

58. A. Weber und N. Wolff: Perchlorphenol aus Perchlorbenzol.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche, welche dem Ressort des hiesigen Laboratoriums angehören, darthun, wird das Perchlordiphenyl beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Perchlordiphenol übergeführt. Auch andere Perchlorkohlenstoffe der aromatischen Reihe zeigen ein analoges Verhalten; so lässt sich das Perchlorbenzol leicht in Perchlorphenol verwandeln.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Perchlorbenzol war aus Benzol durch erschöpfendes Chloriren dargestellt worden und schmolz normal bei 225°.

Wir erhitzten zunächst je 4 g Perchlorbenzol und Aetznatron mit circa 20 ccm Weingeist während mehrerer Stunden auf 150—160°. Der Röhreninhalt bestand aus zwei Schichten, von denen die untere eine mehr pulverige, die obere dagegen eine mehr gallertige Beschaffenheit zeigte. Druck war nach dem Erkalten nicht vorhanden. Durch überschüssiges Wasser ging ein Theil des Röhreninhalts in Lösung, während ein anderer Theil, in der Hauptsache unverändertes Perchlorbenzol, zurückblieb. Die schwach gelblich gefärbte, stark alkalisch reagirende Lösung, scheidet auf Zusatz von überschüssiger Säure, weisse, käsige Flocken aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzol rein und in völlig weissen Nadeln erhalten werden, die genau so wie Perchlorphenol bei 187° schmelzen. Offenbar war dieser Körper entstanden.

Da übrigens bei den hier erwähnten Versuchen ein grosser Theil des Perchlorbenzols unverändert blieb, auch öfterer Röhrenbruch vorkam, so haben wir bei späteren Versuchen Amylalkohol, noch später aber Glycerin benutzt. Dieses bietet nämlich in Folge seines hoch gelegenen Siedepunktes den grossen Vortheil, dass ohne Verschluss, einfach im offenen Kolben operirt werden kann. Das käufliche, Wasser enthaltende Glycerin, schäumt jedoch stark beim Erhitzen, wenn ihm Aetznatron zugefügt worden ist, wesshalb wir es zunächst für sich bis auf 250° erhitzt, so vollständig entwässert, dann nach und nach mit Aetznatron und schliesslich mit Perchlorbenzol versetzt haben. Das Gemisch wurde unter häufigem Umschwenken des Kolbens etwa eine halbe Stunde bei 250—280° erhalten. Während des Erhitzens sublimirte im Kolbenhals sehr reichlich Perchlorbenzol an und musste zeitweise zurückgestossen werden.

Nach dem Erkalten bildete die Reaktionsmasse eine gelblich gefärbte, zähe Flüssigkeit; sie wurde mit Wasser versetzt und von dem unlöslichen, nicht in Reaktion getretenen Perchlorbenzol (was in der

Regel nur, ein kleiner Theil der angewandten Menge war) abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Der hierbei erhaltene reichliche, weisse bis weissgraue, käsige Niederschlag bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Benzol weisse, glänzende Nadelchen vom Habitus des Perchlorphenols; sie sublimirten gleich diesem in langen nadligen Bildungen und zeigten auch denselben Schmelzpunkt, nämlich 187—188°.

Ihre Analyse gab auf Perchlorphenol, C_6Cl_5OH , stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	27.27	27.08 pCt.
Wasserstoff	0.52	0.37 »
Chlor	66.31	66.52 »

Zur genaueren Charakterisirung des so erhaltenen Perchlorphenols haben wir dessen Methyläther und Essigsäureester untersucht.

Der Methyläther, $C_6Cl_5OCH_3$, entsteht leicht beim Erhitzen von gleichen Molekülen Perchlorphenol und Aetzkali mit einem Ueberschuss an Jodmethyl in einer Lösung von Holzgeist. Schon beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Theil des Aethers aus: durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, erhält man denselben in langen, weissen Nadeln, die bei 108° schmelzen und sich leicht sublimiren lassen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	29.98	30.01 pCt.
Wasserstoff	1.06	1.07 »

Der Essigsäureester des Perchlorphenols, $C_6Cl_5OC_2H_3O$, bildet sich unschwer beim anhaltenden Erhitzen dieses Phenols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Der mit Wasser ausgefällte Ester ist in warmem Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, weissen Nadelchen, die zwischen 147—148° schmelzen und leicht sublimirbar sind.

Die Analyse der Verbindung lieferte die erwarteten Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	31.24	31.18 pCt.
Wasserstoff	1.00	0.97 »

Das in üblicher Weise direkt aus Phenol dargestellte Perchlorphenol lieferte unter den oben angeführten Verhältnissen einen Methyläther und Essigsäureester, welche mit den schon beschriebenen Verbindungen wie im Schmelzpunkt, so in allen andern Eigenschaften übereinstimmten und offenbar mit ihnen identisch waren.

Durch veränderte Lebensstellung sind wir verhindert worden, die Einwirkung des Aetznatrons in Glycerinlösung auf Perchlorphenol beim längeren Erhitzen, dann auf andere Halogenkohlenstoffe zu studiren, doch sollen diese Versuche von anderer Seite aufgenommen werden.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

59. K. Gasiorowski und A. Wajss: Zur Kenntniss der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche des Herrn J. Effront¹⁾ im hiesigen Laboratorium darthun, entstehen bei der Einwirkung von Zinnsalz auf die Chloride der Diazokohlenwasserstoffe die Kohlenwasserstoffe selbst.

Da Hr. Effront verhindert ist, seine Untersuchung fortzusetzen, so haben wir, auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz, einmal die Lösung der bezüglichen Aufgabe, dann aber Versuche unternommen, um das Verhalten der aromatischen Diazochloride auch zu andern Reduktionsmitteln als Zinnsalz festzustellen.

Die Einwirkung von Stannoformiat auf Diazobenzolformiat lieferte Benzol, Diphenyl, zudem ein noch stickstoffhaltiges, gegen 165° kochendes aber hierbei mitunter verpuffendes Oel; übrigens war die Ausbeute an den drei Körpern keine gerade erhebliche resp. entstand in reichlicher Menge mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz.

Mehr Benzol und auch Diphenyl ergab die Reaktion des Diazobenzolformiats mit Zinnsalz.

Als wir auf Diazobenzolformiat Zinnsalz und Salzsäure einwirken liessen, bildete sich in nicht unbeträchtlicher Menge Chlorbenzol.

Diese Beobachtung war Anlass, die Zersetzung des Diazobenzolchlorids in wässriger Lösung beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure zu untersuchen.

So entstand in der That, ausser Phenol, sehr reichlich Chlorbenzol — mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewandten Anilins.

Diazobenzolbromid und überschüssige Bromwasserstoffsäure lieferten in einem noch höheren Betrage Brombenzol.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2317.