).

Chlorirung des Schweflkohlenstoffs durch Antimonpentachlorid und Chlor, statt welcher sie zur Darstellung von CCl_4 angewandt werden kann. Gleich dieser Methode steht sie übrigens der Darstellung aus Chloroform im Sonnenlichte entschieden nach. Weitere Versuche wurden in der Absicht angestellt, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, resp. deren erste Chlorsubstitutionsprodukte in die höchst gechlorten überzuführen. Es wäre hierdurch ermöglicht worden, die interessanten Beobachtungen der Herren Krafft und Merz¹⁾, sowie die analogen Untersuchungen des Herren Ruoff²⁾ in weit bequemerer Weise zu verfolgen, als dies bei Anwendung von Chlorjod möglich war. Aber seltsamer Weise ergab sich, dass das MoCl_5 hier die Wirkung des Chlors in keiner Weise modificirt; so beim Isobutylchlorid und beim Chloroform, welches letzteres im zerstreuten Tageslichte selbst bei tagelangem Behandeln mit MoCl_5 nicht angegriffen wird.

Interessant ist diese Thatsache insofern, als dadurch die Chlorübertragung des MoCl_5 zunächst auf eine Chloraddition an ungesättigte (oder unter sich doppelt gebundene) Kohlenstoffatome zurückgeführt wird. Der Addition würde dann erst secundär unter Chlorwasserstoffabspaltung die Bildung von Substitutionsprodukten folgen.

Ein Analogon hierzu wäre das Verhalten des Antimonpentachlorids in vielen Fällen, unter denen besonders die Reaction auf Acetylen³⁾ hervorzuheben ist. Hier gelang es Berthelot und Jungfleisch die Doppelverbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{SbCl}_5$ zu isoliren, welche beim Erwärmen in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und SbCl_3 zerfällt.

Wo eine derartige Möglichkeit zur Addition dagegen fehlt, bleibt das MoCl_5 wirkungslos wie bei den Chloriden der gesättigten Radicale aus der Fettreihe und wie nach H. Beckurts und R. Otto bei dem Dichlorpropionnitril⁴⁾.

Das Molybdänchlorid eignet sich also zum Chlorüberträger für solche Fälle, in denen der Benzolkern chlorirt, die Seitenketten dagegen geschont werden sollen.

Tübingen, 21. November 1876.

481. B. Aronheim: Synthese des Tolybutylens.

(Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Nachdem es mir gelungen war⁵⁾, das Phenylbutylen auf synthetischem Wege aus Jodallyl und Benzylchlorid mit Natrium darzu-

1) Diese Ber. VIII, 1296.

2) Inaugural Dissertat. Zürich 1876.

3) Compt. rend. LXIX, 542.

4) Diese Ber. IX, 1594.

5) Diese Ber. V, 1068 und Ann. Chem. Pharm. 171 (219).