

176. E. Hartmann: Ueber die erschöpfende Chlorirung einiger hochmolecularer Fettkörper.

(Eingegangen am 28. März.)

Das Verhalten der organischen Körper zum Chlor oder Brom bei einer nach Möglichkeit energisch durchgeführten Reaction ist schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Besonders eingehende Angaben liegen vor über die erschöpfende Chlorirung und zum Theil auch Bromirung der aromatischen Substanzen; die Körper der aliphatischen Reihe sind nicht so einlässlich studirt worden.

Die energische Chlorirung führt, soweit bisherige Erfahrung gelehrt hat, fast immer, energische Bromirung in zahlreichen Fällen zu wasserstofffreien Substanzen beziehungsweise Halogenkohlenstoffen. Namentlich sind hier zu erwähnen das perchlorirte Methan, Aethan, Propan, Mesol, Benzol und Diphenyl, dann das perbromirte Methan, Aethan und Benzol.

Aller auf diese Verhältnisse bezüglichlichen litterarischen Angaben gedenken zu wollen, würde zu sehr aufhalten und es mag ausreichen, an einige Daten zu erinnern, welche erschöpfende Chlorirungen speciell auf dem Gebiet der Fettkörper betreffen.

1821 erhielt Faraday durch lange andauernde Einwirkung von Chlor auf das Aethylen zuerst das Perchloräthan. Den Dampf dieses Chlorkohlenstoffs leitete Faraday durch eine rothglühende Röhre und gelangte so zum Perchloräthylen.

Perchlormethan wurde zuerst von Regnault (1839) durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform oder Sumpfgas dargestellt. Auch fand Regnault, dass Perchlormethan bei Rothgluth in ein Gemisch von Perchloräthylen und Perchloräthan übergeht. Noch höhere Temperatur lässt aus dem Perchloräthylen, wie gleichfalls Regnault feststellte, einen neuen Chlorkohlenstoff entstehen, der sich in späterer Zeit als vom Hexachlorbenzol oder Triperchloracetylen nicht verschieden erwiesen hat. Intermediär muss sich wohl Perchloracetylen bilden.

Nachfolgend die in der Uebergangsrichtung vom Perchlormethan nach dem Perchlorbenzol geordneten Formeln vorhin genannter Chlorkohlenstoffe:



F. Krafft und V. Merz¹⁾ haben das Propan und Isobutan einer energischen Chlorirung unterzogen. Sie fanden, dass diese Stoffe (beziehungsweise Propylchlorid und Isobutyljodid) beim Erhitzen

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1302 (1875).

mit dreifach Chlorjod bis auf 200° schliesslich in Perchlormethan und Perchloräthan übergehen. Als Durchgangsverbindung entstand in beiden Fällen Perchlorpropan.

Krafft ¹⁾ unternahm nicht lange darauf die Perchlorirung des normalen Butans und normalen Hexans, resp. deren Jodide. Das Butyljodid verwandelte sich mit Jodtrichlorid bei 250° ausschliesslich in Perchloräthan, das Hexyljodid lieferte unter gleichen Umständen, neben Perchlorbenzol und kleineren Mengen Perchlormethan und Perchloräthan, einen noch nicht bekannten, krystallinischen Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6 , welchen Krafft Perchlormesol genannt hat. — Denselben Chlorkohlenstoff erhielt Krafft auch aus dem Oenanthol, dem Oenanthylchlorid und der Oenanthylsäure.

Die Einwirkung des Chlors bei hoher Temperatur auf Fettkörper von höherem Moleculargewicht als oben genannte Stoffe scheint noch unermittelt zu sein.

Da es von Interesse war, dieselbe kennen zu lernen, so habe ich, aufgefordert von Herrn Prof. V. Merz, nachfolgende Versuche ausgeführt:

Caprylen.

10 gr. Caprylen vom Sp. 125° wurden mit einem lebhaften Strom trockenen Chlors zuerst ein paar Stunden unter Kühlung, später bei Wasserbadtemperatur so lange behandelt, bis sich nur noch spärlich Chlorwasserstoff bildete. Reactionsproduct ein noch farbloses, etwas consistenteres Liquidum. Der von diesem absorbirte Chlorwasserstoff und freies Chlor wurden, um der Abscheidung von Feuchtigkeit beim Umfüllen vorzubeugen, durch die Wasserluftpumpe entfernt.

Ich habe das Chlorirungsproduct aus den 10 gr. Caprylen mit je 5 gr. Jod ²⁾ in 5 Einschmelzröhren vertheilt und unter guter Eiskühlung je ca. 50 gr. Antimonpentachlorid zugeführt. Die Mischung schäumte stark auf und entwickelte reichlich Chlorwasserstoff.

Nach beendigter Reaction wurden die Röhren zugeschmolzen und 3 Stunden auf 70° erwärmt. Sie öffneten sich unter hohem Druck, enthielten ausser rothbrauner Flüssigkeit eine gelbliche und braune blätterige Krystallmasse. Hierauf folgte, unter eingefügtem Austretenlassen des Drucks, je dreistündiges Erhitzen der Röhren auf 120° , 170 und 200° . Druck sehr stark, stark, dann mässig. Reactionsmasse zuletzt beinahe ganz fest (Krystallblätter).

¹⁾ Diese Berichte IX, 1085 und X, 801.

²⁾ Bei anderem Anlasse gemachte Erfahrungen zeigten, dass Jod die Chlorirung durch Perchlorantimon fördert, weshalb es fast immer mit zur Anwendung kam.

Nun wurde das zersetzte Perchlorantimon auf dem Wasserbade durch eingeleitetes trocknes Chlor regenerirt. Ohne Erwärmung resp. Verflüssigung des Antimontrichlorids geht die Chloraufnahme zu langsam vor sich.

Nach dem Wiederschmelzen der Röhren erhitze ich $2\frac{1}{2}$ Stunde auf $70-80^\circ$, dann 3 Stunden auf 170° . Druck in beiden Fällen so gut wie null, auch nach weiterem dreistündigen Erhitzen auf 320° nur sehr gering. Röhreninhalt ein dunkelrothes Oel und rothe langprismatische Krystallpartien, wobei jedenfalls viel Chlorjod.

Die Röhren wurden in ein Gemisch von conc. Salzsäure und Eis langsam entleert. Phosgenartiger Geruch wird stark bemerkbar. Am Boden des Gefässes schied sich ein dunkles Oel ab, welches wiederholt mit halbcconcentrirter Salzsäure, dann mit Sodalösung ausgezogen und so von allem Antimon und Jod befreit wurde. Der Rückstand bildete eine fast weisse, halb ölige, halb krystallinische Masse. Ich habe ihn mit Wasser (unter Einleiten von Dampf) destillirt.

1. Fraction. Ging sehr rasch über, in Begleitung von ganz wenig Wasser, als ein schweres, farbloses und chloroformartig riechendes Oel, welches mit alkoholischer Lauge und Anilin die Carbylaminreaction gab. Das Oel siedete in der Hauptmenge constant bei $76,5^\circ$ (uncorr.). Offenbar Perchlormethan.

2. Fraction. Destillirte auch relativ rasch und in sehr grosser Menge. Bildete eine mehrentheils compacte krystallinische, campherartig riechende Masse, sie krystallisirte aus Alkohol in kleinen weissen Prismen. Da die Substanz ungefähr gleichzeitig schmolz und siedete, wurde der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen ermittelt. Befunden zu 184° . Hiernach musste Perchloräthan zugegen sein, was der Chlorgehalt bestätigte.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	89.87	89.52 pCt.

3. Fraction. Destillirte sehr langsam. Weisses, im Destillationswasser bald krystallinisch erstarrendes Oel. Ich habe das Oel nun für sich destillirt. Die Temperatur stieg sofort auf 280° . Von da bis 287° ging der weitaus grösste Theil über als ein schwach gelbliches, nach Chlor riechendes Liquidum, erstarrte nach kurzer Zeit. Destillationsrückstand gleich null. Das Destillat krystallisirte aus Alkohol in rein weissen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 39° des Perchlormesols, $C_4 Cl_6$, auf das auch der Chlorgehalt hinwies.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	81.61	81.90 pCt.

Eine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer's Verfahren der Gasverdrängung, brachte ein nur angenähertes Resultat, wegen offenbar eingetretener Zersetzung.

Herr Dr. Schall, welcher so freundlich war, das Moleculargewicht des muthmaasslichen Perchlormesols, nach einem von ihm eronnenen, aber noch nicht veröffentlichten Verfahren zu ermitteln, fand dasselbe zu 256, während die Theorie für $C_4 Cl_6$ 261 verlangt.

Nach der Verflüchtigung des Perchlormesols mit Wasserdampf hörte die Destillation so gut wie auf. Rückstand im Destillationskolben ein bräunliches Oel, das langsam erstarrte. Wurde in Aether gelöst. Beim Abdunsten dieses schieden sich grosse, farblose, dicke Nadeln und Prismen ab, welche sehr ungleichmässig schmolzen. Sie enthielten 80,6% Chlor.

Mutterlauge davon hinterliess braune, schmierige Masse. Diese und die Krystalle wurden zusammen, nach mehrstündiger Trocknung bei 150° , mit vielem Antimonpentachlorid und etwas Jod circa 4 Stunden auf 380° erhitzt. Druck so gut wie null. Inhalt der Röhren dunkel, theilweise flüssig, theilweise blätterig- und in oberster Schicht nadelig-krystallinisch, dabei rosafarben.

Das Antimon und Jod wurden mittelst Salzsäure und Soda, nach dem früher besprochenen Verfahren, weggeschafft. Nicht gelöst blieb ein schwachgelbliches Gemisch aus schwerer Flüssigkeit und Krystallnadeln. Ich habe es mit Wasserdampf destillirt.

1. Fraction. Ziemliche Menge Perchlormethan.

2. Fraction. Ungefähr ebensoviele Perchloräthan.

Nachher kamen einige Perchlorbenzoluädlehen, sonst nichts.

Der Rückstand, die bedeutendste Menge (gut getrocknet), löste sich gänzlich beim rückfliessenden Kochen mit Aether und krystallisirte aus der eingeengten Lösung reichlich in langen, gelblichen Nadeln. Sie sublimirten sehr leicht und wurden theils in dieser Weise, theils durch Krystallisation aus Petroläther rein weiss und vom constanten Schmelzpunkt $225 - 226^\circ$ erhalten.

Hiernach hatte ich Perchlorbenzol, $C_6 Cl_6$, in Händen, was auch aus der Bestimmung des Chlorgehalts sich ergab.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	74.73	74.87 pCt.

Diisobutyl.

16 gr. Diisobutyl (Sp. 106 — 107°) wurden 6 Stunden unter Wasserkühlung mit trockenem Chlor behandelt, wobei massenhaft Chlorwasserstoff austrat, und, als die Reaction nachliess, noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis zum fast gänzlichen Aufhören der Chlorwasserstoffbildung. Absorbirten Chlorwasserstoff und Chlor beseitigte ich durch Auspumpen. Gewicht der farblosen, etwas dickflüssigen Reaktionsmasse 27 gr.

12 gr. derselben wurden mit je 3 gr. Jod und 40 gr. Pentachlorantimon in 4 Einschmelzröhren gefüllt. Das Pentachlorantimon musste sehr allmählig zugegeben werden, da sonst allzu lebhaftere Einwirkung stattfand. Nach dem Zuschmelzen erhitze ich die Röhren nach einander, unter jeweiligem Oeffnen, 1 Stunde auf 50°, 3 Stunden auf 120 und 4 Stunden auf 190 — 200°. Druck durchweg stark bis sehr stark. Röhreninhalt schliesslich fest, dunkelbraun blättrig-kristallinisch.

Ich habe das zersetzte Pentachlorantimon regenerirt, dann 3 Stunden auf 120° erhitzt. Druck unerheblich, auch nach stärkerem Erhitzen. Nun wurde der Inhalt von 2 Röhren auf 6 vertheilt, um dem Platzen bei hoher Temperatur möglichst vorzubeugen, und es folgte 4-stündiges Erhitzen, bis über 450°¹⁾. Druck minim, Röhreninhalt rothbraun, flüssig. Kurz nach dem Oeffnen schieden sich gelbbraune, prismatische Krystalle ab.

Die Reactionsmasse wurde nach bekanntem Verfahren verarbeitet. Ich erhielt so ein farbloses, schweres Liquidum mit einigen festen Partikelchen. Dann folgte die Destillation mit Wasserdampf.

1. Fraction. Ist die Hauptmenge. Farblose Flüssigkeit. Ging sehr schnell über. Chloroformgeruch. Carbylaminreaction. Siedep. 75 — 76°. Hiernach Perchlormethan.

2. Fraction. Menge gering. Weisse campherartig riechende Kryställchen. Schmelzen, unter Verschluss, bei 181 — 183°. Also Perchloräthan.

Im Destillirkolben blieb zurück ziemlich viel schwach gelblich gefärbte feste Masse. Sie krystallisirte aus warmem Petroläther in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Offenbar Perchlorbenzol.

Ich verfuhr bei der Perchlorirung mehrerer anderer Körper (zeitlich viel spätere Versuche) in expeditiverer Weise.

D i i s o a m y l.

Je 0.3 gr. Diisoamyl, $C_{10}H_{22}$, wurden mit 0.5 gr. Jod und ca. 20 gr. Antimonpentachlorid bei sorgfältiger Eiskühlung und anfangs nur in kleinen Portionen zusammengebracht, da sonst zu stürmische Salzsäureentwicklung eintritt. Dunkle Reactionsmasse.

Ich erhitze die Versuchsröhren 4 Stunden ohne Weiteres auf 200°. Hoher Druck. Röhreninhalt flüssig, braunroth. Neues 4stündiges

¹⁾ Das Erhitzen der Versuchsröhren auf so hohe Temperatur geschah, unter Benutzung grosser Orgelbrenner, in den gewöhnlichen Röhrenöfen für solche Zwecke, denen aber, um die Wärme besser zusammenzuhalten, Hüllen aus dicker Asbestpappe umgelegt worden waren.

Erhitzen nun auf 300°. Druck mässig. Reaktionsmasse zunächst wie oben, erstarrte aber bald nach dem Oeffnen der Röhren blättrig-krySTALLINISCH.

Das zersetzte Antimonpentachlorid ist regenerirt worden, dann folgte 6 Stunden langes Erhitzen auf 360 — 370°. Druck null. Röhren enthielten ein klares, hellrothbraunes Oel, durchsetzt von krystallisirtem Jodtrichlorid. Ich habe alles Antimon und Jod wie bei früheren Versuchen weggebracht und erhielt so einen weissen, mehrentheils festen krystallinischen Rückstand, den ich mit Wasserdampf destillirte.

1. Fraction: Ziemliche Menge Perchlormethan. Destillirte nach dem Trocknen über Chlorcalcium constant bei 75° C. (Bstd. 723 mm.)

2. Fraction: Nahezu gleiche Menge Perchloräthan, mit allen charakteristischen Eigenschaften. Schmolz unter Verschluss bei 184°

3. Fraction. Langsam übergelende farblose Oeltropfen, welche nach und nach krystallinisch erstarrten. Durch Krystallisation und Umkrystallisation aus Alkohol wurden weisse, büschlig geordnete Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 39° und dem übrigen Verhalten des Perchlormesols. Menge ziemlich gering. Der ziemlich reichliche, etwas bräunliche, nadlig-filzige Rückstand im Destillirkolben löste sich vollständig in siedendem Petroläther und schoss daraus beim Erkalten an in feinen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 225—226°.

Das Perchlorbenzol entstanden war, bestätigte eine im Ebulioscope (mit Toluol als Siedeflüssigkeit) nach Raoult's Verfahren¹⁾ ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung.

Berechnet für C₆Cl₆ 285, gefunden 281.

Cetyljodid.

Antimonpentachlorid ohne Weiteres wirkt auf Cetyljodid allzu heftig ein. Das Jodid ist in einer nach oben gerichteten Retorte zuerst einige Stunden unter Kühlung durch kaltes Wasser, dann noch einige Stunden bei Wasserbadtemperatur chlorirt worden. Besonders im Anfang entweicht massenhaft Chlorwasserstoff. Chlorjod sublimirt überreichlich und tritt nur in einer recht weithalsigen Retorte keine Verstopfung ein.

Reactionsproduct ein klarer, gelblichrother Syrup. Ich habe ihn vom absorbirten Chlor und Chlorwasserstoff durch Auspumpen befreit und dann im Betrag von ein paar Gramm in Einschmelzröhren mit Jod und der ca. zwanzigfachen Menge Perchlorantimon versetzt. Neue reichliche Bildung von Chlorwasserstoff.

Die Mischung wurde 3 Stunden auf 70° erhitzt. Sehr hoher Druck und offenbar viel dreifach Chlorantimon und Jod entstanden,

¹⁾ s. M. R. Lespieau, Bull. de la soc. chimique, 1890, 855.

welche in die Perchloride übergeführt wurden. Nun folgte ein 2-stündiges Erhitzen auf 60°, dann 3-stündiges auf 150° und wieder 3-stündiges auf 320°. Druck im ersten Fall null, im zweiten nicht bedeutend, im dritten beinahe null. Röhreninhalt schliesslich eine dunkelbraune Flüssigkeit und dunkle, auf dem Boden lagernde Krystalle.

Das Antimon und Jod wurden wie üblich entfernt. Rückstand eine gelbbräunliche ölige, von helleren, krystallinischen Theilen erfüllte Masse. Ich destillirte mit Wasser.

1. Fraction. Kleine Menge eines farblosen, halb campher-, halb chloroformartig riechenden Oels. Entwickelte mit alkoholischer Kalilauge und Anilin den charakteristischen Carbylamingeruch. Offenbar Perchlormethan.

2. Fraction. Ganz überwiegend das Hauptproduct. Weisser, krystallinischer, leicht flüchtiger und wie Campher riechender Stoff vom Schmelzpunkt 184°. Perchloräthan.

3. und 4. Fraction. Schwach gelblich gefärbte, langsam fest werdende Flüssigkeit. Nicht sehr grosse Menge.

Diese beiden letzten Fractionen wurden zusammen fractionirt destillirt. Zuerst ging etwas weisse feste Substanz über (Perchloräthan); darauf destillirte von 250—300° beinahe der ganze Rest als eine gelbliche, nach Chlor riechende Flüssigkeit, welche allmählig krystallinisch erstarrte. Die Krystallisation aus Alkohol brachte kleine weisse, büschlig gruppirte Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 39° des Perchlormesols, $C_4 Cl_6$. Auch eine Chlorbestimmung spricht für diesen Körper:

Gefunden 82.30, berechnet 81.61 pCt. Chlor.

(Der geringe Rückstand im Fractionirkölbchen erwies sich gleichfalls als Perchlormesol.)

Bei der Destillation mit Wasserdampf (s. o.) war eine nicht unerhebliche Menge halbfester brauner Substanz zurückgeblieben. Durch Aether wurde sie zum weitaus grössten Theil gelöst. Der kleine pulverige braune Rückstand löste sich auch in Alkohol nicht, schwer in Benzol, leicht in heissem Toluol. Ich erhielt bei der Krystallisation aus kochendem Benzol gelbbraune Nadeln, nicht anders beim Umkrystallisiren. Sie schmolzen bei 308—310°. Zur näheren Untersuchung reichte die sehr geringe Menge nicht aus. (Bei erneuter Chlorirung des Jodcetyls bin ich nicht wieder auf diese Krystalle gestossen.)

Die ätherische Lösung hinterliess eine zähe, braunrothe Masse. Sie ist bei 150° in durchgeleittem Wasserstoff scharf getrocknet, dann mit Jod und sehr viel überschüssigem Perchlorantimon hoch erhitzt worden. Nach drei- und vierstündiger Operationsdauer bei 290° beziehungsweise 360° zeigte sich nur im ersten Fall etwas Druck, dann nicht mehr. Erhalten eine dunkelrothbraune Flüssigkeit.

Diese ist nach üblichem Verfahren verarbeitet und die hierbei gewonnene weisse, mehrentheils krystallinische Masse mit Wasser erhitzt worden. Nur sehr wenig Perchlormethan und auch nicht viel Perchloräthan destillirte über. Das Hauptproduct blieb im Destillirkolben. Durch kochenden Petroläther wurde es bis auf etwas weisses Pulver gelöst und nach genügender Concentration in langen weissen Nadeln wieder abgesetzt, welche leicht sublimirten, vorher bei 224, nachher bei 225⁰ schmolzen und sicher Perchlorbenzol waren.

Das weisse Pulver löste sich in heissem Benzol und krystallisirte daraus in kleinen weissen Prismen. Sie sahen wie Perchlordiphenyl aus und schmolzen bei 305,5⁰. Dies nun ist auch dessen (bis jetzt noch nicht bekannter) Schmelzpunkt, wie der Versuch mit besonders dargestelltem reinem Perchlordiphenyl erwies.

Bei einer zweiten Perchlorirung des Cetyljodids scheint der hochschmelzende Körper nicht entstanden zu sein, wenigstens habe ich ihn nicht nachweisen können.

Palmitinsäure.

Durch die auf dem Wasserbade erhitzte Säure (Schmelzpunkt 62⁰) wurde ein par Tage trockenes Chlor geleitet, bis nicht mehr ersichtlich Chlorwasserstoff auftrat. Ich bekam so eine hellgelbliche, zähe Masse mit einem Chlorgehalt von ca. 50 pCt.

Je 3 g dieses Productes wurden in Einschmelzröhren mit 50 g Antimonpentachlorid und 5 g Jod zusammengebracht, Chlorwasserstoff nicht gebildet. Ich erhitzte je drei Stunden auf 70, 120, 180 und 230⁰. Nach der ersten Etappe zeigte sich ein ziemlich starker, hierauf starker, wieder starker und bei 230⁰ ein mässiger Druck. Der anscheinend erstarrte Röhreninhalt ist, behufs Zurückbildung des reichlich zersetzten Perchlorantimons, mit trockenem Chlorgas behandelt worden. Dann folgte neues, je 3- bis 4-stündiges Erhitzen in mehreren Abstufungen, schliesslich auf 320⁰. Druck nur noch gering. Röhreninhalt beinahe ganz flüssig. Er ist zu eiskalter Salzsäure gesetzt worden, wobei sich ein intensiver phosgenartiger Geruch bemerkbar machte. Nach der Entfernung des sämmtlichen Antimons und Jods blieb eine braune, halb feste Masse zurück.

Beim Erhitzen mit Wasser ging nur sehr wenig Perchlormethan, hierauf in grosser Menge Perchloräthan über (Schmelzpunkt 184⁰).

Als sich fast nichts mehr verflüchtigte, enthielt der Destillirkolben noch ziemlich reichlich eine dunkle schmierige Substanz, welche in Aether gelöst wurde. Der Aether indessen lieferte beim Eindunsten keine Krystalle und die gleiche unerquickliche Substanz blieb zurück. Sie ist bei 120–130⁰ getrocknet, dann mit dem doppelten Gewicht Jod und 20-fachen Gewicht Perchlorantimon drei Stunden auf 150⁰ gleich lang auf 230⁰ und 4 Stunden auf 340⁰ erhitzt worden. Nu

nach den zwei ersten Etappen zeigte sich ein merklicher Druck, nach der dritten war er sozusagen null. Rohrinhalt flüssig, dunkelrothbraun.

Das übliche weitere Verfahren brachte eine halb feste, halb flüssige, fast rein weisse Masse.

Beim Erhitzen mit Wasser destillirte eine relativ beträchtliche Menge Perchlormethan (Chloroformgeruch; Carbylaminreaction), dann ging als das Hauptproduct weisses, krystallinisches Perchloräthan über (Schmelzpunkt 184°).

Im Siedekolben fand sich noch eine kleine Menge fester, bräunlicher Substanz. Sie krystallisirte aus Petroleumäther in noch nicht ganz farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 224° , sublimirte übrigens wie Perchlorbenzol und war zweifellos dieser Körper.

Nachdem es sich ergeben hatte, dass bei der durchgreifenden Chlorirung mehrerer hochmolecularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe nur allein Perchlormethan, Perchloräthan, Perchlormesol und Perchlorbenzol gebildet werden, war wohl angezeigt, pennsylvanisches Steinöl (bekanntlich eine bunte Mischung, namentlich von Paraffinen), ferner Ozokerit in gleicher Weise zu untersuchen.

Petroleum.

Käufliches, raffinirtes, mit Chlorzink getrocknetes Pennsylvania-Petroleum, je 0,3 gr., wurde in einem kleinen Probirröhrchen sammt 0,5 gr. Jod in ein Einschmelzrohr gebracht und bei niedriger Temperatur (Eiskühlung) nach und nach mit 20 gr. Perchlorantimon vermischt. Reichliche Chlorwasserstoffentwicklung. Nach deren Aufhören dreistündiges Erhitzen auf 200° . Hoher Druck. Reactionsmasse dunkelbraun, fest, krystallinisch.

Ich habe das zersetzte Pentachlorantimon regenerirt, dann 6 Stunden direct auf 360° erhitzt. Neuerdings sehr starker Druck. Rohrinhalt eine mit dunkeln Krystallnadeln vermischte, dunkelbraune Flüssigkeit.

Es folgte die übliche Weiterverarbeitung. Hierbei erhalten ein noch braunes Oel.

Die Wasserdampfdestillation (d. h. Erhitzen unter Wasser durch eingeleiteten Dampf) ergab nicht gerade sehr viel Perchlormethan (Kochpunkt ca. 75° ; Carbylaminreaction), dagegen beträchtliche Mengen Perchloräthan. Nach dem Perchloräthan gingen, trotz lange fortgesetzter Destillation, nur einige langsam erstarrende, schwach gelbliche Oeltropfen über und zudem enthielt das Kühlrohr merkliche Mengen eines weissen, krystallinischen Körpers. Ich löste diesen und die Tropfen in kochendem, etwas verdünntem Alkohol. Beim Erkalten

krystallisirten sofort kleine Nadelchen, die ohne Weiteres bei 225° schmolzen und leicht sublimirten. Perchlorbenzol entstanden. Menge gering.

Die Mutterlauge der Nadelchen schied beim Eindunsten eine gelbliche ölige, doch beim Umrühren erstarrende Substanz aus, welche aus stärkerem Alkohol in schönen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 39° krystallisirte. Offenbar Perchlormesol.

Ungefähr $\frac{1}{4}$ des gesammten Chlorirungsproducts blieb im Destillirkolben zurück als eine braune, schmierige, nicht direct verarbeitbare Masse.

Bei einem neuen Perchlorirungsversuch nahm ich auf je 0,3 gr. obigen Steinöls und 0,5 gr. Jod, um häufigem Röhrenbruch zu entgehen, nur 15 gr. Perchlorantimon. Sonstiges Verfahren zunächst in Gleichem. Nach Regenerirung des zersetzten Perchlorantimons erhitzte ich aber höher, endlich 6 Stunden über 450°.

Noch zeigte sich merklicher Druck und der Rohrinhalt war nicht rothbraun, wie nach perfect gewordener Chlorirung, sondern schwärzlich-braun. Daher folgte neues Erhitzen, 12 Stunden lang, auf möglichst hohe Temperatur. Druck beinahe null. Rohrinhalt ein rothbraunes Liquidum, das nach und nach einige Krystallgruppen abschied.

Das gebräuchliche weitere Verfahren brachte ein farbloses, mit einigen festen Partikelchen untermischtes, chloroformartig riechendes Oel, welches beim Erwärmen unter Wasser sehr rasch destillirte und nach allen Eigenschaften Perchlormethan sein musste. Feste Theile gingen kaum ersichtlich über. Perchloräthan ganz verschwunden. Der Rückstand im Destillirkolben — ein weisser fester Körper — löste sich vollständig in warmem Petroläther und krystallisirte daraus in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225—226° und überhaupt dem Charakter des Perchlorbenzols.

Producte der Chlorirung bei sehr hoher Temperatur also nur allein Perchlormethan und Perchlorbenzol.

Noch habe ich speciell eine hochsiedende, von 300—350° aufgefangene Fraction des Pennsylvaniaöls chlorirt.

Verfahren ganz so wie beim letzten Versuch (dieselben Stoffmengen), beziehungsweise wurde schliesslich anhaltend über 450° hinaus erhitzt.

Ich erhielt auch in Gleichem kein Perchloräthan und kein Perchlormesol, sondern ausschliesslich wiederum Perchlormethan und Perchlorbenzol.

Ozokerit aus Boryslaw, Galizien.

Rohrer Ozokerit wurde zunächst, behufs gänzlicher Entfernung allfälliger anhaftender Feuchtigkeit, mehrere Stunden auf 120—130°

erhitzt, dann in Einschmelzröhren mit dem doppelten bezw. dreissigfachen Gewicht Jod und Perchlorantimon versetzt. Nur langsame Einwirkung ersichtlich.

Ich erhitzte successiv je 2, 3 und 4 Stunden auf 50—60°, 150° und 360°. Hierbei zeigte sich sehr starker Druck (Perchlorantimon regenerirt), starker Druck und auch zuletzt trat noch Chlorwasserstoff auf.

Der braunschwarze, grossentheils flüssige Rohrinhalt bildete, nach Wegschaffung des Jods und Antimons, ein dickes, noch braunes Oel.

Bei der Wasserdampfdestillation ging ziemlich reichlich Perchlormethan, dann als das Hauptdestillat Perchloräthan (Schmelzpunkt 184°) über und folgte langsam ein hellgelbliches, allmählich erstarrendes Oel. Ich habe es für sich destillirt. Zuerst verflüchtigte sich etwas Perchloräthan und später siedete nahezu Alles von 250—300°.

Das Destillat krystallisirte aus warmem Alkohol in weissen Prismen mit eingemischten Nadelchen. Letztere blieben beim Schütteln mit kaltem Alkohol ungelöst. Sie schmolzen bei 225° und waren sicher Perchlorbenzol. Die stark eingeeengte alkoholische Lösung lieferte weisse Prismen, welche bei 37—38° und nach erneuter Krystallisation (aus wenig warmem Weingeist) constant bei 39° schmolzen. Hiernach hatte sich Perchlormesol gebildet.

Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ungefähr die Hälfte des gesammten Chlorirungsproducts im Siedekolben zurück — als eine braune, glasig erstarrte Masse. Die Masse ist nach scharfem Trocknen (bei 150° im durchgeleiteten Wasserstoffstrom) wieder in der üblichen Weise chlorirt und schliesslich 8 Stunden über 450° erhitzt worden. Versuchsrohr enthielt nunmehr eine braunrothe Flüssigkeit und kleinere Krystallpartien. Druck bei der zweiten Chlorirung überhaupt gering.

Beim Erhitzen des wie üblich vorbereiteten, weiss und käsige aussehenden Reactionsproducts mit Wasser destillirte wenig Perchlormethan und noch weniger Perchloräthan; die grosse Hauptmenge war beinahe unflüchtig.

Durch Krystallisation aus heissem Petroläther, welcher sie rückstandslos löste, erhielt ich reichlich lange, weisse dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 225° und überhaupt dem Habitus des Perchlorbenzols.

Dieser Chlorkohlenstoff entsteht aus dem Ozokerit in besonders grosser Menge.

Noch habe ich gefunden, dass die abschliessende Perchlorirung des Ozokerits auch so zu sagen in einem Anlauf gelingt.

Je 0.1 g des Fossils sind mit 0.5 g Jod und 15 g Perchlorantimon mehrere Stunden auf 200°, dann 360° (starker und mässig starker Druck), schliesslich 12 Stunden über 450° erhitzt worden. Druck zuletzt so gut wie null. Uebliche weitere Verarbeitung. Sie brachte

allein Perchlormethan und Perchlorbenzol (Schmelzpunkt 225°); Perchloräthan war nicht mehr vorhanden.

Wachs.

Gelbes Bienenwachs (*cera flava*) wurde, behufs Wegnahme der Cerotinsäure, wiederholt unter Rückfluss mit Alkohol ausgekocht und dann der Rückstand — in der Hauptsache Myricylpalmitat — durch Erhitzen auf 150°, unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff, vollständig getrocknet. Ich leitete durch den auf dem Wasserbad geschmolzenen rohen Ester (ca. 30 g) etwa 10 Stunden trockenes Chlor, bis die anfangs lebhaft entwickelte Chlorwasserstoffentwicklung stark abgenommen hatte, und entfernte dann absorbiertes Chlor und Chlorwasserstoff durch Kohlendioxyd.

Das Reactionsproduct — eine klebrige, graugelbe Masse — ist mit Jod und überschüssigem Perchlorantimon (gleiche und 17-fache Gewichtsmenge) vermischt, worauf langsam aber anhaltend Chlorwasserstoff entwich, und schliesslich gradatim höher und höher erhitzt worden.

Bei 60° entstand Chlorwasserstoff in grosser, bei 220—230° in sehr grosser Menge (2- und 3-stündige Operationsdauer), dann aber, trotz Regenerirung des zersetzten Perchlorantimons und 7—8-stündigem Erhitzen über 400°, nur in kleinem Betrage.

Die wie immer ausgeführte Untersuchung des Rohrinhalts (dunkelbraune Flüssigkeit und krystallinische Substanz) ergab viel Perchlormethan, reichlich Perchlorbenzol, aber nur sehr wenig Perchloräthan — und es war also die Chlorirung auch hier zum destructiven Prozess geworden.

Wenn man alle diese Resultate vergleicht, lässt sich nicht übersehen, dass, je mehr ich die Temperatur bei den Chlorirungen zum Schluss erhöhte, desto geringere Mengen von Perchloräthan und Perchlormesol erhalten wurden. Bei Temperaturen beträchtlich oberhalb 400° blieben nur Perchlormethan und Perchlorbenzol übrig, was dazu führen musste, sowohl das Perchlormesol als Perchloräthan auf weitere Chloraufnahme zu untersuchen.

Perchlormesol.

1 g trockenes Perchlormesol wurde mit 1 g Jod und ca. 20 g Pentachlorantimon mehrere Stunden über 450° erhitzt. Druck so gut wie null. Die Verarbeitung des dunkelbraunen, flüssigen Röhreninhalts brachte, ausser unfassbar wenig weisser, krystallinischer, mit den Wasserdämpfen langsam übergegangener Substanz, nur allein Perchlormethan. Dessen Kochpunkt bei 715 mm Bstd. 74.5° (uncorr.). Auch wurde es durch die Carbylaminreaction nachgewiesen.

Perchloräthan.

Ich erhitzte je 3 g Perchloräthan (völlig trockenes Präparat), 0.5 g Jod und 20 g Antimonpentachlorid 7 Stunden möglichst hoch über 450° hinaus. Röhreninhalt von gleichem Aussehen wie beim letzten Versuch. Auch hier war die Ausgangssubstanz beinahe ganz verschwunden, bezw. in Perchlormethan übergegangen. Siedepunkt bei 716 mm Bstd. ermittelt zu 74.5° (uncorr.).

Eine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer's Gasverdrängungsmethode (Heizflüssigkeit Anilin) liess das Moleculargewicht des Präparats gleich 149 finden, während für Perchlormethan 154 berechnet sind.

Ein zweiter Chlorirungsversuch bei hoher Temperatur verlief ganz gleich wie oben mitgetheilt.

Nach diesen Resultaten kann das Perchloräthan direct chlorirt, bezw. in Perchlormethan übergeführt werden.

Um ungefähr zu wissen, bei welcher Temperatur die Spaltung des Perchloräthans beginnt, wurde eingangs angegebene Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde auf 400—450° erhitzt. Perchlormethan hatte sich kaum mehr denn in Spuren gebildet, war immerhin durch die Carbylaminreaction sicher nachzuweisen. (Zur Controlle wurde die Ausgangssubstanz mit alkoholischem Kali und Anilin erwärmt, doch der charakteristische Geruch trat nicht ein).

Als ich diesen Versuch in gleicher Weise wiederholte, aber volle 8 Stunden erhitzte, entstand sehr viel Perchlormethan und konnte nur wenig noch unverändertes Perchloräthan nachgewiesen werden.

Noch war von einigem Interesse zu erfahren, ob die Spaltung des Perchloräthans durch Pentachlorantimon auch in Abwesenheit von Jod vor sich geht.

Ein dahin zielender Versuch (3 g Perchloräthan mit 20 g Antimonpentachlorid 8 Stunden über 450° erhitzt) ergab gänzliche Umwariung des Aethanderivats in Perchlormethan.

Zusammenfassung.

Mittheilung betrifft das Verhalten einiger Körper der Fettreihe, namentlich Kohlenwasserstoffe, bei der erschöpfenden Chlorirung durch Erhitzen mit stark überschüssigem und jodhaltigem Pentachlorantimon zuletzt theils über 300°, theils sogar weit über 400°.

1. Caprylen, schliesslich bei 320° chlorirt, lieferte: Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlormesol, zudem einen braunen, unerquicklichen Körper. Derselbe bei 380° weiter chlorirt, ging über in: Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol.

2. Diisobutyl, zuletzt oberhalb 450° chlorirt, lieferte: Perchlormethan, Perchlorbenzol und Spuren von Perchloräthan, dagegen

weder Perchlormesol noch einen unflüchtigen Rückstand. Dies erklärt die angewandte höhere Temperatur.

3. Diisoamyl, Schlußtemperatur 360°, gab: ungefähr gleiche Theile Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol, nur wenig Perchlormesol, keinen Rückstand.

4. Cetyljodid, Schlußtemperatur 320°, lieferte: sehr viel Perchloräthan, daneben Perchlormethan, Perchlormesol und einen dunklen Körper. Dessen weitere Chlorirung bei 360° brachte: Perchloräthan, Perchlorbenzol, etwas Perchlormethan, zudem sehr geringe Mengen einer in kleinen Prismen krystallisirenden und bei 305.5° schmelzenden Substanz. Ist wahrscheinlich Perchlordiphenyl.

5. Palmitinsäure, perchlorirt bei 320°, ergab hauptsächlich Perchloräthan, wenig Perchlormethan und dunkle Substanz. Diese wurde bei 340° zersetzt unter Bildung von Perchloräthan als Hauptproduct, weniger Perchlormethan und Perchlorbenzol.

6. Pennsylvania - Petroleum (käufliches raffiniertes Oel), chlorirt bei 350—360°. Reactionsproducte: Perchloräthan und Perchlorbenzol, geringere Mengen Perchlormethan und Perchlormesol. Mässiger Rückstand. Derselbe wurde durch Chlorirung oberhalb 450° verwandelt in Perchlorbenzol und etwas Perchlormethan.

7. Von 300—350° siedende Fraction des Petroleums lieferte bei sehr hoher Temperatur chlorirt: Perchlormethan und Perchlorbenzol, letzteres in grösserer Menge.

8. Galizischer roher Ozokerit von Boryslaw, zuletzt bei 360° chlorirt. Reactionsproducte: Perchloräthan (besonders reichlich), Perchlormethan, Perchlormesol und Perchlorbenzol; dazu kam ein unerquicklicher, sehr beträchtlicher Rückstand. Wurde oberhalb 450° weiter chlorirt. Hierbei erhalten: Perchlorbenzol und wenig Perchlormethan. Bei einer Chlorirung, wo direct über 450° erhitzt wurde, bildeten sich nur Perchlormethan und Perchlorbenzol, letzteres vorwiegend.

9. Bienenwachs (mit Alkohol ausgekochtes), zuletzt oberhalb 450° chlorirt. Versuchsergebniss: Viel Perchlormethan, Perchlorbenzol und sehr wenig Perchloräthan.

Da die Chlorirungsversuche bei sehr hoher Temperatur kein oder beinahe kein Perchloräthan und auch kein Perchlormesol ergeben hatten, so schien sicher zu sein, dass sich diese Stoffe würden weiter chloriren lassen.

10. Perchlormesol, 6 Stunden mit überschüssigem, jodhaltigem Pentachlorantimon bis über 450° erhitzt, verwandelte sich so gut wie vollständig in Perchlormethan.

11. Perchloräthan ging bei 8stündiger Operationsdauer sonst c. p. gleichfalls beinahe gänzlich in Perchlormethan über, nach halbstündigem Erhitzen auf 400—450° war das Perchloräthan nur zum

allergeringsten, nach achtstündigem Erhitzen aber zum grösseren Theil gespalten worden. Nicht anders verlief die Reaction mit jodfreiem Perchlorantimon.

Da Ruoff bei einem Versuch, Perchlordiphenyl zu spalten, 350° nicht überschritten hatte, so wiederholte ich den gleichen Versuch bei über 450°, aber mit demselben Resultate, d. h. irgend welche Reaction trat nicht ein.

Mit diesen Versuchen kann man vor der Hand die Untersuchungen über die Perchlorirung wenigstens der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe für abgeschlossen betrachten und annehmen, dass sie alle durch energische Chlorirung schliesslich in Perchlormethan und Perchlorbenzol übergehen, während intermediär auch Perchloräthan und Perchlormesol entstehen.

Die Reactionstendenz des Kohlenstoffes und Chlors tritt in den Richtungen nach dem Perchlormethan und Perchlorbenzol am stärksten hervor. Diese Chlorkohlenstoffe sind sozusagen die Verbrennungsproducte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (und wohl überhaupt aliphatischen Stoffe) durch das Chlor.

A n h a n g.

Das Diisobutyl und Diisoamyl sind, soweit ich bei Durchsicht der Literatur zu finden vermochte, immer aus dem Isobutyljodid und Isoamyljodid dargestellt worden. Doch stehen die entsprechenden Bromide im Preise viel niedriger und zudem ist bei ihrem niedrigeren Moleculargewicht die theoretische Ausbeute an Dialkyl eine nicht unerheblich grössere. In der That zeigte sich, dass die Benutzung fraglicher Alkylbromide empfohlen werden kann.

D i i s o b u t y l.

25 g reines Isobutylbromid wurden in einem lose zu schliessenden Kolben mit nicht zu viel trockenem Aether vermischt, dann bei guter Eiskühlung mit überschüssigem Natrium in Drahtform zusammengebracht. Nach kurzer Zeit begann die Bildung von blauer pulveriger Substanz und eine langsame Gasentwicklung. Die Reaction vollendete sich über Nacht. Ich habe die ätherische Lösung unter Nachwaschen vom Bronnatrium und überschüssigem Natrium abfiltrirt, zur festen Reactionsmasse vorsichtig Eiswasser gesetzt, wobei sich eine farblose Flüssigkeit aufschwimmend abschied (Menge gering, rückständiger Kohlenwasserstoff), welche in Aether aufgenommen und mit der übrigen ätherischen Lösung vereinigt wurde. Der auf dem Wasserbade abdestillirte Aether liess ein farbloses Liquidum zurück, welches fast vollständig von 90—110° und bei erneuter Destillation von 106 bis 107° siedete. Dies ist der Kochpunkt des Diisobutyls.

Die nach V. Meyer vorgenommene Dampfdichtebestimmung (Heizflüssigkeit Anilin) ergab das Moleculargewicht 113, während sich für das Diisobutyl, C_8H_{18} , 114 berechnen.

Ich erhielt 5 g ganz reines Diisobutyl, d. h. ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge. Ohne Zweifel geht beim Abdestilliren des Aethers Diisobutyl verloren. Auch werden Versuche in grösserem Maassstabe sehr wahrscheinlich bessere Resultate liefern.

Diisoamyl.

150 g Amylbromid (K. P. 117—118 bei 717 mm Bstd.) wurden mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether und überschüssigem Natriumdraht unter Eiskühlung zusammengebracht.

Die Reaction trat sofort ein, wie sich durch Bildung von blau-gefärbtem Bromnatrium zu erkennen gab. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann ganz ebenso weiter verarbeitet, wie ich beim Diisobutyl mitgetheilt habe. Nahezu dieselben einzelnen Wahrnehmungen. Ich bekam auch hier reichliche Mengen einer constant und zwar bei 156°, wie das Diisoamyl, siedenden Flüssigkeit.

Eine im Anilindampf, nach V. Meyer, ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigte, dass obiger Körper entstanden war.

Moleculargewicht des Diisoamyls, $C_{10}H_{22}$, berechnet 142, gefunden 138.

Die Ausbeute an Diisoamyl betrug 65 g statt berechneter 70.5 g, d. h. mehr wie 90 pCt. der theoretischen Menge.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

177. Julius Ephraim: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide I.

[Aus dem I. Chem. Univ.-Labor. No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 4. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide ist bisher nur in einzelnen Fällen untersucht. C. Bischoff ¹⁾ erhielt aus Xanthogenamid und Isovaleraldehyd eine Verbindung, deren Zusammensetzung nicht sicher festgestellt wurde, A. Bernthsen ²⁾ untersuchte die Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenyllessigsäurethioamid, und Brodsky ³⁾ fand,

¹⁾ Diese Ber. VII, 1083.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 60.

³⁾ Monatsh. 9, 28.