

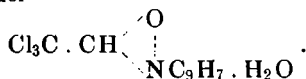
Grösse erlangen können. Man kann Benzol auch mit gutem Erfolge als Verdünnungsmittel anwenden.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper nicht mehr aus, sondern wird zersetzt. In Wasser löst er sich nicht; beim Erhitzen desselben aber schmilzt er unter gleichzeitiger Zersetzung. Sein Schmelzpunkt ist 66° . Mit Alkali zersetzt sich die Verbindung unter merklichem Chloroform- und Chinolingeruch. Beim Stehenlassen nimmt sie nach einiger Zeit ebenfalls Chinolingeruch an, scheint also eine Zersetzung zu erleiden. Sie wurde daher, ohne dass man sie unter der Luftpumpe trocknete, analysirt.

Die Analysen des aus Benzol frisch auskrystallisirten und mittelst Löschpapier getrockneten Körpers lieferten folgende Zahlen.

| | Gefunden | | | | Berechnet |
|----|----------|-------|-------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | III. | IV. | für $C_{11}H_{10}NO_2Cl_3$ |
| Cl | 37.24 | 36.20 | 36.12 | — | 36.16 pCt. |
| C | — | — | — | 44.77 | 44.82 » |
| H | — | — | — | 3.37 | 3.39 » |

Die vorliegende Substanz lässt sich also als eine Verbindung von je einem Molekül Chinolin, Chloral und Wasser auffassen: $C_9H_7N \cdot CCl_3COH \cdot H_2O$ oder



Das aus der alkoholischen Lösung gefällte Platinsalz, welches ein hellgelbes Pulver lieferte und beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in die schönen langen Nadeln des Chinolinplatinchlorids umwandelte, ergab einen Platingehalt von

| I. | II. | III. |
|-------|------|-----------|
| 34.87 | 34.5 | 35.1 pCt. |

Die Berechnung für $(C_9H_7N \cdot COH \cdot CCl_3 \cdot H_2O)_2 \cdot 3PtCl_4$ verlangt $Pt = 36.50$ pCt., die Differenz erklärt sich aber durch die leichte Zersetzung dieses Platinsalzes in das des Chinolins und aus dem Umstande, dass schon die alkoholische Lösung des Chlorids, wie oben erwähnt, Chinolin abspaltet.

178. A. Weber und C. Söllscher: Ueber Reaktionsverhältnisse aromatischer Chorkohlenstoffe.

(Eingegangen am 7. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie mehrfache Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium im Anschluss an Perchlorirungsversuche gemacht wurden, beweisen, verhalten sich die aromatischen Chlorkohlenstoffe, insbesondere auch das perchlorirte Benzol und Diphenyl weingeistiger Lauge gegenüber keineswegs so indifferent als dies gewöhnlich angenommen wird. So giebt

Perchlorbenzol bei mehrstündigem Erhitzen mit weingeistiger Natronlauge auf 180—200° nahezu alles Chlor ab. Perchlordiphenyl liefert unter ähnlichen Umständen Produkte, welche in Alkalien leicht löslich sind und durch Säuren als weisse, käsige Flocken ausgefällt werden.

Es hatte Interesse, diese Abkömmlinge der aromatischen Perchlorkohlenstoffe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen und wir theilen vorläufig einige mit dem Perchlordiphenyl erhaltene Resultate mit.

Das Perchlordiphenyl stellt man zweckmässig so dar, dass man Diphenyl in einer tubulirten Retorte im Oelbade unter Durchleiten von Chlorgas zunächst allein, später zusammen mit Perchlorantimon erhitzt, jeweilen so lange als noch eine merkliche Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Der Retorteninhalt, welcher eine bräunliche krystallinische Masse bildet, wird durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und später mit Weinsäure von allem Antimon befreit und schliesslich sehr scharf getrocknet.

Von diesem Präparat haben wir je 12—15 g mit circa 20 g Antimonpentachlorid im geschlossenen Rohr während 2—3 Stunden auf 200—220° erhitzt. Die Röhren enthalten bedeutenden Druck. Bei weiterem Erhitzen auf 280—300° werden in der Regel nur noch geringe Mengen von Chlorwasserstoff gebildet. Die Reaktionsmasse besteht nun aus einer braunen Flüssigkeit und schönen wohlausgebildeten, oft mehr als 2 cm langen derben Tafeln bis Prismen. Lässt man die Flüssigkeit von den Krystallen abtropfen und behandelt diese mit concentrirter Salzsäure, später noch mit Weinsäure, so erhält man reines Perchlordiphenyl.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass durch hohes Erhitzen des Diphenyls beim Chloriren in der Retorte schmierige Produkte gebildet werden, welche später sehr störend auf die Krystallisation der Reaktionsmasse im Rohr einwirken.

Je 4 g Perchlordiphenyl wurden mit ebenso viel Natriumhydrat und circa 20 ccm Alkohol unter Verschluss während 4—6 Stunden auf 140—160° erhitzt. Druck fand sich nach dem Erkalten nicht vor. Das Reaktionsprodukt haben wir mit Wasser behandelt, wobei ein grösserer Theil, oft mehr als die Hälfte, ungelöst blieb und sich als unzersetztes Perchlordiphenyl erwies. Die stark alkalische Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen weissen bis grauweissen Niederschlag, der sich zuweilen zu harzigen Klumpen zusammenballte. Der Niederschlag ist in Alkoholäther leicht, in Benzol weniger leicht löslich, kann aber namentlich aus der letzteren Flüssigkeit gut krystallisirt erhalten werden, doch waren die Krystalle nicht alle derselben Art, auch der Schmelzpunkt der zerriebenen Masse nicht einheitlich, so dass wohl mehr als ein Körper vorlag. Wie sich nun zeigte, war ein Theil unseres Präparates in kaltem verdünntem Ammoniak löslich,

ein anderer Theil blieb zurück. Auch von den unlöslichen Theilen wurden mitunter beim Kochen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit grössere Mengen gelöst, die beim Erkalten in weissen silberglänzenden Blättchen auskrystallisirten. Dieser Körper schmilzt bedeutend höher wie das leichter lösliche Produkt, ist aber noch nicht weiter untersucht worden.

Die aus der Lösung in verdünntem Ammoniak durch Säuren ausgefällte Substanz wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, wobei wir schliesslich wohlausgebildete, dicke, beinahe quadratische Tafeln erhielten, die zwischen 233.5 und 234.5^o schmolzen.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte Werthe, die auf ein Perchlordiphenol $C_{12}Cl_8(OH)_2$ stimmen.

| | Berechnet | Gefunden | |
|-----------------|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| Kohlenstoff . . | 31.17 | 31.41 | 31.15 pCt. |
| Wasserstoff . . | 0.43 | 0.47 | 0.52 » |
| Chlor | 61.47 | 61.39 | 61.38 » |

Unser Perchlordiphenol wird von Ammoniak und den Alkalien ungemein leicht aufgenommen, auch sind die bezüglichen Verbindungen für sich selbst sehr leicht löslich, weshalb es nicht gelang sie rein zu erhalten. Hohe Löslichkeit zeigen gleichfalls die Calcium- und die Baryumverbindung.

Der Wasserstoff des Perchlordiphenols lässt sich leicht sowohl durch Alkohol-, sowie durch Säureradiale ersetzen.

Dimethyläther des Perchlordiphenols, $C_{12}Cl_8(OCH_3)_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Perchlordiphenol mit Methylalkohol, Methyljodid und der berechneten Menge Aetzkali mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein Theil des gebildeten Aethers krystallinisch aus, während ein anderer Theil beim Erkalten in langen feinen Nadeln anschiesst. Die Krystalle wurden, um allfällig gebildeten Monomethyläther zu beseitigen, mit verdünnter Natronlauge behandelt, doch entstand im alkalischen Auszug auf Zusatz von Säure nur ein unbedeutender Niederschlag, und war also der grösste Theil des Perchlordiphenols in den gewünschten Aether übergegangen. Die in Alkalien nicht lösliche Substanz haben wir aus Alkohol umkrystallisirt, wobei lange weisse Nadeln erhalten wurden, welche bei 226^o schmolzen.

Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel $C_{12}Cl_8(OCH_3)_2$.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff . . . | 34.29 | 34.39 pCt. |
| Wasserstoff . . . | 1.22 | 1.22 » |

Diacetylester des Perchlordiphenols, $C_{12}Cl_8(O C_2H_3 O)_2$.

Dieser Ester entsteht leicht beim mehrstündigem Kochen unter Rückfluss von Perchlordiphenol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Versetzt man dann die Reaktionsmasse mit Wasser, so scheidet sich ein weisser, in verdünnten Alkalien unlöslicher Körper aus, der aus heissem Alkohol in spiessigen Krystallen anschiesst, welche bei $193-194^{\circ}$ schmelzen.

Die Analyse ergab folgende mit der Formel $C_{12}Cl_8(O C_2H_3 O)_2$ genügend übereinstimmende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff . . . | 35.16 | 35.29 pCt. |
| Wasserstoff . . . | 1.09 | 1.32 » |

Die Zurückführung des Perchlordiphenols in Perchlordiphenyl erscheint, wenigstens so weit fünffach Chlorphosphor in Betracht kommt, nur sehr schwer stattzufinden. Auch nach mehrstündigem Erhitzen des Diphenols mit viel überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 230° und darüber war so gut wie noch kein Perchlordiphenyl entstanden.

Wir beabsichtigen die Reaktionsverhältnisse einiger aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere diejenigen des Perchlorbenzols und Perchlordiphenyls einlässlicher Weise zu studiren. Das betreffende Studium wird allerdings viel Zeit in Anspruch nehmen, weil bei jenen Metamorphosen fast immer mehrere Körper neben einander entstehen dürften, deren Trennung in Folge verwandter Eigenschaften voraussichtlich manche Schwierigkeit haben wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Merz.

179. K. Hock: Ueber Verbindungen des Chinolins mit Phenolen.

(Eingegangen am 10. April.)

Die werthvollen therapeutischen Eigenschaften des Chinolins veranlassten mich zu versuchen, dasselbe mit den durch hohe antiseptische Wirkungen ausgezeichneten Phenolen in Verbindung zu bringen, und dadurch vielleicht zur medizinischen Verwendung noch geeignetere Produkte zu erlangen. Die Versuche führten zu einigen leicht krystallisirbaren Körpern, über deren Darstellung und Verhalten ich mir einige kurze Mittheilungen zu machen erlaube.

Phenol und Chinolin in entsprechenden Mengenverhältnissen zusammengebracht liefern unter nicht unbedeutender Temperaturerhöhung eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich jedoch eine bestimmte Verbindung nicht abscheiden lässt. Viel günstiger gestalten sich die