

129. Frederick Fox: Condensation des Orthochlor-Benzotrichlorides durch Metalle.

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

(Eingegangen am 13. März.)

Die Versuche über die Entchlorung des Orthochlor-Benzotrichlorides durch Metalle wurden gleichzeitig mit den im Vorstehenden von A. H. Gill beschriebenen ausgeführt.

Das dazu erforderliche Ausgangsmaterial wurde zunächst nach Kolbe und Lautemann¹⁾ mit Berücksichtigung der Erfahrungen von Anschütz und Moore²⁾ aus Salicylsäure, später aber weit vortheilhafter aus Orthochlortoluol bereitet, welches — wie bei Gill beschrieben — aus Orthotoluidin dargestellt worden war.

In das ständig auf 130° erhitzte Orthochlortoluol wurde so lange Chlorgas eingeleitet, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Aus 250 g des Chlortoluols erhielt ich so etwas mehr als 430 g eines Krystallbreies, der bei der Destillation

von 223—256°	80 g
› 256—258°	31 ›
› 258—260°	309 ›
Rückstand	5 ›

in Summa 425 g Ausbeute.

ergab. Die dritte Portion erstarrte vollkommen, die mittlere theilweise, während die erste flüssig blieb. Diese nicht vollkommen in Trichlorid verwandelten Antheile wurden noch einmal bei 130° mit Chlor behandelt und lieferten neue Mengen des krystallinisch erstarrenden Productes. Letzteres war ganz weiss, schmolz sofort bei 29—30°³⁾ und gab bei einer Chlorbestimmung die für Chlorbenzotrichlorid stimmende Zahl:

Analyse: Ber. für $C_7H_4Cl_4$:

	Procente: Cl 61.74.
Gef.	› › 61.83.

Die Ausbeute betrug etwa 83 pCt. der theoretischen.

Das *o*-Chlorbenzotrichlorid wurde — ganz wie Onufrowicz Benzotrichlorid in Tolantetrachlorür verwandelte — durch pulverförmiges Kupfer zersetzt. Zu diesem Zwecke wurden je 40 g in 60 g Benzol gelöst und mit 30 g des Metalles 25 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und schliesslich die warme Lösung abfiltrirt. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein dunkler Krystallbrei,

¹⁾ Ann. d. Chem. 115, 195.

²⁾ Ebenda 239, 314.

³⁾ nach Kolbe und Lautemann 30°.

der auf porösem Thonteller eine gelbliche Krystallmasse zurückliess und zwar in einer Menge von etwa 22.5 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmateriales. Diese Masse wurde, nachdem sie theilweise im Vacuum einmal destillirt worden war, aus warmem Benzol umkrystallisirt. Dabei schieden sich zunächst Nadeln ab, welche bei 172° schmolzen. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten noch mehr dieses Körpers, gleichzeitig aber rhombische Täfelchen, welche sich viel leichter verflüssigten. Beide Krystallisationen waren so sehr mit einander verwachsen, dass sie sich mechanisch nicht trennen liessen. In Petroläther fand ich nach mehrfachen Versuchen ein Lösungsmittel, mit Hilfe dessen durch wiederholtes Umkrystallisiren das Ziel erreicht werden konnte. Dabei wurden schliesslich aus 29 g der rohen Krystallmasse erhalten

20 g Nadeln, welche constant bei 172° und

6.3 g monokline Tafeln, welche zwischen 125 und 126° schmolzen.

Beide Verbindungen sind isomer, und zwar

Diorthochlortolandichloride, $C_6H_4Cl \cdot CCl : CCl \cdot C_6H_4Cl$.

	Berechnet für $C_{14}H_8Cl_4$	Gefunden Nadeln vom Schmp. 172° in 6 Analysen	Gefunden Tafeln vom Schmp. $125-126^{\circ}$ in 3 Analysen	
C	52.83	52.39—53.06	52.08	pCt.
H	2.52	2.56—2.65	2.61	»
Cl	44.65	44.22—44.48	45.48—45.75	»

Die tafelförmigen Krystalle waren demnach noch nicht ganz rein. Weiteres Umkrystallisiren änderte daran nichts, kaum auch halbstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Die aus letzterer wieder abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther scharf bei $128-128.5^{\circ}$, gaben auch wieder nicht ganz richtige Werthe:

C 52.08 pCt., H 2.50 pCt., Cl 45.19 pCt.

Ausser im Schmelzpunkte unterscheiden sich die beiden isomeren Verbindungen auch noch durch ihre Löslichkeit in Petroläther, von dem 100 Theile von der bei 172° schmelzenden 0.3546 Theile, von der bei $125-126^{\circ}$ schmelzenden bei gleicher Zimmertemperatur 1.9881 Theile lösten. Im Vacuum, unter 18 mm Quecksilberdruck, destillirten beide unverändert, das bei 172° schmelzende bei 209° ; bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke aber geht jede theilweise in die isomere Modification über.

So destillirte das schwer lösliche Diorthodichlortolandichlorid von 172° Schmp. bei 354° und lieferte ein krystallinisches Product, welches sich zwischen 118° und 159° verflüssigte. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther liessen sich aus 7.4 g desselben

4.7 g Nadeln vom Schmelzpunkte 172°
 und 2.7 g Tafeln » » 116—126°,
 letzteres also das leichter lösliche isomere Dichlorid in noch nicht ganz reinem Zustande gewinnen. Es waren demnach etwa 36 pCt. des hoch schmelzenden in das niedriger schmelzende umgewandelt worden.

Das leichter lösliche Diorthodichlortolandichlorid von 125—126° Schmp. destillirte zwischen 353° und 356°. Das Destillat schmolz zwischen 109° und 144° und ergab aus 4.2 g nur 0.8 g der schwer löslichen Nadeln des Isomeren, welche bei 172° schmolzen; es waren jetzt demnach nur 19 pCt. in das Isomere übergeführt worden.

Beide Diorthodichlorditolandichloride gehen bei weiterer Entchlorung in dasselbe Diorthodichlortolan über, wenn man sie mit gereinigtem Zinkstaube ohne Zugabe eines Lösungsmittels 6 bis 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Glasrohre auf 200° erhitzt. Das erkaltete Product wird mit Aether ausgezogen, zur Entfernung des Chlorzinks die Lösung mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt und dann abgedampft. Der krystallinische Rückstand destillirte unter 70 mm Druck grösstentheils bei 249°. Der in der Vorlage erstarrte Rückstand wurde aus Aether bis zur Constanz des Schmelzpunktes, der bei 89° lag, umkrystallisirt. Nach der Analyse war der in rhombischen Tafeln krystallisirte Körper das Diorthodichlortolan, $C_6H_4Cl \cdot C : C \cdot C_6H_4Cl$ ¹⁾:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Cl_2$.

Procente: C 68.01, H 3.24 Cl 28.75

Gef. » » 67.55, 67.99, » 3.47, 3.24, » 29.02, 29.03.

Die Ausbeute betrug, wenn von dem hochschmelzenden Dichlorid ausgegangen wurde, etwa 80 pCt. der theoretischen. Das niedriger schmelzende Dichlorid lieferte in ähnlicher Ausbeute das gleiche, bei 89° schmelzende Dichlortolan.

Nach Analogie mit den Tolandichlorüren und Dibromüren wird die höher schmelzende der beiden Verbindungen die plansymmetrische, die niedriger schmelzende die centrisymmetrische sein:



Es bestätigte sich dies auch durch Versuche, welche über die Geschwindigkeit ihrer Entchlorung durch Zink angestellt wurden.

Je 0.5 g des Dichlorides wurden mit 5 g gereinigtem Zinkstaub innig gemischt, in Glasröhren eingeschlossen und darauf neben einander im Oelbade gleich lange auf gleiche Temperaturen erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt erst mit Aether, dann

¹⁾ Vergl. vorige Arbeit von Gill, der dasselbe Dichlortolan aus Diorthodichlormonochlorstilben erhielt.

mit Wasser vollständig ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt und die vereinigte wässrige Lösung mit Silbernitrat ausgefällt. Aus der gewogenen Menge Chlorsilber wurde der Betrag der Zersetzung des Chlorids durch das Metall berechnet. Derselbe betrug bei etwa vierstündigem Erhitzen auf 180°:

	Plansymmetr. v. 172° Schmp.	Centrisymmetr. v. 129° Schmp.
Versuch I	70.60	59.25 pCt.
» II	74.22	62.14 »

Wird eine Lösung des Diorthodichlortolans in warmem Chloroform mit Chlorgas gesättigt, nach zwölfstündigem Stehen abgedampft und das krystallinische Product aus Petroläther umkrystallisirt, so erhält man abermals die beiden geometrisch isomeren Dichloride, von welchen das schwerer lösliche abermals den Schmelzpunkt 172° zeigt, das leichter lösliche dagegen scharf bei 129° schmilzt.

Das letztere, centrisymmetrische, ist jetzt endlich rein.

Analyse: Ber. Procente: C	52.83,	H	2.52,	Cl	44.65.	
Gef. »	»	52.82,	»	2.58,	»	44.69.

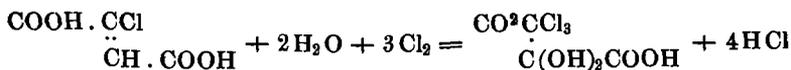
Auch das plansymmetrische gab, wie übrigens auch schon in den früher erhaltenen Präparaten, bei einer Chlorbestimmung den richtigen Halogengehalt.

Analyse: Ber. Procente: Cl	44.65.	
Gef. »	»	44.63.

130. Otto Büchner: Beitrag zur Kenntniss der Trichlorbrenztraubensäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1891, mitgetheilt von J. Wislicenus.]
(Eingegangen am 13. März.)

Bei dem Versuche, die nach Perkin und Duppa durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsteinsäure und Zersetzung des möglichst gereinigten Chlorfumarylchlorid dargestellte Chlorfumarsäure weiter mit Chlor zu verbinden, machte ich die Beobachtung, dass bei Anwesenheit von Wasser Trichlorbrenztraubensäure gewonnen wird:



Ich bin nach mehreren Abänderungen bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben:

Die Lösung von Chlorfumarsäure (das von mir benutzte Präparat schmolz bei 191° und war durch die Analyse als rein erkannt) in