

202. F. Krafft: Ueber Oxychloration des Benzols.

(Eingegangen am 23. April.)

Die „Trichlorphenomalsäure“, welche Carius¹⁾ durch Einwirkung von Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure auf Benzol erhielt und als eine mit der Aepfelsäure homologe Substanz auffasste, gehört mit ihren Reactionen noch immer zu den eigenthümlichen Erscheinungen der organischen Chemie, welchen man zwar die Existenz nicht ohne weiteres absprechen möchte, für die aber mehrfache Versuche, sie in das System einzufügen, an mangelnder Kenntniss gescheitert sind. Einige Chemiker fassten sämtliche Körper, die Carius anfangs im Zusammenhang mit dem obigen beschrieb, als Oxyderivate des Benzols auf, andere²⁾ gingen so weit, mit ausdrücklichem Hinweis auf die fraglichen Versuche zu behaupten, eine Oxydation des Benzols sei, obwohl vielfach angestrebt, noch nicht gelungen. Eine Revision der Carius'schen Angaben, die ich aus später zu erörternden Gründen unternommen habe, ist zwar noch nicht zum Abschluss gelangt, immerhin ist das erste Resultat derselben an und für sich von theoretischem Interesse und ermöglicht die Ausführung der noch erforderlichen Versuche mit einem sehr leicht zugänglichen Material, während die Darstellung grösserer Mengen des letzteren auf dem Wege, welchen Carius eingeschlagen hat, auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten stossen dürfte.

Zur Darstellung der Trichlorphenomalsäure benutzte ich völlig reines Benzol und verfuhr aufs sorgfältigste nach der gegebenen Vorschrift. Bei öfterer Wiederholung der Operation fand ich die Angaben über den Vorgang im allgemeinen bestätigt; auffallend waren mir nur dunkle, bald wieder verschwindende Durchgangsfarben, welche das Benzol mitunter schon nach dem Eintragen einer sehr geringen Menge Kaliumchlorat annahm. Die Reaction verläuft augenscheinlich grossentheils in der Richtung der Trichlorphenomalsäure, aber die Gegenwart syrupöser Substanzen veranlasst einen beträchtlichen Verlust des für sich in Wasser schwer löslichen Körpers, so dass das vorschriftsmässig gereinigte Produkt bestenfalls nicht über 3—4 pCt., oft jedoch viel weniger vom Gewichte des angewandten, übrigens theilweise verdunsteten Benzols betrug.

Was nun die physikalischen Eigenschaften der Trichlorphenomalsäure anbelangt, so habe ich hier in Uebereinstimmung mit Carius etwa Folgendes beobachtet. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht dagegen in siedendem, unter welchem er meistens vor der Lösung zu einem farblosen Oele schmilzt. In der Hitze nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 317; 142, 129 und a. a. O.

²⁾ Carstanjen, Journ. f. pr. Chem. CVII (1869), S. 331.

völlig gesättigte Lösungen zeigen nach dem Erkalten fast stets Uebersättigung. Beim ruhigen Stehen scheidet die Flüssigkeit meist erst nach längerer Zeit Krystalle aus, verwandelt sich aber beim Bewegen oder Eintragen eines Krystallfitterchens schon früher in einen Brei von farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen. In Alkohol, Aether und Benzol löst sich die Substanz schon in der Kälte reichlich. Ein oder zweimal aus siedendem Wasser, mit dessen Dämpfen sie ziemlich flüchtig ist, umkrystallisirt, schmolz sie, wie Carius angiebt, bei 131—132°, eine scharfe Beobachtung mit der Loupe zeigte jedoch, dass bereits unterhalb dieser Temperatur ein theilweises Erweichen stattfand. Der Schmelzpunkt einer Probe liess sich denn auch durch öfteres Umkrystallisiren, allerdings nicht ohne weiteren, beträchtlichen Substanzverlust auf 133—134° bringen, wo er sich einzustellen schien. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigte sich die Substanz ohne Veränderung, wenn vorsichtig erhitzt wurde. In einem engen Röhrchen, dessen Capillarität der Sublimation der überschmolzenen Masse entgegenwirkte, wenige Minuten auf etwa 200° erhitzt, zeigte sie eine braune Färbung und gleichzeitig gab sich der bekannte Geruch eines rohen Chloranilgemenges in intensivster Weise zu erkennen.

Ich habe das oben erwähnte bei 131—132° schmelzende Produkt analysirt, da dessen Eigenschaften so völlig mit den Angaben von Carius — die zuletzt erwähnte Zersetzung abgerechnet — übereinstimmen und es mir zunächst lediglich auf die Ermittlung der Natur des Körpers ankam. Die Chlorbestimmungen führte ich mit der exsiccatorgetrockneten Substanz aus; dabei halte ich es nicht für überflüssig, zu bemerken, dass Carius sein Präparat zur Analyse bei 100 resp. 120° trocknete und eine Veränderung desselben, also namentlich einen Krystallwasserverlust, nicht wahrgenommen haben will. Bei drei Chlorbestimmungen fand ich: 48.82 pCt., 48.67 pCt., 48.77 pCt. Chlor, Carius giebt an 40.15 pCt., 40.21 pCt., 40.07 pCt., beiläufig bemerkt den Chlorgehalt z. B. des Dichlorchinons, gefunden zu haben. Ich habe deshalb die Substanz noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war nicht merklich gestiegen, der Chlorgehalt der beim Trocknen bei 100° sich nicht verändernden Substanz der gleiche wie vorher, nämlich 48.84 pCt., 48.76 pCt. Die Verbrennung ergab C 34.12 pCt., H 1.57 pCt. Wie man sieht, stimmen die Analysen sehr annähernd auf die Zusammensetzung des Trichlorhydrochinons $C_6 Cl_3 H_3 O_2$, welches 49.88 pCt. Cl, 33.80 pCt. C, 1.41 pCt. H enthält. (Die grosse Schwierigkeit, den Körper zu reinigen, findet eine vollkommene Analogie in den von Gräbe ¹⁾ in ganz gleichem Sinne für das Tetrachlorhydrochinon gemachten Bemerkungen.) In der That ist auch die Beschreibung der Trichlorphenomalsäure durch Carius

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 11.

eine fast wörtliche Wiedergabe des vor längerer Zeit von Städeler und später von Gräbe über das Trichlorhydrochinon Mitgetheilten. Könnte dauach an der Identität der beiden genannten Körper überhaupt noch ein Zweifel sein, so wird derselbe durch die folgenden Beobachtungen beseitigt.

Als eine kleine Menge der Trichlorphenomalsäure in heisser wässeriger Lösung mit wenig rauchender Salpetersäure oxydirt wurde, entwich Stickoxyd und es schieden sich zarte, gelbe Blättchen von den Eigenschaften des Trichlorchinons und dem Schmelzpunkte $165-166^{\circ}$ aus. Es erinnerte diese Umwandlung an eine Angabe von Carius: „In der über der sauren Lösung der Trichlorphenomalsäurearstellung befindlichen Schichte befindet sich noch eine in Wasser kaum lösliche chlorhaltige, in zarten, gelben Blättchen krystallisirende Verbindung. Ich bemerke hier nur, dass ich dieselbe wegen ihrer Aehnlichkeit mit Perchlorchinon für dieses halten würde, wenn nicht die Analyse constant einen Gehalt an Wasserstoff und viel weniger Chlor anzeigte.“ In der Erwartung eine zur Untersuchung des Körpers ausreichende Menge erhalten zu können, verarbeitete ich die bisher unberücksichtigt gebliebenen aufschwimmenden Benzolschichten. Das noch vorhandene überschüssige Benzol wurde auf dem Wasserbade in gelinder Wärme abgedunstet. Nach dem Erkalten hatte sich eine reichliche, goldgelbe Krystallisation abgeschieden, vermengt mit einem zähflüssigen Syrup. Auf Zusatz von wenig schwachem Weingeist löste sich der letztere, die Krystallisation blieb fast vollständig zurück. Dieselbe gab sich schon dem blossen Auge als ein Gemenge zu erkennen, welches theils aus Blättchen, theils aus kurzen, dicken Prismen bestand. Die Bestandtheile dieses Gemenges liessen sich ohne bedeutenden Verlust von einander trennen, indem sich die Blättchen leicht in kaltem Alkohol lösten, während die Prismen zurückblieben.

Zunächst wurden die Blättchen, welche aus wenig heissem Weingeist in beträchtlicher Grösse mit goldgelber Farbe und starkem Glanze anschossen, analysirt. Es fand sich 49.85 pCt. Chlor, während sich für Trichlorchinon $C_6Cl_3H_3O_2$ 50.25 pCt. berechnet. Der Körper schmolz bei $165-166^{\circ}$, sublimirte aber schon unterhalb dieser Temperatur ohne Veränderung. Verdünnte Kalilauge färbte ihn zuerst intensiv grün, löste ihn darauf mit rothbrauner Farbe auf und setzte schon nach kurzem Stehen die sehr charakteristischen Nadeln des chloranilsauren Kalis ab. Schweflige Säure in wässriger Lösung verwandelte ihn, besonders leicht beim Erwärmen, in Trichlorhydrochinon. Zum Ueberfluss habe ich noch Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon nach den Angaben von Gräbe und von Stenhouse dargestellt; irgend welche Unterschiede von den oben beschriebenen Präparaten nach Carius waren bei einer möglichst allseitigen Vergleichung nicht wahrzunehmen.

Schliesslich wurden noch die in der Benzolschicht neben Trichlorchinon sich vorfindenden kurzen, dicken Prismen untersucht. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr schwer und auch in siedendem nicht leicht löslich, so dass sie sich ohne Mühe reinigen lassen. Nach der Analyse war der Körper Dichlorchinon; gefunden wurde C 40.59 pCt., H 1.24 pCt., Cl 40.10 pCt., und 39.95 pCt., während sich für die Formel $C_6 Cl_2 H_2 O_2$ C 40.74 pCt., H 1.14 pCt., Cl 40.01 pCt. berechnen. Der Schmelzpunkt dieses Dichlorchinons, welches mit demjenigen von Faust isomer zu sein scheint, unterscheidet sich nicht merklich von dem des Trichlorchinons und wurde bei Präparaten verschiedener Herkunft bei 164° gefunden. Beträchtlich ist dagegen der Unterschied des aus diesem Dichlorchinon bei der Reduction mittelst schwefliger Säure entstehenden Dichlorhydrochinons vom Trichlorhydrochinon. Kocht man nämlich Dichlorchinon mit schwefliger Säure, so löst sich dasselbe bald unter violett-schwarzer, dann blutrother Färbung, die namentlich bei einer anfangs unzureichenden Menge des reducirenden Agens deutlich wahrnehmbar ist, zu einer schliesslich farblosen Lösung. Diese setzt alsbald in kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende, feine Nadeln ab. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 172° und eine Chlorbestimmung zeigte, dass völlig reines Dichlorhydrochinon $C_6 Cl_2 H_4 O_2$ vorlag; gefunden wurde 39.35 pCt. und 39.39 pCt. Chlor, während sich 39.56 pCt. berechnen.

Die directe Bildung eines phenolartigen Körpers, des Trichlorhydrochinons, aus Benzol mittelst eines übrigen voraussichtlich in verschiedenen Phasen verlaufenden Oxydationsprocesses verdient unter mehreren Gesichtspunkten Beachtung. Zuerst ist im vorliegenden Fall der Nachweis geliefert, dass sich eine unmittelbare Phenolbildung aus aromatischen Kohlenwasserstoffen unter gewissen Bedingungen verwirklichen lässt, also namentlich da, wo der gleichzeitige oder wie nach einer früheren Beobachtung von mir ¹⁾ wahrscheinlicher, vorherige Eintritt des elektronegativen Chlors die Zufuhr des Sauerstoffs erschwert. Sodann ist gleichzeitig festgestellt, dass der Bildung von Trichlorchinon, wie dies hypothetisch schon von mehreren Chemikern angenommen worden ist, diejenige des Trichlorhydrochinons vorhergeht, und es ist wohl keine zu gewagte Verallgemeinerung, wenn man annimmt, dass auch bei anderen Oxydationsprocessen der Bildung von Chinon resp. Ketonen und Aldehyden diejenige der zugehörigen Hydrokörper vorhergeht, welche letzteren jedoch unter den Reactionsbedingungen meistens nicht beständig sind und sich daher nur in Ausnahmefällen isoliren lassen.

Basel, Univ.-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1044.