

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	69.25	69.11 pCt.
H	6.94	6.80 »
N	7.31	7.32 »

Trägt man Acetophenonacetylessigsäureäthyläther in siedendes, alkoholisches Kali ein, kocht kurze Zeit und giesst dann die Masse in Wasser, so fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Säure in gelblichen Flocken, welche aus verdünntem Alkohol in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° krystallirt. Nach der Analyse besitzt die neue Säure die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:



	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$
C	71.06	71.28 pCt.
H	5.07	4.95 »

Mit der Fortführung dieser Arbeit, sowie mit dem Studium der Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumacetessigester bin ich beschäftigt.

Berlin. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

509. V. Merz und W. Weith: I. Ueber die erschöpfende Chlorirung einiger aromatischer Substanzen.

(Eingegangen am 22. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden aromatische Substanzen, welche allerdings keinen oder doch nur wenig Sauerstoff enthalten dürfen, in energischer Weise chlorirt, so entsteht, nach früheren Angaben, fast immer und als das Hauptprodukt Perchlorbenzol.

Eine Abweichung bot das Diphenyl. Hr. Ruoff¹⁾ fand nämlich dass dieser Körper unter den oben erwähnten Verhältnissen nicht in Perchlorbenzol, sondern in das nicht weiter veränderliche Perchlordiphenyl übergeht. Das Phenanthren dagegen, obschon, so viel zu übersehen, eine Diphenylverbindung, lieferte auffallender Weise kein Perchlordiphenyl, sondern ausschliesslich Perchlorbenzol — und hat später Hr. Zetter²⁾ ermittelt, dass sich ein Octochlorphenanthren noch darstellen lässt, dass aber eine weitere Chlorirung zur Zerreiſung seines Kohlenstoffskeletts führt, wobei in der Hauptsache Perchlorbenzol entsteht.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1491.

²⁾ Diese Berichte XI, 169.

Andererseits liessen noch nicht näher mitgetheilte Perchlorirungen einiger Diphenylderivate, wenigstens bei etlichen Versuchen, Perchlordiphenyl erhalten. Das Phenanthren schien hiernach eine Ausnahme zu bilden oder eventuell gar nicht diesen Verbindungen anzugehören. Doch haben spätere Untersuchungen, mit zum Theil abweichenden Resultaten, das Irrthümliche der eben angeführten Muthmassung gezeigt. Wie kaum anders anzunehmen ist, müssen in einigen Fällen entweder geringe Verunreinigungen des Untersuchungsmaterials oder geringe Abweichungen beim Perchloriren das Versuchsergebniss in erheblicher Weise beeinflusst haben.

Als sicher feststand, dass auch zweifellose Derivate des Diphenyls unter Umständen gar kein Perchloridiphenyl liefern, verschwand hiermit der eigentliche Hauptzweck der Untersuchung, das war, die gewöhnlichen Benzolderivate und eigentlichen Diphenylverbindungen in leichter Weise einfach durch erschöpfende Chlorirung zu unterscheiden, aber einige der gemachten Beobachtungen möchten doch der Mittheilung werth sein.

Die in Folgendem besprochenen, auf unsern Wunsch ausgeführten Versuche datiren durchweg um mehrere Jahre zurück; sie betreffen übrigens keineswegs nur allein Diphenylverbindungen, lassen zwar manche Erweiterung und Ergänzung wünschen, zu deren Vornahme aber kaum noch eine Gelegenheit sich finden dürfte, wesshalb sie nicht länger zurückgehalten werden sollen.

Zunächst einige Worte über das Verfahren bei den Perchlorirungen.

Als Chlorquelle diente das fünffache Chlorantimon. Der zu untersuchende Körper wurde für gewöhnlich mit sehr viel überschüssiger Antimonverbindung versetzt, hierauf, eventuell nach stattgehabter Reaction, im geschlossenen Glasrohr allmählich höher, schliesslich auf 360° und dann so lange erhitzt, bis gar kein Chlorwasserstoff mehr auftrat. Wirkte das Perchlorantimon zu heftig auf die organische Substanz ein, so wurde diese zunächst mit Chlorgas behandelt und dann erst mit dem Chlorantimon vermischt.

Am Schluss einer Perchlorirung ist übrigens das zersetzte Pentachlorantimon stets vorsichtshalber durch zugeführtes Chlor regenerirt und hierauf das Erhitzen auf hohe Temperatur erneuert und unterhalten worden, bis alle Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte.

Phenanthrenchinon.

Angewendet reines, aus käuflichem Phenanthrenchinon, unter intermediärer Bereitung der Verbindung mit Natriumhydrosulfit, dargestelltes Präparat. Schmelzpunkt 199° , wie normal.

Die Perchlorirung des Phenanthrenchinons ist wiederholt ausgeführt worden.

Wir lassen im Wesentlichen die Resultate des Hrn. Wójcik folgen.

Phenanthrenchinon und Pentachlorantimon reagiren nicht in der Kälte. Als unter Verschluss erhitzt wurde, trat Reaktion ein; sie war gegen 150—160° besonders heftig. Das Versuchsrohr enthielt nach dem Erhitzen bis auf 360° und bis zum Aufhören jeder Reaktion, ausser einer dunkelgelben Flüssigkeit, wohl ausgebildete Prismen bis Tafeln. Alles zersetzte Perchlorantimon wurde durch Chlorgas regenerirt, hierauf die Mischung neuerdings mehrstündig auf 360° erhitzt. Doch zeigte sich kaum noch Druck und war der Röhreninhalt nicht anders als vordem beschaffen.

Wie unter solchen Verhältnissen immer, wurde das Reaktionsprodukt durch anhaltendes Erwärmen mit concentrirter Salzsäure, hierauf mit Weinsäurelösung von allem Metall befreit, dann völlig ausgewaschen und schliesslich getrocknet.

Dasselbe bestand aus einer Mischung oben erwähnter Krystalle mit einem weissen, scheinbar amorphen Pulver.

Die Mischung wurde mit etwas Ligroïn ausgekocht und gewaschen, wobei aber nur wenig sich löste, dann der Rückstand aus viel warmem Benzol umkrystallisirt. Hierbei ergaben sich krystallinische Körner, welche bei 280° noch nicht schmolzen.

Ihre Analyse bestätigte, dass Perchlordiphenyl, $C_{12}Cl_{10}$, entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.72	28.85 pCt.
Chlor	70.96	71.15 »

Der eingeengte Ligroïnauszug lieferte beim Erkalten weisse, lange Nadeln, die leicht sublimirten, bei 223—224° in Fluss geriethen und auch nach den übrigen Eigenschaften nur Perchlorbenzol sein konnten.

Ausbeute an Perchlordiphenyl sehr bedeutend, diejenige an Perchlorbenzol nur gering. Beispielsweise wurden auf 2.5 g Phenanthrenchinon erzielt 5.5 g Perchlordiphenyl, also mehr wie 90 pCt. der theoretischen Menge, und blos 0.1 g Perchlorbenzol.

Wie Hr. Wójcik erhielten auch die HHrn. Moe und L. Mayer aus dem Phenanthrenchinon in grosser Menge Perchlordiphenyl, aber kein Perchlorbenzol.

Das Perchlordiphenyl entstand übrigens bei sämmtlichen Versuchen so reichlich aus dem Phenanthrenchinon, dass man es in Ermangelung von Diphenyl wird mit Vortheil aus jenem Körper darstellen können.

Ohne Zweifel muss überraschen, dass das Phenanthrenchinon bei seiner Perchlorirung in jedem Falle so gut wie nur Perchlordiphenyl und dagegen das nahestehende Phenanthren, abgesehen von Chlorkohlenstoffen der Fettreihe, ausschliesslich Perchlorbenzol liefert.

Diphensäure.

Ganz ähnlich wie das Phenanthrenchinon wird nach Versuchen des Hrn. Wójcik durch überschüssiges Perchlorantimon (zwanzigfaches Gewicht) auch die Diphensäure zersetzt.

In der Kälte fand keine Reaktion statt, aber schon um 160° wurde sie beinahe vollständig. Doch ist höher bis auf 360° erhitzt und überhaupt nicht anders verfahren worden als mit dem Phenanthrenchinon.

Das Versuchsrohr enthielt zuletzt, umgeben von öligem Perchlorantimon, farblose, derbe Krystalle von überwiegend tafelförmigem Habitus und daneben einige feine Nadelchen.

Die Reaktionsmasse wurde in bekannter Weise vom Antimon befreit. Sie bestand auch jetzt noch aus derben Krystallen und einigen weissen Nadeln, zu welchen etwas faserige, wollige Substanz hinzukam. Das Aussehen liess auf eine Mischung von Perchlordiphenyl und Perchlorbenzol schliessen.

Auch konnte durch Behandeln der Masse mit warmem Ligroin leicht Perchlorbenzol ausgezogen, hierauf durch Umkrystallisiren und Sublimation rein erhalten werden. Lange, feine Nadeln mit dem Schmelzpunkt zu 224°, deren Kohlenstoffgehalt auf C_8Cl_6 stimmte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25.45	25.26 pCt.

Die derben, wenig löslichen Krystalle schmolzen noch nicht bei 280° und waren offenbar Perchlordiphenyl, was auch die Analyse bestätigte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.77	28.85 pCt.
Chlor	70.58	71.15 »

Ein zweiter, genau gleich ausgeführter Perchlorirungsversuch ergab wiederum Perchlordiphenyl und Perchlorbenzol; doch waren diesmal im Einschmelzrohr keine Nadeln zu bemerken. Alles Perchlorbenzol kam offenbar gelöst vor im Pentachlorantimon.

Die Perchlorbenzolmenge war übrigens nicht unerklecklich grösser als bei dem Phenanthrenchinon.

Diphenylenglycolsäure.

Obige Säure und Chlorgas reagiren nach Versuchen des Hrn. Moe noch nicht bei 100°. Durch Pentachlorantimon erfolgte nur Grün-

färbung, aber gegen 110–130° entstand reichlich Chlorwasserstoff, auch schlug die Farbe ins Blaue um.

Das Versuchsrohr enthielt nach durchgeführter Chlorirung eine schwarzbraune Masse mit eingebetteten Krystalltäfelchen. Bei dem üblichen Verfahren wurden krystallinische Körner erhalten, welche, nach allen Eigenschalten und auch dem Kohlenstoffgehalt, Perchlordiphenyl waren.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.80	28.85 pCt.

Spätere Versuche (Wójcik) mit stark überschüssigem Pentachlorantimon (1 Theil Diphenylenglycolsäure und 35 Theile Chlorantimon) verliefen zunächst wie oben angegeben. Doch enthielt das Versuchsrohr schliesslich ausser vieler dunkler Flüssigkeit nur wenige Nadeln. Das gewöhnliche weitere Verfahren lieferte unter diesen Verhältnissen reichlich Perchlorbenzol und nur wenig Perchlordiphenyl.

Diphenylenessigsäure.

Angewandt reine Säure vom Schmelzpunkt 221°.

Die Perchlorirung hat Hr. L. Mayer ausgeführt.

Diphenylenessigsäure und Pentachlorantimon, wechselwirken schon in der Kälte unter mässiger Chlorwasserstoffentwicklung. Gleichzeitig erfolgt Grünfärbung. Sehr heftig ist die Reaktion gegen 120°. Massenhafte Bildung von Chlorwasserstoff. Erst oberhalb 200° mischte sich dem Chlorwasserstoff auch Kohlendioxyd ein, wie die reichliche Fällung in Barytwasser zeigte.

Das Versuchsrohr enthielt, als nach langem Erhitzen auf 360° kein Gas mehr auftrat, eine grünliche Flüssigkeit und zahlreiche kleine, körnige Krystalle. Antimon wie üblich entfernt. Der organische Rückstand wurde mit etwas Sand vermischt, dann im Glasrohr, unter Ausschluss der Luft durch Kohlendioxyd, erhitzt. Dicht an der erhitzten Stelle flog dunkles Oel an, das bald zu einer glasigen Masse erstarrte. Sie löste sich in Benzol erheblich leichter auf als Perchlordiphenyl. Die Lösung hinterliess körnige Bildungen, aber auch einige Nadeln.

Um, wenn möglich, einen einheitlichen Körper zu erhalten, wurde obige Mischung mit überschüssigem Perchlorantimon an die fünfzig Stunden möglichst hoch erhitzt — aber ohne den gehofften Erfolg. Ersichtlich fand eine Reaktion nicht statt. Der Röhreninhalt wurde wie nach der ersten Chlorirung verarbeitet. Dabei ergaben sich kleine, leichte, hellgelbe, in Benzol noch immer reichlich lösliche, überdies von Nadelchen nicht ganz freie Körner. Genügende Trennung der verschiedenen Krystalle ist nicht gelungen.

Die Analyse des Präparats lieferte folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{12}Cl_{10}$	$C_{13}Cl_{10}$
Kohlenstoff	29.17	28.85	30.53 pCt.
Chlor	70.49	71.15	69.47 »

Wie nicht zu verkennen, war das wohl sicher intermediär entstandene Fluoren, bezw. Chlorfluoren, trotz der langen Operationsdauer bei hoher Temperatur, doch nur unvollständig zersetzt worden.

Aehnliche Resultate hat übrigens mit dem Fluoren selbst auch Hr. Moe erhalten. Die energische Chlorirung ergab schliesslich eine gleichfalls körnig krystallisirende Substanz, welche in den Löslichkeitsverhältnissen allerdings eher an das Perchlordiphenyl erinnerte, aber im Chlorgehalt nahezu auf Perchlorfluoren stimmte.

Chlor gefunden 69.30, berechnet s. o.

Benzidin.

Versuche des Hrn. Wójeik.

Das Benzidin wurde mit seinem vierzigfachen Gewicht an Perchlorantimon zersetzt.

Dunkelfärbung, aber keine Chlorwasserstoffentwicklung. Beim Erwärmen Reaktion, besonders heftig gegen 160° . Wie auch sonst, wurde auf 360° und bis zum Aufhören aller Reaktion erhitzt. Gesamtdauer des Erhitzens circa 110 Stunden. Röhreninhalt: dunkle Masse, ohne sicher wahrnehmbare krystallinische Theile.

Das vom Chlorantimon befreite Reaktionsprodukt — ein gelbes, fast wie Schwefelcadmium aussehendes Pulver — war nicht frei von Stickstoff, wurde daher mit überschüssigem Perchlorantimon zum zweiten Male, und, als jetzt noch Stickstoff sich nachweisen liess, zum dritten Male hoch und anhaltend erhitzt.

Das Versuchsrohr enthielt nunmehr, obschon in blos geringer Menge, ein nur wenig bewegliches, schwarzes Oel und darüber stehend ein leichter bewegliches, dunkelbraunes Liquidum, welches sich unschwer abgiessen liess. Erstere Flüssigkeit gab bei der üblichen Verarbeitung eine grünlichgelbe, ziemlich dichte Substanz, letztere dagegen ein hellgelbes, amorphes Pulver. Stickstoff war nicht mehr nachzuweisen.

Die Präparate wurden, jedes für sich, mit Sand vermischt, dann im Glasrohr unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhitzt, wobei übereinstimmend nahe an der erhitzten Stelle eine compacte, amorphe, gelbe Substanz und breite, fast weisse Nadeln, weiter weg lange, feine Nadelchen sich absetzten. Letztere waren nach Schmelzpunkt und sammtlichen Eigenschaften zweifellos Perchlorbenzol. Die compacte Substanz begann oberhalb 200° zu sintern, war jedoch auch bei 280° noch nicht vollständig geschmolzen. Ihre Verarbeitung bot Schwierig-

keiten. Dagegen wurden beim Umkrystallisiren der wenig flüchtigen Krystalle kleine, farblose Täfelchen erhalten, welche bei 280° noch nicht in Fluss geriethen und auch nach dem Chlorgehalt offenbar Perchlordiphenyl waren.

Kohlenstoff gefunden 70.77 pCt., berechnet s. a. a. O.

Noch sei erwähnt, dass der leichter flüssige Theil des Röhreninhalts völlig überwiegend Perchlorbenzol, dagegen der zähflüssige Theil eher mehr Perchlordiphenyl lieferte. Im Ganzen war weit mehr Perchlorbenzol als Perchlordiphenyl entstanden.

Carbazol.

Das Carbazol ist schon von Hrn. Knecht¹⁾ einer energischen Chlorirung unterworfen worden. Diese ergab, neben kohligter Substanz, Perchlorbenzol.

Hr. Wójcik hat zum Theil ähnliche Resultate erhalten.

Durchaus reines Carbazol (Schmelzpunkt 239°) wurde mit sehr stark überschüssigem Perchlorantimon (vierzigfaches Gewicht) vermischt. Dunkelfärbung, doch keine erhebliche Reaction. Die Mischung wurde nach und nach höher, bis 360° erhitzt, hierauf das zersetzte Perchlorantimon regenerirt und nun nochmals hoch erhitzt. Aehnlich wie bei der Perchlorirung des Benzidins enthielt das Versuchsrohr schliesslich auch hier eine wenig bewegliche, schwarze, untere und eine mehr bewegliche, auch hellere, obere Flüssigkeit. Eigentlich verkohlte Substanz kam nicht vor. Aus den verschiedenen Flüssigkeiten hinterblieben, nach Wegschaffung des Perchlorantimons, pulverige Rückstände. Sie wurden, wie beim Benzidin beschrieben, sublimirt. Der Rückstand des helleren Oels lieferte ohne Weiteres weisse Perchlorbenzoldadeln (Schmelzpunkt 223°), derjenige des dunkleren Oels überdies einen röthlichen, compacten Absatz — allerdings nicht jedesmal und immer in nur sehr geringer Menge. Der Absatz ging durch viel kochendes Ligoïn in Lösung, wurde beim Erkalten als Pulver bis körnige Bildung ausgeschieden, aber nach wiederholter Aufnahme in Ligoïn kleintafelförmig krystallisirt erhalten. Die Kryställchen waren stickstofffrei und, allen Eigenschaften zufolge, offenbar Perchlordiphenyl. Ausbeute jedoch unbedeutend und zur Analyse nicht genügend.

Auffallender Weise ergab früher eine von Herrn Zetter ausgeführte Perchlorirung des Carbazols nur Perchlordiphenyl.

Das angewandte Carbazol schmolz bei 235° und war hiernach nicht völlig rein. Perchlorantimon wirkte darauf schon in der Kälte lebhaft ein. Das Versuchsrohr enthielt nach durchgeführter Perchlorirung eine dunkle, krystallinische Masse, bei deren Verarbeitung,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 30.

unter Beseitigung des Chlorantimons, Sublimation u. s. w. kein Perchlorbenzol, sondern ausschliesslich Perchlordiphenyl erhalten wurde.

Gefunden 71.34 pCt. Chlor, berechnet 71.15 pCt.

Das Carbazol wird, soweit mehrfache Erfahrungen zeigen, für gewöhnlich zersetzt, unter vollständig überwiegender Bildung von Perchlorbenzol, aber unter andern, noch nicht genau ermittelten Umständen kann ausschliesslich Perchlordiphenyl entstehen.

Triphenylmethan und Diphenylenphenylmethan.

Auf beide Kohlenwasserstoffe wirkt das Pentachlorantimon, nach Versuchen des Hrn. Mayer, schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein und färbt sich die Triphenylmethan enthaltende Mischung purpurroth, die andere Mischung eher purpurviolett. Besonders heftig und zwar beiderorts war die Reaktion um 150—200°, auch sprang dann die Farbe der Reaktionsprodukte in's Grüne um. Die Versuchsröhren enthielten, nach durchgeführter Chlorirung, in gleicher Weise, ausser einer ziemlich hellen, öligen Flüssigkeit, viele lange, weisse Nadeln.

Als die verschiedenen Reaktionsmassen mit Wasser erwärmt wurden, gingen geringe Mengen eines farblosen, leicht flüchtigen Oels über, welches, zusammen mit Anilin und alkoholischer Lauge, sehr ausgesprochen die Pseudocyanürreaktion lieferte und wohl sicher Perchlormethan war.

Ausser diesem Chlorkohlenstoff konnte wie im einen so im andern Fall nur Perchlorbenzol nachgewiesen werden.

Das Diphenylenphenylmethan verhält sich also bei energischer Chlorirung ganz analog wie das Phenanthren.

Um vieles besser als das Triphenylmethan und Diphenylenphenylmethan widersteht einer energischen Chlorirung das besonders dem ersteren nahe stehende

Rosanilin.

Das Rosanilin wurde als Salzsäureverbindung mit überschüssigem Perchlorantimon vermischt. Reaktion in der Kälte gering, schon beim gelinden Erwärmen äusserst stürmisch. Schliesslich wurde bis 350° und bis zum Aufhören aller Gasentwicklung erhitzt. Das Versuchsröhr enthielt, ausser öliger Flüssigkeit, eine schwarzbraune Masse, welche von etlichen hellen Nadeln durchsetzt war. Wie eine besondere Probe zeigte (Carbylaminreaktion), war Perchlormethan entstanden. Die vom Chlorantimon befreite Reaktionsmasse wurde einem Sublimationsversuche unterworfen, wobei weisse, lange Nadeln anfliegen, welche den Schmelzpunkt 222° und sonst alle charakteristischen Eigenschaften des Perchlorbenzols hatten. Ausbeute nur gering. Die grosse Hauptmenge des gechlorten Körpers blieb zurück als eine wenig

erquickliche, stickstoffhaltige Masse, aus der durch Lösungsmittel kein krystallinischer Körper zu erhalten war. Uebrigens hatte irgend welche Verkohlung, wie schon die nahezu vollständige Löslichkeit im Benzol bewies, nicht stattgefunden.

Das Chlorirungsprodukt wurde unter solchen Umständen mit einer frischen Partie Perchlorantimon nochmals anhaltend und hoch erhitzt; wiederum entstand etwas Perchlormethan und Perchlorbenzol, doch die Hauptmasse blieb stickstoffhaltig. Auch durch mitangewandtes Chloraluminium liess sich das Ergebniss nicht ändern bezw. der Stickstoff nicht vollständig verdrängen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass Spaltungsversuche am Violanilin (aus Nitrobenzol und Salzsäure-Anilin mit etwas Eisen), obschon überschüssiges Perchlorantimon zu dem Chloraluminium genommen, auch hoch und anhaltend erhitzt worden war, nicht zum Ziel führten. Wohl entstand etwas Perchlorbenzol, aber die Hauptmasse enthielt noch immer Stickstoff.

Dibenzyl.

Versuche des Hrn. Moe.

Dibenzyl und Perchlorantimon sind wegen lebhafter Reaction nur langsam und bei niedriger Temperatur zu vermischen.

Perchlorirung wie üblich durchgeführt.

Das Versuchsrohr enthielt, ausser öligem Chlorantimon, lange, dünne, weisse Nadeln. Beim Erhitzen der Masse mit Wasser ging eine weisse, krystallinische, kampherartig riechende Substanz rasch über. Hiernach, sowie gemäss dem Schmelzpunkt von 182° , war Perchloräthan entstanden.

Im Rückstand fand sich Perchlorbenzol. Nadelig sublimirende Verbindung; Schmelzpunkt 223° und auf Perchlorbenzol stimmender Chlorgehalt.

Gefunden 74.81, berechnet 74.74 pCt. Chlor.

Das Dibenzyl war also, wie erwartet, zersetzt worden in Perchlorbenzol und Perchloräthan.

Anders verhält sich, ebenfalls nach einem Versuche des Herrn Moe, das isomere (aus festem Bromtoluol mit Natrium dargestellte)

Ditolyl.

Wegen sonst zu heftiger Reaction muss das Ditolyl langsam zu stark gekühltem Pentachlorantimon gefügt werden. Auch so erfolgte reichliche Chlorwasserstoffentwicklung, gleichzeitig Blaufärbung, welche über Nacht einem Purpurviolett wich. Hierauf wurde erhitzt. Um 110° sprang die Färbung in's Grüne um; schon unter 200° war die Perchlorirung so gut wie vollendet. Doch ist die Temperatur schliesslich, der Sicherheit halber, bis über 300° erhöht worden.

Im Versuchsrohr fand sich eine schmutziggrüne, breiartige Masse. Nadeln waren nicht zu erkennen.

Die Masse enthielt vermuthlich Perchlormethan, und in der That bewies die beim üblichen Verfahren leicht erhältliche intensive Pseudocyanürreaktion dessen Gegenwart.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde, nach Beseitigung des Antimons, unter Luftausschluss im Glasrohre erhitzt. Unweit der erhitzten Stelle trat ein gelbes Oel auf, das bald zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrte. Diese löste sich in heissem Benzol und schoss daraus beim Erkalten an in feinen, nahezu weissen Krystallkörnchen. Sie schmolzen noch nicht bei 280° und bestätigte auch eine Kohlenstoffbestimmung, dass Perchlordiphenyl entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.74	28.85 pCt.

Das Ditolyl zerfällt also durch energische Chlorirung in Perchlormethan und Perchlordiphenyl.

Pyren.

Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich bekanntlich als ein Diphenyl auffassen, in dessen Molekül an die Stelle von vier Atomen Wasserstoff zwei Gruppen C_2H_2 getreten sind: $C_{12}H_6(C_2H_2)_2$.

Unter solchen Umständen erschien als möglich, dass bei einer energischen Chlorirung des Pyrens unter anderm auch Perchlordiphenyl entstehen würde.

Die betreffenden Versuche sind namentlich von Hrn. Wójcik, einige auch von Hrn. L. Mayer ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial diente ein käufliches, übrigens schon nahezu reines Pyren. Dasselbe wurde, behufs weiterer Reinigung, mehrfach aus Ligoïn umkrystallisirt und bildete dann schöne, grosse, indessen noch etwas gelbliche Tafeln, welche bei 147 — 148° schmolzen.

Pyren und Pentachlorantimon reagiren auch bei niedriger Temperatur so heftig, dass leicht Verkohlung eintritt. Daher ist der Kohlenwasserstoff auf dem Boden eines geräumigen Kolbens ausgebreitet und mit Chlorgas behandelt worden — zunächst in der Kälte, später unter Erwärmen, schliesslich auf 250° . Derart ging die Chlorirung ruhig vor sich. Das Produkt der Reaktion — eine schmutzig grüne, amorphe Masse — wurde gepulvert, scharf getrocknet, dann mit dem 25fachen Gewicht Perchlorantimon 10 Stunden auf 130 — 140° erhitzt. In den Versuchsrohren fanden sich unter anderem kleine, ungleichseitige, viereckige Täfelchen, sowie einige wenige feine Nadelchen, welche aber beim Entweichen des Chlorwasserstoffs wieder verschwanden. Als die Temperatur über 140° erhöht wurde, trat nur

noch geringer Druck auf; übrigens ist schliesslich auf 360° und so lange erhitzt worden, bis jede Reaktion aufgehört hatte.

Die Röhren enthielten nun, abgesehen von öligem Flüssigkeit, tafelförmige Kryställchen; Nadelchen wie früher waren nicht zu erblicken.

Bemerkenswerth ist die Farbenwandlung, welche das ölige Liquidum, also in der Hauptsache eine Lösung von organischer Substanz in Perchlorantimon, während der Chlorirung durchmacht. Das Perchlorantimon färbte sich schon in der Kälte carminroth, dann beim Erhitzen nach einander rothviolett, violett, blauviolett und endlich tiefblau. Auffallender Weise sprang die dunkelblaue Farbe beim Oeffnen der Röhre ins Dunkelgrüne um.

Beiläufig wurde eine Probe des flüssigen Röhreninhalts mit Wasser erhitzt — und gingen auch einige Oeltröpfchen über, welche sich bei der Pseudocyanürprobe als Perchlormethan erwiesen.

Das von den Antimonverbindungen befreite Reaktionsprodukt bildete eine zusammengebackene Masse mit krystallinischem Bruch. Um hinsichtlich der vollständigen Chlorirung sicher zu sein, ist diese Masse abermals mit Perchlorantimon eingeschmolzen, auf 360° und darüber erhitzt worden, ohne dass jedoch ein Druck sich zeigte.

Die Versuchsröhren enthielten wenig feste Substanz, fast nur eine schmutzigrüne Flüssigkeit, also eine Lösung in Perchlorantimon. Das Antimon wurde beseitigt und dabei ein scheinbar amorpher, gelbbrauner Körper erhalten, welcher sich in siedendem Benzol ziemlich reichlich löste. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten schwach gelblich gefärbte, schmale Blätter. Sie wurden schliesslich in kochendem Ligroin gelöst, schossen aber daraus nicht wieder als solche, sondern in Form von weissen, viereckigen Täfelchen an. Schmelzpunkt oberhalb 300° gelegen.

Bei einem andern Versuch wurde das Pyren wie früher chlorirt, beziehungsweise mit Perchlorantimon bis 360° erhitzt, dann aber die organische Chlorverbindung nicht isolirt, sondern nur das Perchlorantimon regenerirt und das Erhitzen auf hohe Temperatur wiederholt.

Die so erhaltene Reaktionsmasse ist wie beim ersten Versuch verarbeitet worden; sie lieferte auch den gleichen Körper.

Die Analyse dieser Präparate führte zur Formel: $C_{14}Cl_{10}$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	31.79	32.29	32.12 pCt.
Chlor	67.68	67.46	67.88 »

Anlässlich einiger weiterer Versuche zeigte sich, dass der Verbindung $C_{14}Cl_{10}$ ein anderer Chlorkohlenstoff vorangeht.

Dieser neue Körper, offenbar das Produkt einer weniger energischen Chlorirung, scheint besonders dann erhalten zu werden, wenn

man Pyren und überschüssiges Perchlorantimon zwar bis zum Aufhören jeder Reaktion auf 360° erhitzt, aber nun die Antimonverbindung nicht regenerirt, beziehungsweise das Erhitzen nicht wiederholt. Wird alles Antimon entfernt und das rückständige zusammengebackene Chlorirungsprodukt mit Benzol ausgekocht, so bleiben ungleichseitige viereckige Täfelchen von bräunlicher Farbe ungelöst, während aus der concentrirten Benzollösung beim Erkalten schmale, gleichfalls etwas bräunlich gefärbte Blättchen anschliessen. Diese Blättchen wurden beim Abwaschen mit Benzol nahezu weiss; sie krystallisirten aus heissem Ligroin in viereckigen, beinahe farblosen Täfelchen, welche alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der Verbindung $C_{14}Cl_{10}$ besaßen.

Der von Benzol nicht aufgenommene Körper löste sich reichlich in siedendem Nitrobenzol. Aus dieser Lösung krystallisirten beim langsamen Erkalten gelbliche, etwas in die Länge gezogene Blättchen bis Flitter, während beim raschen Erkalten auffallender Weise viereckige, relativ grosse Täfelchen anschossen. Hartnäckig den Krystallen anhängende Nitrobenzolsuren wurden durch Auskochen mit Alkohol und Waschen mit Aether entfernt.

Die Analyse der Täfelchen führte zur Formel $C_{15}Cl_{10}$ (Détails der Analyse später).

Ausnahmsweise wurde bei einer Chlorirung des Pyrens, übrigens scheinbar unter Verhältnissen wie beim letzten Versuche, eine Masse erhalten, welche (wie nach Beseitigung des Chlorantimons leicht zu erkennen) aus braunen, ungleichseitigen Täfelchen und ziemlich vielen blauschwarzen Krystallflittern bestand. Die verschiedenen Krystalle liessen sich weder durch Lösungsmittel noch auch durch Auslesen genügend trennen; dagegen konnten die Krystallflitter durch Pentachlorantimon beseitigt, d. h. umgewandelt werden.

Beim mehrstündigen Erhitzen der Mischung auf 220° erfuhren sie so gut wie keine Veränderung, auch gegen 280° nahm ihre Menge nur langsam ab, aber nach sechstündigem Erhitzen auf 360° waren sie vollständig verschwunden und schienen jetzt nur noch gleichartige Krystalle vorzuliegen. Diese Krystalle sind übrigens mit frischem Pentachlorid neue 10 Stunden auf 340 — 360° erhitzt worden. Kein Druck. Das wie sonst gehaltene weitere Verfahren lieferte eine zusammengebackene, hellgelbe Krystallmasse, die sich in kochendem Benzol nur theilweise löste. Aus der eingengten Benzollösung schossen schmale, weisse Blättchen an, welche nach der charakteristischen Krystallisation aus Ligroin und den andern Eigenschaften der Chlorkohlenstoff $C_{14}Cl_{10}$ sein mussten, was die Analyse bestätigte.

Kohlenstoff gef.: 31.74 pCt., Chlor 67.58 pCt. ber. s. a. a. O.

Die vom kochenden Benzol zurückgelassene und zwar gelbliche, blättrig krystallinische Substanz löste sich in kochendem Nitrobenzol;

sie krystallisirte daraus, je nach Umständen, in Blättchen oder Täfelchen. Offenbar war der gleiche, nur wenig lösliche Körper, wie schon bei frühern Versuchen entstanden.

Die Untersuchung der verschiedenen Präparate spricht für die Formel $C_{15}Cl_{10}$.

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	33.61	33.25	33.44	33.64 pCt.
Chlor	66.25	—	—	66.36 »

Auffallender Weise wurde der Chlorkohlenstoff $C_{15}Cl_{10}$, nach seiner Krystallisation aus Nitrobenzol, auch von kochendem Benzol ziemlich reichlich gelöst, aber noch immer nur sehr wenig von Weingeist und Aether. Zusammensetzung unverändert. Schmelzpunkt oberhalb 300° . Bei Luftausschluss konnte dieser Chlorkohlenstoff fast ohne kohligen Rückstand verflüchtigt werden.

Die hier mitgetheilten Versuche zeigen, dass bei der Perchlorirung des Pyrens ausser Perchlormethan noch andere zwei Chlorkohlenstoffe, die Verbindungen: $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$, entstehen. Dagegen war Perchlordiphenyl oder Perchlorbenzol nicht aufzufinden.

Chrysen.

Versuche des Hrn. Ruoff.

Die Spaltung des Chrysens durch Chlor erfolgt relativ leicht.

Das Chrysen wurde im Oelbade zunächst für sich, später in Gegenwart von Pentachlorantimon, jeweilen unter langsamer Temperaturerhöhung, mit Chlorgas behandelt. In beiden Fällen entwich reichlich Chlorwasserstoff. Die grün gewordene Reaktionsmasse ist sammt überschüssigem Perchlorantimon schliesslich auf 350° und bis zum Aufhören aller Reaktion erhitzt worden. Im Versuchsrohr fanden sich feine Nadeln vom Habitus des Perchlorbenzols.

Als das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgekocht wurde, destillirten rasch und reichlich Perchlormethan (Carbylaminprobe) und Perchloräthan (Campfergeruch; Schmp. 180°).

Der Rückstand lieferte bei der üblichen Verarbeitung viel Perchlorbenzol. Schmp. 224° ; Sdp. 309° . (Barometerstand 722 mm, Thermometer bis 130° im Dampf).

Hiernach wird das Chrysen bei energischer Chlorirung zersetzt, unter Bildung von Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol.

Diphenyl.

Versuche des Hrn. Wójcik.

Im Hinblick auf die Erfahrungen bei der Perchlorirung von Abkömmlingen des Diphenyls hatte es Interesse zu ermitteln, ob nicht unter geeigneten Umständen das Diphenyl selbst würde Perchlorbenzol liefern können.

Diphenyl wurde mit dem vierzigfachen Gewicht Perchlorantimon vermischt und, nach stattgefundener Reaktion, ohne Weiteres auf 360° erhitzt, dann der massenhaft gebildete Chlorwasserstoff entweichen gelassen, das zersetzte Perchlorid regenerirt und das hochgradige Erhitzen wiederholt.

Im Versuchsrohr fand sich eine feste, dunkle, scheinbar amorphe Masse und ein dunkelgrünes Oel. Das von allem Antimon befreite Reaktionsprodukt, eine röthlichgraue, lockere Substanz, war selbst aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht oder doch kaum zu krystallisiren. Daher ist es mit etwas Sand vermischt, in ein Glasrohr gebracht und unter Durchleiten von Kohlendioxyd destillirt worden. Dicht an der erhitzten Stelle sammelte sich, ausser etlichen breitnadeligen Bildungen, eine hellbraune, harzartig aussehende Masse an; erheblich weiter weg erschienen ganz wenige feine Nadelchen. Die relativ leicht flüchtigen Nadelchen schmolzen bei 221° und waren wohl Perchlorbenzol, wogegen bei Verarbeitung des schwer flüchtigen Destillats nur Perchlordiphenyl erhalten wurde.

Bei einer andern Perchlorirung, abermals mit der vierzigfachen Menge Perchlorantimon, wurde nach einander auf 140°, 200°, 250° und endlich auf 360° erhitzt, jeweilen bis zum Aufhören allen Drucks. Dieser war von 250° an nur sehr gering. Hierauf ist die Reaktionsmasse mit Chlor behandelt und das Erhitzen wiederholt worden. Druck so gut wie Null. Beschaffenheit der Reaktionsmasse ungefähr wie beim ersten Versuch. Die Verarbeitung derselben, unter Destillation im Glasrohr, ergab Perchlordiphenyl, auch Perchlorbenzol, aber kaum so viel als für eine Schmelzpunktsbestimmung (Schmp. 223°) ausreichte.

Als Diphenyl zuerst im Chlorstrom bis 200°, hierauf zusammen mit überschüssigem Perchlorantimon zuletzt auf 360° erhitzt wurde, fanden sich im Versuchsrohr, ausser gelblichem Oel, so gut wie farblose, grosse Tafeln bis Prismen. Die Krystalle waren Perchlordiphenyl, das Oel enthielt Perchlorbenzol, jedoch nur Spuren. (Chlorantimon entfernt; Rückstand mit Petroläther behandelt. Dieser hinterliess eine Substanz, aus der beim Erwärmen etliche Nadelchen sublimirten (Schmp. 223°).

Die Perchlorirung des Diphenyls ergab also, wie auch verfahren wurde, nur äusserst wenig Perchlorbenzol — scheinbar relativ am meisten beim raschen Erhitzen mit überschüssigem Perchlorantimon unmittelbar auf hohe Temperatur. Doch war der Betrag gleichfalls hier ungemein klein.

Auch kommt bei so minimalen Mengen die Frage in Betracht, ob sie eigentlich normal entstanden sind oder aber vielleicht eine anderweitige Reaktion, etwa durch nicht ganz auszuschliessende Feuchtigkeit, mitgespielt hat.

Ueberraschen muss bei der Darstellung des Perchlordiphenyls, in wie hohem Grade die physikalische Beschaffenheit des rohen Reaktionsprodukts, je nach der Art und Weise zu chloriren, eine ganz andere werden kann.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Aluminium und Magnesium (nach Versuchen des Hrn. Ruoff) selbst auf kochendes Perchlordiphenyl nicht zersetzend einwirken. Dagegen bewirkte Natrium, in Gegenwart von Benzol, zwar bei 200⁰ noch keine, aber bei 250—300⁰ eine durchgreifende unter Kochsalz- und Kohlebildung verlaufende Reaktion.

Von Interesse war zu ermitteln, ob das

Triphenylbenzol

sich, ähnlich wie das Diphenyl, in den entsprechenden Chlorkohlenstoff verwandeln lasse oder aber nicht.

Die bezüglichen Versuche sind von Hrn. Moe, einige auch von Hrn. Wójcik ausgeführt worden und stimmen ihre Resultate vollkommen überein.

Benutzt wurde ein käufliches Triphenylbenzol, welches bei 166⁰ statt 169—170⁰ schmolz und hiernach wohl ziemlich rein war. Doch ergaben die Perchlorirungsversuche als nothwendig, nur völlig reine Substanz anzuwenden. Derartige Substanz liess sich durch Umkrystallisiren des käuflichen Präparates aus Benzol leicht erhalten.

Das nach und nach zu kalt gehaltenem Perchlorantimon gefügte Triphenylbenzol reagirte mit diesem unter Braunfärbung der Mischung und nur mässiger Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Chlorirung wurde durch allmälige Temperatursteigerung, schliesslich auf 360⁰, möglichst vollständig gemacht, hierauf das Chlorantimon, nach üblichem Verfahren entfernt, durch neue Perchlorverbindung ersetzt und das Erhitzen wiederholt.

Andere Versuche haben indessen gezeigt, dass man von einer förmlichen Erneuerung des Perchlorantimons absehen kann. Die Reaktionsmasse wird im Versuchsrohr mit überschüssigem, trockenem Chlorgas behandelt und dann wieder auf hohe Temperatur erhitzt.

Wie das Verfahren nun auch war, schliesslich enthielten die Versuchsrohren stets eine dunkle feste Masse, daneben braunes Oel, und wurde, nach Beseitigung des Chlorantimons, eine pulverige, hellbraune Substanz erhalten. Diese Substanz konnte, am besten wenn sie mit etwas Sand vermengt war, durch Destillation in einem Glasrohr, und zwar im Kohlendioxyd- oder Chlorstrom, gereinigt werden. Dicht an der erhitzten Stelle sammelte sich ein dickes, gelbes Oel, welches rasch erstarrte. Doch wiederholt war kaum zu verhindern, dass nicht eine braunschwarze, schmierige Substanz sich von der erhitzten Masse aus bis zum Destillate verbreitete und dieses verunreinigte.

Um Vieles sicherer erhält man ein brauchbares Destillat, wenn das rohe oder eventuell schon einmal verflüchtigte Perchlorprodukt in eine Kugelhöhle gebracht und hier, natürlich unter Luftausschluss, in der leicht gefundenen passenden Weise erhitzt wird. Die Röhre selbst soll auf der Seite für das Destillat und zwar am Uebergang in die Kugel auf schwach deren Höhe hinauf, dann aber niederwärts gebogen sein. Auch kommt es darauf an, in nicht zu grossen Kugeln zu operiren, damit der nur sehr schwer sich erhebende Dampf des gechlorten Körpers leicht abziehen kann und Kohlebildung, soweit überhaupt möglich, unterbleibt.

Das Destillat bestand aus einer wenig gefärbten, kompakten Masse und unmittelbar dabei fanden sich weisse, nadelige Bildungen. Dasselbe löste sich nur wenig in Alkohol, Aether und Benzol, aber reichlich in siedendem Nitrobenzol, aus dem beim Erkalten noch schwach gelbliche Nadeln anschossen, welche beim Kochen mit etwas Alkohol, dann Waschen mit Alkohol und Aether nahezu farblos wurden. Doch hängt den Krystallen sehr hartnäckig etwas Nitrobenzol an, von dem sie sich jedoch durch Umschmelzen befreien liessen.

Ihre Analyse ergab auf ein Perchlortriphenylbenzol, $C_{24}Cl_{18}$, stimmende Werthe.

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	30.38	30.85	31.29	31.07 pCt.
Chlor	69.30	68.81	—	68.93 »

Der wichtigsten Eigenschaften des Perchlortriphenylbenzols ist schon in Vorhergehendem gedacht worden.

Durch concentrirte Salpetersäure wurde der Chlorkohlenstoff auch bei 300.—350° nur schwierig angegriffen. Dagegen erfuhr er bei dieser Temperatur durch metallisches Natrium, in Gegenwart von Benzol, eine durchgreifende Zersetzung, bei der Kochsalz und Kohle entstanden. Der Chlorgehalt des perchlorirten Triphenylbenzols kann auf Grund dieses Verhaltens ermittelt werden. Doch erwies sich als vortheilhaft, beziehungsweise als weniger umständlich, das Chlor nach dem Verfahren von E. Kopp¹⁾ zu bestimmen.

Im Anhang zum Perchlortriphenylbenzol sei noch einiger, allerdings nicht zum völligen Abschluss gelangter Versuche über das perchlorirte

Diphenylbenzol

gedacht.

Das Diphenylbenzol ist, nach den Angaben von Abeljanz²⁾, durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Benzol dargestellt worden.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 769.

²⁾ Diese Berichte IX, 11.

Bei der Perchlorirung wurde im Ganzen verfahren wie bei derjenigen des Triphenylbenzols, aber zum Reaktionsgemisch auch Chloraluminium gesetzt.

Nach durchgeführter Chlorirung und Beseitigung der Chlormetalle hinterblieb ein hellbraunes Pulver, welches, im Glasrohr bei Luftausschluss erhitzt, ein dicköliges, bald krystallinisch erstarrendes Destillat lieferte.

Aehnlich wie das Perchlortriphenylbenzol war obige Substanz sehr schwer flüchtig, nur wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas löslicher in Benzol, aber leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Sie schied sich daraus in schwach gelblichen Krystallkörnchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol, dann Abwaschen mit Aether und endlich Umschmelzen gereinigt wurden.

Der Kohlenstoffgehalt der Verbindung entsprach demjenigen eines Perchlordiphenylbenzols.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	30.37	30.39 pCt.

Das Chlor, nach Carius zu bestimmen, ist misslungen — und scheint das perchlorirte Diphenylbenzol der rauchenden Salpetersäure noch mehr zu widerstehen als sogar das Perchlortriphenylbenzol.

Substanzmangel verhinderte die Anwendung einer anderen analytischen Methode.

Zum Schluss noch Versuche, über die Einwirkung von Chlor auf ein Paar aromatische Nitrile, zunächst auf das

Benzonitril.

Versuche des Hrn. Moe und des Hrn. L. Mayer.

Benzonitril und Perchlorantimon vereinigen sich unter Erwärmung zu einem gelben krystallinischen Körper, ohne dass indessen Chlorwasserstoff auftritt. Auch bei 100—120° erfolgte keine Reaktion, aber sie war sehr lebhaft gegen 150—160° und entwich beim Oeffnen des Versuchsrohrs in Strömen Chlorwasserstoff. Allmählich wurde höher bis 360° erhitzt, hierauf das zersetzte Perchlorantimon regenerirt, das Erhitzen auf hohe Temperatur wiederholt und so lange unterhalten, als noch eine Spur von Chlorwasserstoff auftrat.

Das Versuchsrohr enthielt alsdann, ausser Chlorantimon, in grosser Menge farblose, zu Büscheln gestellte Nadeln.

Wie sonst immer, wurde das Antimon beseitigt und der krystallinische Rückstand sublimirt. Die Sublimation, welche sehr leicht vor sich gieng, lieferte feine, weisse Nadeln, die zu farrenkrautähnlichen Bildungen vereinigt waren; sie schmolzen durchaus constant und enthielten, wie die Berlinerblauprobe zeigte, reichlich Stickstoff.

Ihre Analyse bewies, dass das Perchlorbenzonitril (Perchlorcyanbenzol), $C_6Cl_5 \cdot CN$, erhalten worden war:

		Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	30.12	30.45	—	30.49 pCt.
Chlor	64.17	64.63	64.25	64.43 »
Stickstoff	5.54	—	—	5.08 »

Das Perchlorbenzonitril löst sich nur wenig in kaltem Weingeist und Aether, dagegen reichlich in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus in zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln. Durch Schwefelkohlenstoff und namentlich Chloroform wird es leicht gelöst. Der Schmelzpunkt wurde mehrmals bei $207-208^{\circ}$ gefunden, aber völlig reine Substanz schmilzt doch etwas höher, bei 210° .

Wiederholte Versuche, um aus dem Perchlorbenzonitril Perchlorbenzoësäure darzustellen, sind erfolglos geblieben. Concentrirte Salzsäure wirkte auf das Nitril bei 160° noch gar nicht ein. Auch eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig erwies sich sogar bei lange anhaltendem Erhitzen (20 Stunden) auf 200° und darüber als wirkungslos. Beim Erkalten entstanden lange, farblose Nadeln (Schmp. 210°), welche noch reichlich Stickstoff enthielten — und konnte zudem in der sauren Flüssigkeit kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Rückfliessend kochende amyalkoholische Kalilauge wirkte auf das Perchlorbenzonitril nur langsam ein unter Ammoniakentwicklung. Rascher verlief die Reaction mit weingeistiger Natronlauge gegen 200° . Bei einem Versuch war 28 Stunden erhitzt worden. Das Reaktionsprodukt roch stark nach Ammoniak. Durch überschüssiges Wasser erfolgte eine nahezu vollständige Lösung, welche beim Uebersäuern (Salpetersäure) kaum getrübt wurde, aber durch Silbernitrat entstand eine sehr starke, käsige Fällung. Der Niederschlag war Chlorsilber.

Bei einem ähnlichen, jedoch quantitativen Versuch wurden 64.04 pCt. Chlor gefunden, während das Perchlorbenzonitril im Ganzen 64.42 pCt. enthält. Also war die Zersetzung nahezu vollständig geworden ¹⁾.

¹⁾ Reaktionsverhältnisse verwandter Art zeigt (Versuche des Hrn. Wójcik) auch das Perchlorbenzol. Dasselbe kam beim anhaltenden Erhitzen mit stark überschüssiger weingeistiger Natronlauge um den grössten Theil seines Chlors; andererseits entstand ein in Wasser leicht löslicher Körper. Abgespaltenes Chlor 71.14, 71.85 pCt., theoretische Menge 74.74 pCt.

Auch auf Perchlordiphenyl wirkte weingeistige Lauge zersetzend ein, wobei Chlormetall und eine offenbar phenolartige Substanz sich bildete, welche aus der alkalischen Lösung beim Uebersäuern in weissen käsigen Flocken niederfiel.

Nähere Mittheilungen über hier in Betracht kommende Reaktionsverhältnisse sind von den HHrn. Söllscher und Weber gemacht worden.

Versuche, um das Perchlorbenzotrill durch Pentachlorantimon bei sehr hoher Temperatur in Perchlorbenzol und ein Chlorcyan zu zersetzen, sind misslungen; eine Reaktion war nicht herbeizuführen.

Naphtonitrile.

α -Naphtonitrill und Pentachlorantimon (Versuche des Herrn L. Mayer) reagiren nicht in der Kälte, aber sehr lebhaft bei 120° und wurde die Reaktion wie üblich zu Ende geführt.

Das weitere Verfahren, unter Wegschaffung des Antimons, lieferte einen dunklen, anscheinend nicht krystallinischen Rückstand, aber dieser hinterliess nach dem Ausziehen mit kaltem Nitrobenzol, dann Waschen mit warmem Alkohol eine braune pulverig-krystallinische Substanz, welche sich zwischen zwei Uhrgläsern, obschon nur schwierig, sublimiren liess. Das aus fächerförmig gruppirten, lichtgelben Nadeln bestehende Sublimat war in den meisten Solventien nur wenig löslich, konnte jedoch aus viel kochendem Eisessig umkrystallisirt werden und zwar entstanden wieder Nadeln. Schmp. 218°.

Die Krystalle enthielten noch Stickstoff. Ihre Analyse stimmte ziemlich annähernd auf die Formel eines sechsfach gechlorten Naphtonitrills, aber der endgültige Entscheid verlangt doch weitere Untersuchung.

Das Chlorderivat des α -Naphtonitrills wurde bei 200° nicht von concentrirter Salzsäure, wohl aber von alkoholischer Lauge angegriffen, wobei Ammoniak und viel Chlormetall entstanden.

β -Naphtonitrill und Perchlorantimon (Versuche des Herrn Wojcik) wechselwirken schon in der Kälte, unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff.

Das Versuchsrohr enthielt, nach durchgeführter Chlorirung, viele lange Nadeln, zudem eine compacte dunkle Masse sowie Oel. Antimon wie üblich entfernt. Durch wiederholtes Sublimiren des krystallinischen Rückstandes, dann Umkrystallisiren aus Eisessig wurden farblose, schliesslich stickstofffreie Nadeln erhalten, welche ganz den Habitus des Perchlorbenzols und auch seinen Schmelzpunkt, 223—224°, zeigten.

Ihre Analyse bestätigte, dass Perchlorbenzol entstanden war.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25.50	25.26 pCt.
Chlor	73.99	74.74 »

Nicht unerwähnt bleibe, dass die völlige Reinigung des Perchlorbenzols in ein paar Fällen grosse Schwierigkeiten machte, weil ihm eine noch stickstoffhaltige Substanz hartnäckig anhing.

Zusammenfassung.

Während das Diphenyl bei erschöpfender Chlorirung kaum mehr als Spuren an Perchlorbenzol liefert und so gut wie glatt in Perchlordiphenyl übergeht, bildet sich letztere Verbindung bei der Chlorirung verschiedener Abkömmlinge des Diphenyls in sehr unterschiedlichen Mengen — völlig überwiegend, in mittleren, in geringen Beträgen, bis gar nicht.

Uebrigens scheint das Endergebniss der Reaktion, wenigstens bei einigen Perchlorirungen, durch die Art ihrer Ausführung oder durch geringe Einmischungen ganz bedeutende Abänderungen erfahren zu können.

Wie bekannt, entsteht bei der Perchlorirung des Phenanthrens kein Perchlordiphenyl, sondern, abgesehen von Chlorkohlenstoffen der Fettreihe, Perchlorbenzol.

Das Phenanthrenchinon dagegen liefert nahezu ausschliesslich Perchlordiphenyl und also nur ganz wenig Perchlorbenzol.

Reichlicher, obschon im Ganzen spärlich und neben stark überwiegendem Perchlordiphenyl, wird das Perchlorbenzol aus der Diphenylsäure erhalten.

Die Perchlorirung der Diphenylenglycolsäure brachte in ein paar Fällen viel Perchlordiphenyl, aber andere bzw. spätere Versuche lieferten nur wenig von dieser Verbindung und dagegen in grosser Menge Perchlorbenzol.

Aehnliche Verschiedenheiten wurden auch für das Carbazol beobachtet. Jedenfalls tritt aber hier, nach Massgabe mehrerer Versuche, das Perchlorbenzol in der Regel durchaus überwiegend, das Perchlordiphenyl völlig untergeordnet auf.

Benzidin ergab grosse Mengen des ersten, nur sehr kleine Mengen des zweiten Chlorkohlenstoffes.

Aus dem *p*-Ditolyl wurde Perchlordiphenyl erhalten.

Das Dibenzyl lieferte von aromatischen Chlorkohlenstoffen nur Perchlorbenzol, nicht anders das Triphenylmethan und sogar das Diphenylenphenylmethan.

Diphenylenessigsäure und Fluoren konnten durch noch so energische Chlorirung nicht durchgreifend zersetzt werden. In der Hauptsache scheint Perchlorfluoren entstanden zu sein.

Auch misslang die Spaltung des Rosanilins und Violanilins. Ihre Perchlorirung ergab eine noch stickstoffreiche, dunkle, unerquickliche Masse und nur sehr wenig Perchlorbenzol.

Das Chrysen zerfiel durch energische Chlorirung unter Bildung von Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloraethan. Dagegen erwies sich das Pyren als sehr widerstandsfähig; Perchlorbenzol und

Perchlordiphenyl traten nicht auf, sondern zwei neue krystallisirende Chlorkohlenstoffe, die Verbindungen $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$.

Diphenylbenzol und Triphenylbenzol wurden durch erschöpfende Chlorirung in die normalen Perchlorabkömmlinge $C_{18}Cl_{14}$ und $C_{24}Cl_{18}$ verwandelt.

Der erste Chlorkohlenstoff krystallisirt in Körnern, der zweite in Nadeln; beide zeichnen sich aus durch geringe Löslichkeit, hohe Schmelz- und Siedepunkte.

Aus Benzonitril wurde durch noch so energische Chlorirung kein Perchlorbenzol, sondern Perchlorbenzonitril erhalten. β -Naphthonitril lieferte Perchlorbenzol.

Das Perchlorbenzonitril steht in den physikalischen Eigenschaften dem Perchlorbenzol nahe, wird durch concentrirte Salzsäure auch bei 200° nicht angegriffen, dagegen durch weingeistige Lauge unter Auftreten von Ammoniak und Chlormetall zersetzt.

Gleichfalls gerathen c. p. durch weingeistige Lauge in Zersetzung das Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl.

Aus mitgetheilten Erfahrungen folgt, dass verschiedene Diphenylverbindungen, wenn sie energisch chlorirt werden, kein Perchlordiphenyl oder doch so gut wie keines, wohl aber Perchlorbenzol liefern.

Die erschöpfende Chlorirung der unmittelbaren Derivate des Benzols ergiebt, wenigstens soweit bisherige Erfahrung zeigt, nie Perchlordiphenyl.

Wäre bei einer Perchlorirung kein Perchlordiphenyl erhalten worden, so ist, nach Obigem, der Beweis für die Abwesenheit einer Diphenylsubstanz noch keineswegs erbracht, während dagegen bei Erlangung von Perchlordiphenyl als statthaft erscheint, auch auf die Präexistenz eines Diphenylkörpers zu schliessen.

Die erschöpfende Chlorirung aromatischer Substanzen wird also, wenigstens in manchen Fällen, ein Mittel sein, um über Constitutionsverhältnisse Aufschluss zu erhalten.

Universität Zürich, 1883.
