

nach Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedender starker Salpetersäure 31 pCt. vom Gewichte der Behenolsäure an Brassylsäure gewonnen. Die talgartige Masse wurde dann mit Petroläther erschöpft und die Lösung in letzterem eingedampft. Es resultirten 33.3 pCt. Arachinsäure und blieben nur 3 pCt. Behenoxylsäure übrig.

Es waren also:

in der Brassylsäure (und Pelargonsäure) die Producte von	42.6	pCt.
» » Arachinsäure	»	» 35.9 »
» » Behenoxylsäure	»	» 2.7 »

oder im Ganzen von 81.2 pCt. Behenolsäure

gewonnen worden. Vom Gewichte der gereinigten Pelargonsäure aus gerechnet, stellen sich die Zahlen dagegen wie folgt:

in der Pelargonsäure (und Brassylsäure) das Product von	53.2	pCt.
» » Arachinsäure	»	» 35.9 »
» » Behenoxylsäure	»	» 2.7 »

oder im Ganzen von mindestens 91.8 pCt. Behenolsäure.

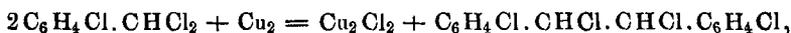
Andere als die genannten Verbindungen habe ich nie auffinden können.

128. Augustus Herman Gill: Ueber Condensation des Ortho-Chlorbenzalchlorides durch Metalle.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1890, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

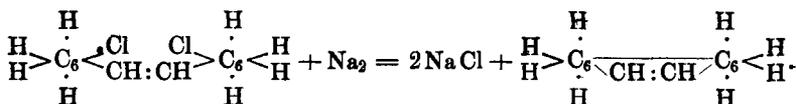
(Eingegangen am 13. März.)

Onufrowicz¹⁾ erhielt bei der Behandlung von Benzalchlorid mit fein zertheiltem Kupfer durch Austritt von zwei Chloratomen Stilbenchlorid. Die im Benzolkerne gechlorten Benzalchloride müssen dementsprechend zur Bildung gechlorter Stilbenchloride führen:



aus welchen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung zunächst gechlorte Monochlorstilbene, möglicherweise je in zwei geometrisch-isomeren Modificationen, und schliesslich gechlorte Tolane entstehen werden. Zersetzt man dagegen die gechlorten Stilbenchloride weiter mit Metallen, so müssen zunächst zwei geometrisch-isomere gechlorte Stilbene entstehen, von denen das Ortho-Dichlorstilben möglicherweise durch weitere Entchlorung in Phenanthren übergeht:

¹⁾ Diese Berichte 17, 835.



Die experimentelle Verfolgung dieses Gedankenganges wurde mir von Hrn. Prof. J. Wislicenus übertragen.

Das erforderliche *o*-Chlorbenzalchlorid suchte ich zunächst nach der Methode von Henry¹⁾ durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Salicylaldehyd in grösserer Menge zu bereiten. Da jedoch die Chlorverbindungen des Phosphors nur schwer aus dem Producte entfernt werden können, so stellte ich zunächst nach dem Verfahren von Gasiorowski und Wayss²⁾, welches mit einigen Abänderungen recht befriedigende Resultate lieferte, *o*-Chlortoluol dar, welches dann weiter zu *o*-Chlorbenzalchlorid chlorirt wurde.

Je 100 g *o*-Toluidin wurden in einem Gemisch von ungefähr 250 ccm Salzsäure von 1.16 spec. Gew. und 300 ccm Wasser gelöst und nach starker Abkühlung 90 g 83procentiges Natriumnitrit in 150 ccm Wasser unter Umrühren so langsam eingetragen, dass die Temperatur stets unterhalb 10° blieb. Nach einer halben Stunde wurden 1800 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure zugegeben, das Gemenge 24 Stunden lang eiskalt gehalten und dann erst auf gewöhnliche Temperatur gebracht und schliesslich langsam erhitzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das übergegangene Oel wurde gesammelt, zur Entfernung von Kresol mit Natronlauge öfters durchgeschüttelt und schliesslich nach dem Trocknen rectificirt. Dabei wurden 53—54 g zwischen 156° und 160° siedenden *o*-Chlortoluols oder etwas mehr als 40 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Das *o*-Chlortoluol wurde nun durch Einleiten von Chlorgas in die in schwachem Sieden gehaltene Flüssigkeit weiter chlorirt. Sobald die Gewichtszunahme auf 100 g Chlortoluol 50 g betrug, wurde das Product rectificirt. Nur wenig ging bei 216—218° (*o*-Chlorbenzylchlorid), weitaus die Hauptmenge aber zwischen 226° und 230° (*o*-Chlorbenzalchlorid nach Henry 227—230°), und nur eine äusserst geringe Menge bei noch höherer Temperatur über. Aus der Hauptfraction wurde schliesslich durch weiteres Rectificiren fast Alles als wasserhelles Oel von 228.5° Siedepunkt und 1.399 spec. Gew. bei 15° erhalten. Es ist das reine *o*-Chlorbenzalchlorid. In demselben fand ich 54.48 pCt. Chlor anstatt 54.77 pCt.

Das *o*-Chlorbenzalchlorid wird durch Metalle auffallend schwer angegriffen. Natrium bleibt selbst dann vollkommen blank, wenn es im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang bis auf 160° damit erhitzt wird. Gereinigter Zinkstaub reagirt, namentlich wenn das Chlorid

¹⁾ Diese Berichte 2, 135.

²⁾ Diese Berichte 18, 1939.

mit hochsiedendem Ligroin verdünnt ist, bei 100—110° etwas besser, lässt aber theerige Massen entstehen, aus denen kaum krystallinische Körper isolirt werden können. Aehnlich wirkt Kupfer, doch sind bei diesem die Ausbeuten an fassbarem Producte besser. Am vortheilhaftesten ist die Verwendung staubförmigen Silbers; doch muss dasselbe vorher mit der gleichen Menge ausgeglühtem feinem Seesande gemischt sein. Auch von der Wahl des Verdünnungsmittels hängt viel ab. Nach zahlreichen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

Je 15 g *o*-Chlorbenzalchlorid wurden mit 70 g reinem Methylalkohol verdünnt, mit einem Gemenge von 25 g molecularem Silber und 25 g Seesand versetzt und in Druckfläschchen oder zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang auf 95° erhitzt. Die warme, methylalkoholische Lösung wird abfiltrirt, das Silbersandgemisch mit etwas reinem Holzgeist ausgewaschen und das gesammte Filtrat im trocknen Luftstrome abgedunstet, bis sich über den bald anschliessenden Krystallen eine schmierige Masse abzuschneiden beginnt. Die Krystalle werden dann gesammelt, in möglichst wenig Aether gelöst, Petroläther von 33—55° Siedepunkt bis zu beginnender Trübung hinzugegeben und das Ganze wieder im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei scheiden sich farblose, rhombische Krystalle von 170,5° Schmelzpunkt ab, welche Diorthodichlorstilbendichlorid, $C_6H_4Cl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4Cl$, sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}N_{10}Cl_4$.

Proc.: C 52.50, H 3.13, Cl 44.37.

Gef. » » 52.09, 52.02, » 3.14, 3.21, » 44.10, 44.22.

Das Diorthodichlorstilbendichlorid ist leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in absolutem Holz- und Weingeist und Petroläther. Die Ausbeute beträgt nur etwa 8 pCt. vom Gewicht des angewandten *o*-Chlorbenzalchlorids. Der Rest der Producte bildet Schmierer, aus denen kaum noch etwas des krystallinischen Stilbenderivates isolirt werden kann.

Das Diorthodichlorstilben wird aus dem beschriebenen Dichlorid ziemlich glatt durch Erhitzen mit reducirtem, staubfeinem Kupfer auf 100—105° erhalten, man kann aber auch vom *o*-Chlorbenzalchlorid ausgehen und letzteres in Mengen von je 25 g mit einem Gemenge von 35 g reducirtem Kupfer und der gleichen Quantität Seesand im zugeschmolzenen Rohr 4—6 Stunden auf 105° erhitzen. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren ist kein Druck zu bemerken. Der Inhalt wird am besten mit reinem Aceton ausgezogen, aus der filtrirten Lösung letzteres abdestillirt und der Rückstand zweckmässig in kleineren Mengen im luftverdünnten Raume destillirt. Es bleibt unter allen Umständen viel pechartige Masse im Retörtchen zurück. Das zwischen 160 und 260°, hauptsächlich aber um 220° übergende

Destillat erstarrt krystallinisch. Nach dem Abpressen aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, liefert es farblose, lange Nadeln, aus Toluol rhombische Prismen, deren Schmelzpunkt bei 97° liegt. Die Substanz ist Diorthodichlorstilben, $C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot C_6H_4Cl$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}Cl_2$.

Proc.: C 67.47, H 4.02, Cl 28.51.

Gef. » » 67.02, 66.86, » 4.17, 4.11, » 28.56, 28.41.

Es wird namentlich von Aether, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, reichlich auch von Alkohol, schwer von Petroläther gelöst. Die Ausbeute betrug bis zu 12 pCt. vom Gewichte des verwendeten *o*-Chlorbenzalchlorids.

Die Erwartung, durch Herausnahme der beiden Chloratome das *o*-Dichlorstilben in Phenanthren überführen zu können, ist nicht erfüllt worden. Natrium wirkt selbst bei 190° noch nicht ein, Kupfer- und Zinkstaub erst bei noch höheren Temperaturen. Ueber beide Metalle bei schwacher Rothgluth destillirt, lieferte es ein noch chlorhaltiges Oel, aus welchem keine bestimmte Verbindung isolirt werden konnte.

Als zu einer Chloroformlösung von *o*-Dichlorstilben Chlorgas geleitet wurde, krystallisirte das oben beschriebene, bei 170.5° schmelzende Dichlorid, welches den richtigen Chlorgehalt besass:

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4Cl$.

Procente: Cl 44.37.

Gef. » » 44.47.

Als Diorthodichlorstilbendichlorid mit etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali in alkoholischer Lösung einige Zeit auf 100° erhitzt worden war, schied Wasserzusatz das erwartete Diorthodichlormonochlorstilben, $C_6H_4Cl \cdot CH:CCl \cdot C_6H_4Cl$, ab, das aus Aether und Alkohol in Schüppchen von 66° Schmelzpunkt erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9Cl_3$.

Procente: Cl 37.49.

Gef. » » 37.14, 37.76.

Durch weitere Einwirkung sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung wurde aus letzterem abermals Chlorwasserstoff abgespalten. Die durch Wasserzusatz abgeschiedene Substanz krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Tafeln, welche bei $88-89^{\circ}$ schmelzen und Diorthodichlortolan, $C_6H_4Cl \cdot C:C \cdot C_6H_4Cl$, sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Cl_2$.

Procente: C 68.01, H 3.24, Cl 28.75.

Gef. » » 67.79, » 3.56, » 28.68, 28.43.