

### 507. R. Schüpphaus: Ueber die Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

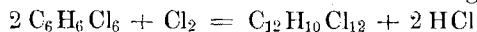
Im Februar dieses Jahres erschien in den Comptes rendus 98, 436 eine Abhandlung des Herrn Meunier: Sur un composé nouveau prenant naissance dans la préparation de l'hexachlorure de benzine. Eine Veröffentlichung meiner vor zwei Jahren über denselben Gegenstand gemachten Beobachtungen hatte ich auf Wunsch des Herrn Professor Hübner verschoben, bis ich sie zu vervollständigen in der Lage war, woran mich damals neu in Angriff genommene Untersuchungen hinderten. Ich war gerade im Begriff, den Gegenstand wieder aufzunehmen, als Herr Meunier seine Arbeit veröffentlichte. Jedoch erschien eine Beschreibung der krystallographischen und optischen Eigenschaften der von mir dargestellten mit denen des Herrn Meunier identischen Krystalle in den »Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen«<sup>1)</sup> des Herrn Dr. Hermann Söfving, dem ich sie zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt hatte. Ich glaube, dass eine Veröffentlichung meines allerdings lückenhaften Materials durch die des Herrn Meunier nicht überflüssig gemacht ist. An einer früheren Mittheilung wurde ich durch weite Reisen behindert.

Gelegentlich der Darstellung eines Präparates von Hexachlorbenzol aus Theerbenzol entdeckte Prof. Hübner unter den Krystallabscheidungen — als Lösungsmittel war Benzol benutzt — neben grossen Tafeln des Hexachlorbenzols kleine, anscheinend reguläre Oktaëder in diese Tafeln eingebettet. Er gab mir den interessanten Fall zur Untersuchung. Durch Auslesen mit Hülfe von Loupe und Pincette isolirte ich einen Theil der grösseren Exemplare und krystallisirte sie aus Benzol um. Ich erhielt nun grössere Oktaëder. Bei 290° C. im Diphenylaminbade waren sie noch nicht geschmolzen, hatten auch nicht die geringste Veränderung erlitten, während die Tafeln bei 157° C. schmolzen und alle Eigenschaften des Hexachlorbenzols zeigten. Zur Isolirung der zum Auslesen zu winzigen Kryställchen verfuhr ich folgendermaassen: Da die Oktaëder sich als ziemlich schwer löslich in Alkohol erwiesen, so krystallisirte ich die fein zerriebene Masse zweimal aus siedendem Alkohol und dann aus Benzol um. Die Oktaëder hatten sich nun deutlich erkennbar ausgeschieden und konnten mit Leichtigkeit, besonders da sie den Farbstoff der Lösung an sich gezogen hatten und in ihrer hellbraunen Farbe gegen die weissen Tafeln stark abstachen, ausgelesen werden.

<sup>1)</sup> Göttingen 1883, Inaugural-Dissertation.

Druck mit dem Finger genügte, um sie aus ihrer Umhüllung zu befreien. Ihre braune Farbe ging bei wiederholtem Umkrystallisiren verloren.

Damals erschienen die ersten Mittheilungen von V. Meyer über den Unterschied zwischen Benzol aus Benzoësäure und dem aus Theer. Um dem Einwurf zu begegnen, dass meine neue Verbindung möglicherweise ihre Entstehung einer Verunreinigung des zu ihrer Darstellung benutzten Benzols verdanke, unterwarf ich ausgefrorenes Benzol des Handels einem von Lunge in der Chemikerzeitung empfohlenen Reinigungsverfahren durch Ausschütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Das Produkt wurde sorgfältigst, fraktionirt und abermals in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Das so gereinigte Benzol brachte ich in einen geräumigen, mit einem schräg ansteigenden Kühler verbundenen Kolben und leitete mehrere Tage lang trockenes Chlor ein. An den Kühler schlossen sich durch eine lange, weite Glasröhre ein Condensationskolben und an diesen eine Ableitungsröhre für das Chlor. Während des Einleitens von Chlor wurde der Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Wiederum erhielt ich die Oktaëder und zwar machte ich die Beobachtung, dass dieselben fast ausschliesslich in der in dem Kühler und den angrenzenden Theilen condensirten Krystallmasse anzufinden waren. Dieser Umstand, sowie das Resultat meiner Analysen brachten mich auf die Vermuthung, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:



verlaufen sei, eine Meinung, in der mich der hohe Schmelzpunkt der Substanz nur bestärkte. Ich fasste die Verbindung als ein dem Hexachlorbenzol analoges addirtes Diphenyl auf; auch ist sie in der erwähnten Abhandlung des Hrn. Dr. Söffing als Diphenyldodekachlorid aufgeführt. Ueber die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Substanzen neben einander entstehen, ist es ein Leichtes Kenntniss zu gewinnen, nachdem Hr. Meunier uns mit seiner schönen Trennungsmethode — 25—30-stündiges Erhitzen mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung auf dem Wasserbade — beschenkt hat. Ich gewann den Eindruck, als ob die neue Verbindung gar nicht in so sehr untergeordneter Weise entstehe. Nur der Kleinheit der Krystalle ist es zuzuschreiben, dass sie früheren Forschern entgehen konnten. Durch meine Untersuchungen ist gleichzeitig der Beweis geliefert, dass die neue Verbindung wirklich in diesem Process entsteht, während einigermaßen skeptische Gemüther nach der Meunier'schen Veröffentlichung den Grund ihrer Bildungsweise in der Destillation finden konnten, der Genannter das Reaktionsprodukt unterwirft. Auch hat Hr. Meunier bei der Darstellung stärkere Erwärmung angewandt.

Die in vorbeschriebener Weise gewonnene Verbindung stellt aus Benzol krystallisirt diamantglänzende, meist farblose Krystalle dar,

von eigenthümlichem, Kampher nicht unähnlichem Geruche. Sie sind ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol löslich. Ihr Habitus erinnert an den der Alaunkrystalle. Hr. Dr. Söffing macht die folgenden Angaben:

Krystallsystem: Regulär.

An Formen wurde beobachtet:

0 (111),  $\infty O\infty$  (001).

Die Ausbildungsweise der Krystalle ist eine doppelte, dieselben erscheinen tafelförmig entweder nach einem Flächenpaar des Oktaëders oder des Würfels. Im ersteren Falle erscheint das Oktaëder entweder selbständig, oder zu ihm gesellt sich untergeordnet der Würfel. Die selbständigen Oktaëder sind äusserst verzerrt; die einzelnen Flächen erscheinen von sechs statt von drei Kanten begrenzt. Alle sind weingelb gefärbt und glänzen sehr stark, sind aber trotzdem zur Messung untauglich, da die Zahl der Reflexe auf den einzelnen Flächen eine sehr grosse ist. Diejenigen Krystalle, welche neben dem Oktaëder untergeordnet den Würfel zeigen, sind sämmtlich farblos und zeigen einen concentrisch-schalenförmigen Aufbau, der sich auf der vorwaltenden Oktaëderfläche als Sechstheilung zu erkennen giebt. — Die tafelförmig nach einem Flächenpaar des Würfels gebildeten Krystalle zeigen neben den Würfelflächen untergeordnet die des Oktaëders; sie geben zur genauen Messung wohlgeeignete Bilder.«

Ihre Analogie mit Alaun erstreckt sich auch auf ihr optisches Verhalten. Sie sind, entgegen den Angaben des Hrn. Meunier, dass sie isophan seien, in ausgezeichneter Weise doppelbrechend. Im Verfolg seiner Beobachtungen sagt Hr. Dr. Söffing: »Der Einfluss der Begrenzungselemente kann nicht deutlicher sein, als ihn die Beobachtungen an diesem Körper ergeben«. Betreffs der weiteren interessanten Details muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Den Schmelzpunkt giebt Hr. Meunier gegen 300° C. an. Ich hatte nur constatirt, dass sie bei 290° C. noch nicht geschmolzen waren. Während der Verbrennungsanalyse bemerkte ich eine plötzliche Verflüchtigung der Krystalle und ein Wiederansetzen an kühleren Stellen des Rohres. Grosse Vorsicht ist daher geboten.

Die Krystalle sind spröde. Beim Zerreiben werden sie elektrisch und das Pulver ist kaum aus der Reibschale zu entfernen, wie ich gelegentlich einer Analyse bemerkte. Es ist daher zweckmässig, die Krystalle unter reinem, zuvor auf einen Rückstand geprüfem Benzol zu einem gröberem Pulver zu zerdrücken und das Benzol zu verdampfen.

Zwei Chlorbestimmungen, die erste nach Carius' Methode, die zweite durch Glühen mit reinem Aetzkalk ausgeführt und eine Ele-

mentaranalyse mit Bleichromat im einseitig geschlossenen Rohre ergaben:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{12}H_{10}Cl_{12}$ I.	für $C_6H_6Cl_6$ II.
Cl	73.40	73.51	73.45	73.19 pCt.
C	24.91	—	24.83	24.74 »
H	2.20	—	1.72	2.06 »

Eine sehr wünschenswerth gewesene Wiederholung der Elementaranalyse im beiderseits offenen Rohre behufs einer zuverlässigen Bestimmung des Wasserstoffs war mir leider aus Mangel an Substanz — die optische Untersuchung hatte einen grossen Theil verschlungen — nicht möglich. Hr. Meunier erhielt die folgenden Werthe:

	I.	II.
Cl	72.76	73.31 pCt.
C	24.00	24.72 »
H	2.55	2.55 »

Die unter II aufgeführte Analyse spricht nicht allzusehr für die von ihm angenommene Formel  $(C_6H_6Cl_6)_n$ . Eine Reihe von That- sachen, die er vor ihrer Veröffentlichung zu vervollständigen gedenkt, drängen ihn zur Annahme dieser Formel. Bis heute hat Hr. Meunier nichts weiter über den Gegenstand veröffentlicht, als einige Dampf- dichtebestimmungen in der Abhandlung der Comptes rendus vom 19. Mai: Sur la détermination des densités de vapeur par déplacement gazeux sous pression réduite et variable. Für die in Frage kommende Verbindung fand er im Dampf des Amylbenzoats (260° C.)  $D = 9.365$  und  $9.207$ , während ihm das bei 157° C. schmelzende und bei 288° C. (nach Meunier) siedende Hexachlorbenzol  $10.139$  im Naphtalindampf liefert. Die Formel  $C_6H_6Cl_6$  verlangt  $D = 10.03$ . Es wäre voreilig, aus diesen Bestimmungen bestimmte Schlüsse ziehen zu wollen, da auf jeden Fall eine Zersetzung vorliegt. Ueberhaupt ist die Bestim- mung der Dampfdichte, wie ich aus Erfahrung sehr wohl weiss, nicht immer eine so einfache Manipulation. Wie Eingangs erwähnt, hatte ich beabsichtigt, meine Untersuchungen über diesen äusserst inter- essanten Körper wieder aufzunehmen. Mein Plan war, Hexachlor- benzol in einem indifferenten Lösungsmittel der Einwirkung von Chlor unter möglichst denselben Bedingungen zu unterwerfen, unter denen ich die Verbindung erhalten hatte. Dazu bot sich als geeignetes Me- dium der Tetrachlorkohlenstoff dar. Derselbe hat nahezu den Siede- punkt des Benzols und ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Hexa- chlorbenzol. Ferner beabsichtige ich die Einwirkung bei Gegenwart

von Chloraluminium zu studiren, sowie die Umsetzungen mit trockenem Silberacetat und mit metallischem Natrium in absolut ätherischer Lösung. Besonders von letzterer Reaktion erwartete ich eine Aufklärung über die Constitution. Auf jeden Fall dürfen wir dem Verfolg und den endgültigen Resultaten der Arbeit des Hrn. Meunier mit Interesse entgegensehen.

Anhangsweise möchte ich noch eine kleine Notiz geben. Im Besitze des Hrn. Privatdocenten Dr. Jannasch zu Göttingen befindet sich eine Probe einer Substanz, die als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung des Benzalchlorids in einer Göttinger Fabrik erhalten wurde. Dieselbe stellt fast farblose, stark glänzende Oktaëder mit gewölbten Flächen dar vom Schmelzpunkt 162—163° C. Da ich zuerst eine Analogie mit dem von mir untersuchten Körper vermuthete, so nahm ich zwei Chlorbestimmungen dieser Verbindung vor. Die erste ist durch Glühen mit Aetzkalk, die zweite nach Carius' Methode mit einer sehr kleinen Substanzmenge ausgeführt. Ich erhielt auf ein digechlortes Toluol stimmende Resultate.

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_6Cl_2$
	I.	II.	
Cl	44.3	43.7	44.1 pCt.

Eine von Hrn. Pickel im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführte Verbrennung gab damit stimmende Zahlen. Durch Oxydation wäre mit Leichtigkeit nachzuweisen, ob hier in der That ein Dichlor-toluol vorliegt und welche Stellung die Chloratome einnehmen, von denen möglicherweise eines der Seitenkette angehört. Es dürfte wohl der Mühe lohnen, die Wiederherstellung dieser Substanz zu versuchen und ihre Eigenschaften eingehend zu studiren. Man wird zugeben müssen, dass eine eingehende Untersuchung der Halogenderivate in der aromatischen Reihe aller Wahrscheinlichkeit nach mannigfache Bereicherung unseres Wissens bringen wird. Leider ist es mir zur Zeit durch Berufsgeschäfte unmöglich gemacht, auf diesem Felde zu arbeiten.

Philadelphia, Pa., U. S. A., im August 1884.