

### 203. F. Krafft: Ueber Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung.

(Dritte Mittheilung. Ueber Perchlormesol.)

(Eingegangen am 23. April.)

In einer früheren Notiz<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wurde mitgetheilt, dass das Hexyljodid leicht in Perchlorbenzol übergeführt werden kann, eine Thatsache, die nachträglich auch von anderer Seite bestätigt wurde. Das eigentliche Interesse derselben liegt in dem schlagenden Nachweis, den sie dafür liefert, dass die durchgreifende Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe nicht nur zu einer Spaltung des Kohlenstoffkerns führen kann, wie dies das Resultat der allerersten Mittheilung<sup>2)</sup> über Perchlorirung war, sondern dass dieselbe im Gegentheil, wenn man überschüssiges Chlor vermeidet, eine festere Bindung der Kohlenstoffatome zur Folge hat.

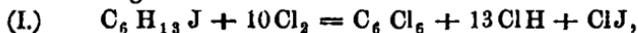
Zunächst möchte ich jetzt auf das ganz hervorragende Interesse hinweisen, welches der Umstand verdient, dass gerade die beständigsten Spaltungsprodukte bei der Perchlorirung, Körper wie Perchlormethan, Perchloraethylen resp. Perchloraethan, Perchlorbenzol mit der schon in meiner vorigen Notiz angeführten, seit lange bekannten Condensationsreihe des Perchlormethans zusammenfallen. Es ist dies, wie mir scheint, das wesentliche Ergebniss der bisher auf dem Gebiet der Perchlorirung gewonnenen Erfahrungen. Dabei bedarf es wohl kaum der weiteren Bemerkung, dass für Körperreihen, welche mit der eben angedeuteten im Sinne der Substitutionstheorie parallel laufen, also z. B. die Kohlenwasserstoffe oder Bromkohlenstoffe, im allgemeinen dieselbe Gesetzmässigkeit gilt. Thatsachen, die in der einen Gruppe bekannt sind, werden daher häufig zum besseren Verständniss sowie zur Prognose von solchen in einer anderen dienen können. So deutet beispielsweise das Verhalten des Diphenyls darauf hin, dass das Perchlordiphenyl in die obige Condensationsreihe gehört, mit welcher Annahme denn auch seine grosse Beständigkeit gegen Chlor in Uebereinstimmung steht. Selbstverständlich darf man nicht vergessen, dass hierbei Unterschiede manchmal eine mindestens eben so grosse Beachtung verdienen, als Analogieen.

Aus einer Anzahl von Versuchen, die ich auf dem von mir verabredungsgemäss übernommenen Felde ausgeführt habe, greife ich für diesmal besonders einen heraus, weil derselbe nach dem eben gesagten die Ausfüllung einer wesentlichen Lücke anbahnen und in Verbindung mit schon Bekanntem für die allgemeine Auffassung der Metamorphosen gechlorter Kohlenstoffverbindungen nicht ohne Werth sein dürfte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1085.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1296.

Die erwähnte Umwandlung des Hexyljodids in Perchlorbenzol findet vorläufig ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in der Endgleichung:



die natürlich, wie alle derartigen Gleichungen, nur die Ingredientien der Reaction den Endprodukten gegenüber stellt, den Mechanismus des Vorganges selbst, der wie alle chemischen Prozesse auf eine Reihenfolge von Associations- und Dissociationsvorgängen zurückzuführen ist, unberührt lässt. Die inverse Reaction, die Ueberführung des Perchlorbenzols in Hexan ist bekanntlich Berthelot<sup>1)</sup> vor einigen Jahren gelungen. Es ist dadurch von vornherein wahrscheinlich, was im Gang befindliche Versuche noch festzustellen haben, dass der obige Process ohne intermediäre Spaltung stattfindet und dass man es im wesentlichen mit einer Abwechslung von Chloradditionen einerseits und Chlorwasserstoffsabspaltungen andererseits zu thun habe.

Schon letzthin habe ich die Wahrnehmung hervorgehoben, dass das Perchlorbenzol nie das ganz ausschliessliche Reactionsprodukt ist: „Unter den oft nur in geringer Menge entstandenen Nebenprodukten befand sich meistens Perchlormethan und wenig eines eigenthümlich riechenden, noch nicht näher untersuchten Körpers.“ Bei einer gelegentlichen Wiederholung der Darstellung von Perchlorbenzol, welche zu präparativen Zwecken mit einer etwas grösseren Menge Hexyljodid ausgeführt und bei welcher das jeweilige Erhitzen der Röhre zur Verhütung des Platzens auf eine kürzere Zeitdauer beschränkt wurde, war verhältnissmässig wenig Perchlorbenzol entstanden. Das in grösster Menge daneben gebildete Oel wurde nach der gewöhnlichen Reinigung der Destillation unterworfen. Zunächst ging Perchlormethan in reichlicher Menge und mit sehr constantem Siedepunkte über, Perchloräthan dagegen war in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden, das Thermometer stieg vielmehr plötzlich und es destillirte fast der ganze Rest von 270—290° über. Dies letztere Produkt schied beim Stehen Krystalle aus, stark abgekühlt erstarrte es grösstentheils krystallinisch, schmolz aber schon wieder durch die Wärme der Hand. Offenbar war in diesem Falle der grösste Theil des Hexyljodids nicht zu Perchlorbenzol condensirt worden, sondern unter Bildung von Perchlormethan und einem anderen Chlorkohlenstoff, der sich übrigens vom nahezu gleich siedenden Perchlorpropan (l. c.) sofort unterschied, gespalten worden. — Fast gleichzeitig machte ich die Beobachtung, dass aus Körpern wie Oenanthol, Oenanthylsäure, Oenanthylchlorid bei der Perchlorirung neben Perchlorbenzol, das wie nach dem früheren zu erwarten stand, beiläufig bemerkt auch hier entsteht, stets mehr oder weniger des um 280° siedenden Chlorkohlenstoffs, sowie in gleichem Sinne wechselnde Mengen von Perchlormethan sich bildeten.

1) Ann. Chim. Phys., 4 sér. XX, 488.

Ich verarbeitete jetzt zur Gewinnung des neuen Chlorkohlenstoffs Hexyljodid in Portionen von je 10 Gr. ganz wie früher in Einschmelzröhren unter Zusatz von nahezu gleichviel Jod in der Weise, dass die Einwirkung des Dreifachchlorjods zunächst bei 100—120° erschöpft und dann die Temperatur in wenigen Malen bis auf zuletzt ca. 240° (wie immer am Thermometer des Luftbades abgelesen) gesteigert wurde, bis das stets regenerirte Dreifachchlorjod nicht mehr angegriffen erschien. Unter diesen Bedingungen entsteht gar kein Perchlorbenzol, es tritt dagegen eine weitere sehr bemerkenswerthe Complication ein. Das von den Halogenen befreite, getrocknete Oel setzt nach kurzer Zeit Krystalle ab, die für sich erst in höherer Temperatur schmelzen. Unterwirft man das Gesamtprodukt der Destillation, so erhält man zunächst viel Perchlormethan, welches sich durch wiederholtes Rectificiren leicht rein erhalten lässt. Hierauf destillirt ein rasch erstarrender Körper, der durch Abpressen und wiederholtes Sublimiren von anhängenden Verunreinigungen befreit die Zusammensetzung und Eigenschaften des Perchloraethans besitzt. Ist das Perchloraethan beseitigt, so nimmt man abermals ein Steigen des Thermometers wahr, und der ganze Rest geht unterhalb 290° über. Von dem noch höher siedenden Perchlorbenzol ist keine Spur vorhanden.

Zur Reindarstellung des zuletzt destillirten Körpers, namentlich zu seiner Trennung von etwa vorhandenem Perchloraethan, verfährt man jedoch am besten in folgender Weise. Das ursprüngliche Gemenge der Chlorkohlenstoffe wird in einer tubulirten Retorte im Paraffinbad allmählig auf 200—220° erhitzt. Bei dieser Temperatur entweicht das Perchloraethan vollständig aber langsam, so dass man die angegebene Temperatur unter Umständen stundenlang innehalten muss. Durch zeitweiliges Öffnen des Tubulus kann man die Entfernung des Perchloraethans, falls man dasselbe nicht gewinnen will, wesentlich beschleunigen. Unterbricht man schliesslich den Versuch und lässt die Retorte erkalten, so erstarrt die im Bauch derselben befindliche Substanz nach einiger Zeit. Vor dem Erstarren kann man dieselbe leicht vermittelt einer Pipette von dem (wenn reichlich vorhanden) den Hals der Retorte ganz bekleidenden Perchloraethan trennen; nachher ist Zerschneiden der Retorte nothwendig.

Um jetzt die letzten Spuren Perchloraethan zu beseitigen, wiederholt man die gleiche Operation in einem passenden Gefässe, für kleinere Mengen am besten in einem grossen Reagenrohr. Den Gang des Versuchs controllirt man in einfachster Weise durch wiederholtes Einführen eines kalten Glasstabes, welcher sich schliesslich nicht mehr mit Sternchen von campherartigem Geruch überzieht, sondern beginnt, langsam oder gar nicht erstarrende Oeltropfen zu condensiren.

Das so erhaltene Produkt ist ein völlig farbloser, bei Zimmertemperatur langstrahlig krystallinisch, in flachen Gefässen in Zwillings-

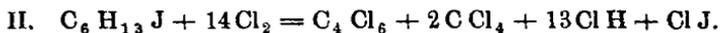
tafeln erstarrender Körper, der von geringen Mengen oeliger Verunreinigungen, wenn solche vorhanden, leicht durch Auspressen befreit werden kann. Bei sorgfältiger Arbeit ist derselbe ohne weiteres rein. Die Analyse gab auf die Formel  $C_4 Cl_6$  scharf stimmende Zahlen: Chlor gef. 81,55 pCt. und 81,69 pCt., Kohlenstoff gef. 18,35 pCt. und 18,29 pCt., während sich für  $C_4 Cl_6$  81,54 pCt. resp. 18,46 pCt. berechnen. (Ein Präparat aus Amylchlorid, Siedep.  $102^\circ$ , enthielt Chlor 81,44 pCt. und 81,63 pCt.; die Eigenschaften desselben waren genau diejenigen des Produktes aus Hexyljodid.) Ich nenne den Körper kurzweg Perchlormesol, da derselbe in seinen genetischen Beziehungen die Mitte zwischen Perchloraethan und Perchlorbenzol hält. In Wasser ist derselbe nicht löslich, aus Alkohol erhält man beim ruhigen Stehen der erkalteten übersättigten Lösung dünne, glänzende Prismen von oft beträchtlicher Länge; bei Beschleunigung der Krystallisation z. B. durch Einbringen eines Krystallfragments gesteht die Lösung plötzlich zu einem Brei von feinen Nadelchen. Der Schmelzpunkt des Perchlormesols liegt bei  $39^\circ$ . Bis zum Sieden erhitzt destillirt der Körper unter sehr unbedeutender Zersetzung, die sich durch ein langsames Entweichen von Chlor kundgibt, vollständig bei  $283\text{--}284^\circ$  (Therm. i. D. bis  $120^\circ$ ; Barom. 733 Mm. Perchlorbenzol siedet unter gleichen Bedingungen bei uncorrectirt  $310^\circ$ ). Das Perchlormesol ist weit weniger flüchtig als das Perchloraethan und verschwindet daher auch nicht beim längeren Liegen an der Luft. Sein Geruch ist ebenfalls sehr viel schwächer und erinnert nicht sowohl an Campher, als an Terpentinöl.

Bei sehr hoher Temperatur bildet sich daraus, wie bekanntlich aus allen niederen Chlorkohlenstoffen, Perchlorbenzol, durch eine vermuthlich ziemlich complexe Reaction. Gegen Dreifachchlorjod scheint der Körper kaum minder beständig zu sein, als Perchloräthan oder Perchlorbenzol. Spaltungsversuche wurden zwar mit der reinen Substanz noch nicht ausgeführt, jedoch liess sich Perchlormesol aus Reactionsröhren nach sehr anhaltendem Erhitzen auf  $300\text{--}320^\circ$  mit einer Menge von Chlorjod, welche zu seiner Spaltung eventuell völlig ausgereicht hätte, in ganz derselben Menge gewinnen, als wäre die Röhre nur auf  $240^\circ$  erhitzt worden. Dieser Beständigkeit des Perchlormesols entspricht denn auch seine grosse Entstehungstendenz.

Versuche, welche ich an einer Reihe von Fettkörpern ausgeführt habe und die gelegentlich resumirt werden sollen, haben gezeigt, dass das Auftreten des Perchlormesols bei Perchlorirungen unter geeigneten Bedingungen — und diese werden durch die Nothwendigkeit, für weitere Einwirkung des Chlors schliesslich die Temperatur zu steigern, namentlich bei kohlenstoffreicheren Molekülen von selbst herbeigeführt — ein fast ebenso allgemeines ist, als dasjenige von Perchloräthan

oder Perchlorbenzol<sup>1)</sup>. Dem gegenüber gewinnt denn auch die bis jetzt scheinbar isolirte Thatsache an Interesse, dass das Crotonylen, der Kohlenwasserstoff, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach dem Perchlormesol entspricht, neben pyrogenetischen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Aethylen, Acetylen und Benzol sich in dem Leuchtgas findet und durch die Condensation von Aethylen und Acetylen gebildet wird. Fasst man alles zusammen, so kann kein Zweifel daran sein, dass das Perchlormesol in der Condensationsreihe der Chlorkohlenstoffe eine ähnliche Rolle spielt, wie z. B. das Perchlormethan.

Die Zersetzung des Hexans resp. Hexyljodids, welche das Perchlormesol liefert, findet offenbar in einem, wenigstens in seinen letzten Phasen von der Perchlorbenzolbildung unabhängigen Prozesse statt, für den sich die folgende Endgleichung aufstellen lässt:



Die spaltende Einwirkung, welche das Chlor auf das Hexyljodid ausübt, bleibt aber bei diesem Vorgange noch nicht stehen. Es wurde oben hervorgehoben, dass als Spaltungsprodukt neben dem Perchlormesol oft auch Perchloräthan auftritt, dasselbe aber manchmal ganz fehlt, wo Perchlormesol vorhanden ist. Diese Thatsache zwingt zu der Annahme, dass die Entstehung des Perchloräthans aus Hexyljodid von derjenigen des Perchlormesols unabhängig ist, und veranlasst zu einer weiteren Zersetzungsgleichung für das Hexan, in welcher *a priori* nur noch die Mengenverhältnisse des Perchloräthans und Perchlormethans zweifelhaft bleiben:



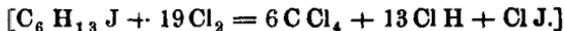
Dass der Vorgang wenigstens so verlaufen könne, zeigt die interessante Thatsache, dass Normalbutyljodür (welches ich nach Lieben und Rossi darstellte) mit überschüssigem Chlorjod auf 250° erhitzt, glatt in Perchloräthan zerfällt:



In wie weit die obigen Gleichungen, für die weitere Bestätigung wünschenswerth ist, für die Zersetzungen des Hexans die Reihe der Möglichkeiten erschöpfen, lässt sich noch nicht entscheiden. Von grossem Interesse ist schliesslich noch die Frage, ob eine Zersetzung

<sup>1)</sup> Da ich mir auch die Bromirung einiger sauerstoffhaltiger Fettkörper vorbehalten konnte, habe ich mit der Darstellung von Perbrommesol, die sicher auf vielfache Weise gelingen wird, bereits begonnen, nicht sowohl weil ich davon noch besondere theoretische Aufschlüsse erwarte, als um das gründliche Studium des Perchlormesols mit der wünschenswerthen Ruhe durchführen zu können. — Der nach Obigem nicht undenkbare Fall, ein kürzlich unter Aufsicht des Hrn. Merz entdeckte Bromkohlenstoff  $\text{C}_6 \text{Br}_8$ , sei ein durch bromreichere Substanzen noch stark verunreinigtes und dadurch in der Zusammensetzung wesentlich alterirtes Perbrommesol,  $\text{C}_4 \text{Br}_6$ , wird durch die grosse Bestimmtheit der betreffenden leider nur sehr kurzen Notiz von vornherein ganz ausgeschlossen.

des Hexans u. s. w. im Sinne einer eigentlichen Chlorverbrennung möglich sei oder nicht, also nach der folgenden Gleichung:



Es erscheint nach dem Mitgetheilten statthaft, die Resultate einer durchgreifenden Einwirkung des Chlors und ähnlicher Elemente auf Kohlenwasserstoffe, sowie auf Derivate derselben, in aller Kürze zu praecisiren. Im Allgemeinen verläuft diese Einwirkung in gleichem Sinne wie diejenige des Sauerstoffs, indem sie bestrebt ist, das dem Kohlenoxyd gleichwerthige Perchlormethan, die dem Wasser entsprechende Salzsäure zu bilden. Dieser spaltenden Tendenz des Chlors steht jedoch die grosse Bildungstendenz der Glieder der oben genannten Condensationsreihe im Wege, und so bleibt der Process, statt ganz bis zum Perchlormethan zu verlaufen, je nach den Versuchsbedingungen und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bei einem oder dem andern der letzteren stehen, in einer Weise, die wohl kaum besser veranschaulicht werden kann, als dies für das Hexan oben im Allgemeinen geschehen ist, im Detail aber noch ausgearbeitet zu werden verdient. — Für die überaus häufige Entstehung des Perchlorbenzols resp. Benzols, deren heutiger, nur eine Seite vertretender Ausdruck die aromatische Theorie ist, die aber einer sachlichen Erklärung bisher ermangelt, wird eine in ungezwungener Weise durch die Thatsache angebahnt, dass die genannten Körper vermöge ihrer Stabilität gewissermaassen auf der Scheide zwischen den beiden Reactionsrichtungen stehen, deren eine die Spaltung, deren andere die Condensation des Kohlenstoffkerns bewirkt.

Rasel, Univ.-Laboratorium.

#### 204. F. Wreden: Eine Bemerkung.

(Eingegangen am 23. April.)

In diesen Berichten schreibt Hr. Henninger (Corr. aus Paris X, 95), dass Hr. Raymann versucht habe aus dem Orthotolychlorid Salzsäure abzuspalten, oder aus dem Tolylendichlorid  $C_8 H_8 Cl_2$  Chlor, um die beiden Seitenketten zu vereinigen, bis jetzt sei er jedoch noch nicht zum gewünschten Resultat gelangt, veröffentliche aber seine Beobachtungen, um sich das fernere Studium des Gegenstandes zu sichern.

Von Hrn. Raymann ist übersehen worden, dass ich in einer Notiz über die Constitution des Naphtalins, welche schon vor einiger Zeit in diesen Berichten (IX, 592) veröffentlicht worden ist, von der möglichen