

29. T. van der Linden: Über die Benzol-hexachloride und ihren Zerfall in Trichlor-benzole.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol ohne Mitwirkung von Halogenüberträgern findet bekanntlich keine Kernsubstitution, sondern eine Addition des Chlors statt. Dieses Additionsprodukt enthält zwei isomere, mit α und β in der chemischen Literatur bezeichnete Benzol-hexachloride¹⁾, welche beide mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge 3 Moleküle Salzsäure abspalten und ein flüssiges Trichlorbenzol liefern, welches durch sein Mononitroprodukt als das asymmetrische identifiziert worden ist²⁾. Die Anwesenheit von Isomeren hat kein einziger von den früheren Autoren wahrgenommen, wiewohl Matthews³⁾ verschiedene Versuche dazu machte. Da die Benzolhexachloride als Hexachlorhexamethylene aufzufassen sind, genügt schon eine flüchtige Betrachtung ihrer Formel zur Erkenntnis, daß die Möglichkeit des Entstehens von symmetrischem Trichlorbenzol ebenfalls ziemlich groß ist. Die Bildung des vizinalen Produktes erscheint dagegen a priori unwahrscheinlich, weil dabei die Abspaltung der Salzsäure an zwei *meta*- oder *para*-ständigen C-Atomen stattfinden müßte. Entsteht in Wirklichkeit reines asymmetrisches Trichlorbenzol, so muß das seine Ursache in bestimmten, nicht näher bekannten Einflüssen finden, welche hauptsächlich im Bau des Moleküls selbst oder im Bau der Körper, welche bei der Zerlegung vielleicht als Zwischenstufe auftreten, zu suchen sind. Bemerkenswert ist außerdem, daß auch bei der fortgesetzten Chlorierung des Benzols von den Trichlorbenzolen hauptsächlich das 1,2,4-C₆H₃Cl₃ sich bildet. In diesem Falle aber ist die Ursache, wie bekannt, in dem Einflusse, welchen die schon eingetretenen Chloratome ausüben, zu suchen. Ich stellte mir deshalb die folgenden Fragen:

1. Welche Trichlorbenzole bilden sich beim Zerfall der Benzolhexachloride, und, falls mehrere entstehen, in welchem Verhältnisse bilden sie sich?
2. Inwieweit verhält sich das β -Benzolhexachlorid beim Zerfall von dem α -Isomeren verschieden?
3. Ist es möglich, die Abspaltung der Salzsäure stufenweise auszuführen? — Dieses schien mir deshalb von Interesse, weil es viel-

¹⁾ Faraday, A. ch. [2] 30, 274; Mitscherlich, P. 35, 370; Meunier, A. ch. [6] 10, 227; Schüpphaus, B. 17, 2256 [1884]; Matthews, Soc. 59, 166.

²⁾ Soc. 59, 170. ³⁾ P. Ch. S. 185, 232 [1897].

leicht möglich wäre, die Zwischenstufen $C_6H_5Cl_3$ und $C_6H_4Cl_4$ zu isolieren. Diese Verbindungen sind nicht allein von Bedeutung für die Einsicht in die beim Zerfall auftretenden Einflüsse, sondern letztgenannte Verbindung, $C_6H_4Cl_4$, stellt das Additionsprodukt von zwei Atomen Chlor an Dichlorbenzol vor, welches Holleman und Boeseken¹⁾ als Zwischenverbindung bei der Chlorierung des Dichlorbenzols annehmen.

4. Ist die Abspaltung der Salzsäure aus den Benzolhexachloriden zu verwirklichen mit Hilfe der Katalysatoren $AlCl_3$ und $FeCl_3$, welche bei der Halogenierung der Benzolkohlenwasserstoffe so vortreffliche Dienste leisten?

Die Lösung der dritten Frage ist mir leider nicht gelungen, während die vierte verneinend beantwortet werden muß.

Das α - und β -Benzol-hexachlorid.

Die Benzolhexachloride wurden dargestellt nach der Methode von Matthews²⁾, nach welcher das Chlor in Benzol, das sich über einer 1-proz. Natronlauge befindet, geleitet wird. Das direkte Sonnenlicht wirkt stark beschleunigend. Wie Matthews, erhielt ich außer einem schweren Öl eine feste Krystallmasse. Das Öl wurde von neuem mit Chlor übersättigt, absorbierte aber nur noch sehr wenig, und die neu gebildete Krystallmasse war sehr gering. Zur Trennung des α - und β -Benzolhexachlorids wurden die Krystalle mit Wasserdampf destilliert. Diese Destillation nimmt außerordentlich viel Zeit in Anspruch. Im Gegensatz zu Matthews, der diese Methode als eine quantitative bezeichnet, gelang es mir, zu zeigen, daß ein wenig des β -Isomeren mit übergeht. Bei Auflösung in CCl_4 und langsamer Verdampfung des Lösungsmittels gelingt es nämlich ohne Schwierigkeit, unter dem Mikroskop die Oktaeder des β -Benzolhexachlorides zu erkennen. Durch wiederholte Krystallisation aus 80-proz. Essigsäure und Alkohol erhält man jetzt das α -Benzolhexachlorid ganz rein. Erstarrungspunkt 158° . Das im Destillationskolben Zurückgebliebene krystallisierte man am besten aus Benzol um. Das β -Benzolhexachlorid scheidet sich dann in diamantglänzenden regulären Krystallen ab.

Um die Tatsache zu erklären, daß Matthews (l. c.) nach wiederholtem Umkrystallisieren des rohen Benzolhexachlorids stets als Schmp. 157° (korr.) fand, während doch eine Mischung vorlag, deren Scheidung durch Krystallisation nicht gelang, habe ich die Erstarrungspunkte einiger Mischungen der beiden Isomeren bestimmt.

¹⁾ Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 18, 535 [1910] und Holleman, Die direkte Einführung usw. S. 476.

²⁾ Soc. 59, 166.

% α -Verbindung . . .	100	98	90.1	79.7
Anfangs- } Erst- . . .	158°	156.4°	$\pm 170^\circ$	$\pm 200^\circ$
End- } Punkt . . .	—	—	155.4	155.5

Die beiden Isomeren bilden also ein Eutektikum bei 155.5°. Für die Bildung von Mischkrystallen wurde keine Andeutung gefunden. Zweifelsohne hat Matthews stets diese eutektische Temperatur für den Schmelzpunkt gehalten. Nach wiederholter Umkrystallisation des rohen Benzolhexachlorides fand ich denn auch als Anfangs-Erstarrungspunkt einen Wert, der etwas höher als 200° war, aber bei 155.2° wurde ein sehr scharfer zweiter Erstarrungspunkt wahrgenommen, wobei die ganze Masse erstarrte. Durch die große Differenz der Erstarrungspunkte von α - und β -Benzolhexachlorid liegt die Zusammensetzung des Eutektikums dem reinen α -Isomeren ganz nahe, und diese Tatsache, nebst der geringeren Löslichkeit der β -Verbindung, erklärt die Erfahrung von Matthews.

Zwei neue Benzol-hexachloride.

Das bei der Isolierung des α - und β -Benzolhexachlorids erhaltene Öl wurde einer näheren Untersuchung unterworfen. Matthews (l. c.) hielt dieses Öl für eine Mischung chlorierter Benzolkohlenwasserstoffe und untersuchte es nicht weiter, weil es nur in geringer Quantität entstanden war. Bei meinen Versuchen dagegen hatte sich eine ziemlich große Quantität dieses Öls gebildet. Es wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, eine Flüssigkeit leichter als Wasser, bestand größtenteils aus Benzol und einer sehr kleinen Quantität Monochlor- und Dichlor-benzol. Höher chlorierte Produkte waren hierin nicht anwesend. Die Wasserdampfdestillation wurde eingestellt, sobald wenig mehr überdestillierte. Im Destillationskolben war jetzt eine zähe Masse zurückgeblieben. Diese Masse wurde mit etwa dem doppelten Volumen Äther behandelt. Es schied sich eine feine, weiße Krystallmasse ab, welche scharf abgesogen wurde. Die Krystalle schmolzen unscharf zwischen 140° und 150°. Bei der Wasserdampfdestillation ging nunmehr eine weiße Substanz über, welche, aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, bei 157° schmolz und α -C₆H₄Cl₆ war. Der Destillationsrückstand war größtenteils β -C₆H₄Cl₆.

Die oben erhaltene ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war ein braungelbes Öl, das nach einigen Tagen nahezu ganz erstarrte. Dieses Öl spaltete mit alkoholischer Kalilauge unter Wärmeentwicklung momentan Salzsäure ab. Eine Titration der abspaltbaren Salzsäure nach Vol-

hard lieferte 93 % des theoretischen, auf $C_6H_6Cl_6$ berechneten Wertes. Es bestand deshalb größtenteils aus Benzolhexachlorid.

Die nach einigen Tagen aus dem Öl entstandene Krystallmasse wurde mit wenig Alkohol in einem Mörser verrieben; nur ein Teil von den Krystallen löste sich. Der Rückstand bildete eine weiße, sehr unscharf zwischen $\pm 96^\circ$ und $\pm 110^\circ$ schmelzende Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus möglichst wenig kochendem Äther schieden sich schöne, rautenförmige Krystalle ab, Schmp. $110-113^\circ$. Nach völliger Verdampfung des Äthers wurde der Rückstand umkrystallisiert aus 80-proz. Essigsäure. Die sich abscheidenden, breiten und flachen Nadeln wurden, so lange die Mutterlauge noch nicht ganz abgekühlt war, abgesogen. Diese Krystalle schmolzen bei $108-111^\circ$. Eine Mischprobe dieser Krystalle mit den rautenförmigen hatte den Schmp. 110° . Die Nadeln und die Rauten sind also dieselbe Substanz. Dieses erhellte weiter aus der Tatsache, daß die Nadeln aus Äther ebenfalls in Rauten krystallisierten.

Das im Eisessig Zurückgebliebene wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag in Äther gelöst. Läßt man jetzt den Äther sehr langsam verdampfen, z. B. in einem Erlenmeyer-Kolben, so setzen sich neben einer feinen Krystallmasse große rautenförmige Krystalle ab, welche man sehr leicht aussuchen und mit einer Pinzette isolieren kann. Die Nadeln und Rauten wurden vereinigt und wiederholt aus 80-proz. Essigsäure und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. (cap.) $112-113^\circ$. Erstarrungspunkt 112.7° . Das Umkrystallisieren wurde fortgesetzt, bis der Erstarrungspunkt sich nicht mehr änderte.

Mit alkoholischer Kalilauge spaltet die Substanz schon in der Kälte 3 Moleküle Salzsäure ab.

0.157 g Subst.: 16.31 ccm 0.1-n. $AgNO_3$.

$C_6H_6Cl_6$. Ber. HCl 59.1 mg. Gef. HCl 59.5 mg.

Zur Bestimmung des gesamten Chlors wurde die Methode von Marryott¹⁾, aber in etwas modifizierter Weise, angewendet.

0.1–0.2 g Substanz wurden in 10 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 1–2 g metallisches Kalium und läßt durch einen Scheidetrichter tropfenweise 7 ccm absoluten Alkohol unter fortwährendem Umschütteln zufließen; je nachdem die Reaktion mehr oder weniger energisch verläuft, regelt man das Zufließen des Alkohols. Wenn der Alkohol zugefügt und das Kalium nahezu ganz gelöst ist, wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt spült man die Lösung mit Wasser in eine Schale und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Benzol verdampft ist. Durch Titration nach Volhard bestimmt man zuletzt das Chlor. Dieses Verfahren lieferte sehr gute Resultate.

¹⁾ Amer. Journ. Science [4] 30, 378.

0.1245 g Sbst.: 25.65 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ber. Cl 73.2. Gef. Cl 73.2.

Diese Substanz ist also ein neues, noch unbekanntes Benzolhexachlorid. In Übereinstimmung mit den zwei schon bekannten nenne ich es γ -Benzol-hexachlorid. Dieses neue Isomere ähnelt übrigens auch in seinen anderen Eigenschaften den zwei schon bekannten Hexachloriden. Weder durch rauchende Salpetersäure noch durch rauchende Schwefelsäure wird es bei 100° angegriffen. Die bei den Krystallisationen aus Äther neben den Rauten erhaltene feinere Krystallmasse wurde aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, sie bestand hauptsächlich aus α - $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$.

Von der alkoholischen Lösung (s. oben) wurde auf dem Wasserbade der Alkohol abgedampft. Der Rückstand war ein schweres Öl, das nach langem Stehen nur partiell erstarrte. Die gebildeten Krystalle wurden abgesogen und aus Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde eine Krystallfraktion erhalten, welche bei 132° schmolz, aber erst bei 170° ganz durchsichtig wurde, woraus sich die Anwesenheit von β -Benzolhexachlorid vermuten ließ. Bei der Destillation mit Wasserdampf setzte sich in der Vorlage eine Substanz in der Form feiner, glänzender Plättchen ab, welche sich in polarisiertem Lichte leicht als Zwillingskrystalle erkennen ließen. Sie schmolz etwas unscharf zwischen 129 — 132° , ist also noch nicht ganz rein. Mit alkoholischer Lauge spaltet die Substanz schon in der Kälte 3 Moleküle Salzsäure ab, wenn man annimmt, daß der Substanz die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ zukommt.

0.118 g Sbst.: 11.76 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ber. HCl 44.4 mg. Gef. HCl 42.9 mg.

Total Chlor (wie oben bestimmt):

0.100 g Sbst.: 20.65 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ber. Cl 73.2. Gef. Cl 73.3.

Auch diese Substanz ist also ein neues, noch unbekanntes Benzolhexachlorid. Ich nenne es δ -Benzol-hexachlorid. Diese δ -Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich stark löslich, besonders in Äther, weshalb sie sich schwer durch Umkrystallisieren rein erhalten läßt. Wie die drei anderen Isomeren wird auch diese Verbindung durch rauchende Salpetersäure oder Schwefelsäure bei 100° nicht angegriffen. Da sie weiter in Salpetersäure in der Wärme ziemlich stark, aber in der Kälte wenig löslich ist, kann man sie zur weiteren Reinigung am besten aus diesem Lösungsmittel umkrystallisieren. Leider hatte ich zu wenig Substanz, um weitere Experimente ausführen zu können.

Das oben durch Absaugen erhaltene Öl erstarrte auch nach langem Stehen nicht. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, weitere Produkte aus ihm zu isolieren.

Das Öl wurde der Vakuumdestillation unterworfen, und in der Hauptfraktion wurde die abspaltbare Salzsäure bestimmt. Sie ergab den für $C_6H_6Cl_6$ berechneten Wert.

Die Isolierung dieser zwei neuen Benzolhexachloride ist von Interesse für die Einsicht in die Struktur dieser Additionsprodukte und in die des Benzols, weil von einigen Autoren, z. B. Matthews¹⁾, Versuche gemacht worden sind, die Struktur der Benzolhexachloride aus einer bestimmten Benzolstruktur abzuleiten. Matthews stellte an der Hand der Benzolformel von Sachse²⁾ und später derjenigen von Collie³⁾ für die zwei Benzolhexachloride Stereoformeln auf, für die α -Verbindung eine Art *trans*-, für die β -Verbindung eine Art *cis*-Formel. Da aber die Entstehung dieser Formeln aus obengenannten Benzolformeln die Möglichkeit von nur zwei und nicht mehr Benzolhexachloriden bedingt, so tragen diese Auffassungen, nach der Isolierung neuer Isomere, ihr Urteil in sich selbst.

Die Wernersche Auffassung, welche die Möglichkeit von acht isomeren Benzolhexachloriden zuläßt, stimmt besser mit den Tatsachen überein. Die Stereoisomerie findet hier ihre Ursache in der verschiedenen Verteilung der Wasserstoff- und Chlor-Atome an der Unter- oder Oberseite der Fläche, in welcher sich die sechs Kohlenstoffatome befinden. Welche von diesen acht Stereoformeln jedem der vier jetzt bekannten Benzolhexachloride zuerteilt werden muß, darüber läßt sich vorläufig absolut keine Entscheidung treffen. Die Benennungen *cis*- oder *trans*-, die manchmal den Hexachloriden gegeben werden, können denn auch nur verwirrend wirken und sind deshalb zu verwerfen.

Methode zur Analyse der Zerlegungsprodukte.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der bei der Zerlegung der Benzolhexachloride erhaltenen Mischungen von Trichlorbenzolen wurde die thermische Analyse angewendet, und zwar, weil sich herausstellte daß alle drei Trichlorbenzole entstehen, die Methode van der Linden⁴⁾. Weil diese Methode die Konstruktion mindestens einer binären und einer ternären Erstarrungspunktslinie der drei reinen Trichlorbenzole erfordert, war in erster Linie die Darstellung der reinen Trichlorbenzole notwendig.

¹⁾ Soc. 61, 111 [1892]; P. Ch. S. 185, 232 [1897].

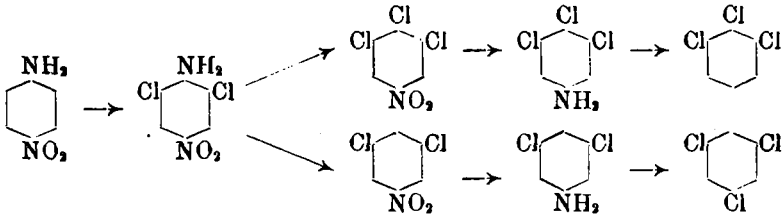
²⁾ B. 23, 1363 [1890]. ³⁾ P. Ch. S. 182, 143 [1897].

⁴⁾ Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 18, 751 [1910]; R. 30, 314 [1911].

Für die Darstellung des asymmetrischen Trichlorbenzols wurde *p*-Dichlorbenzol nitriert, das Nitroprodukt reduziert und zuletzt die Aminogruppe nach Sandmeyer durch Chlor ersetzt.

α -C₆H₃Cl₃. Sdp. 209°. Erst.-Punkt 16.6°.

Das symmetrische und das vizinale Trichlorbenzol wurden beide aus *p*-Nitranilin nach dem untenstehenden Schema dargestellt¹⁾.



Hierbei ist noch das Folgende zu bemerken:

Die Überführung des *p*-Nitranilins in Dichlor-*p*-nitranilin lieferte nach dem Reidingschen Rezept eine gute Ausbeute. Der Ersatz der Amidogruppe in dem Dichlor-*p*-nitranilin durch Chlor oder Wasserstoff lieferte nur dann eine gute Ausbeute, wenn er ausgeführt wurde nach der schönen Diazotierungsmethode von Witt²⁾ in rauchender Salpetersäure. Die Reduktion der Nitroverbindungen gelang ohne Schwierigkeit mit Schwefelsäure und Eisenpulver nach dem Rezept von Holleman und Sluiter³⁾. Die letzte Phase dieser Darstellung, die Diazotierung des 3.4.5-Trichloranilins einerseits und des 3.5-Dichloranilins andererseits aber lieferte auf keinerlei Weise, auch nicht nach dem Verfahren Witts, eine befriedigende Ausbeute, im günstigsten Falle war sie 40–50%.

1.2.3-C₆H₃Cl₃. Erst.-Punkt 52.4°.

1.3.5-C₆H₃Cl₃. > 62.7°.

Mit Hilfe dieser ganz reinen Komponenten wurden zwei binäre Erstarrungspunkt-Diagramme, nämlich von Gemischen des 1.2.4- und des 1.3.5-Trichlorbenzols, und von denen des 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzols bestimmt. Von den ternären, das Verhältnis von 1.2.3- zu 1.3.5-, von 1.2.4- zu 1.3.5- und von 1.2.4- zu 1.2.3-Trichlorbenzol angehenden Linien wurde nur ein Teil bestimmt, weil die totale Kenntnis dieser Linien für die Analyse nicht notwendig war. (Man vergleiche über die Bestimmung von derartigen Linien: R. 30, 312.)

I. Erstarrungspunkte der Mischungen von 1.2.3- und 1.2.4-Trichlorbenzol.

1.2.3	100	84.6	72.6	59.8	49.7	39.7	24.9	19.7	10.2	0.0%
Anfangs-} Erst.-	52.4	44.1	36.9	28.1	20.1	10.9	4.6	7.3	12.0	16.6°
End-} Punkt	—	—	—	—	+ 2.6	—	+ 2.7°	—	—	—

¹⁾ Siehe auch Reiding, R. 23, 357 [1904].

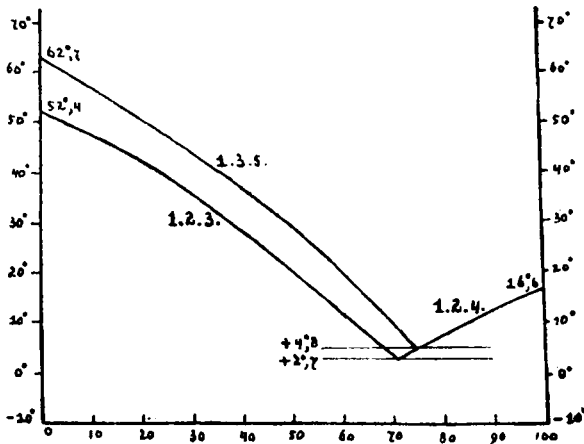
²⁾ B. 42, 2953 [1909]

³⁾ R. 25, 186 [1906].

II. Erstarrungspunkte der Mischungen von 1.3.5- und 1.2.4-Trichlor-benzol.

1.3.5	100	87.1	79.1	68.7	59.7	49.8	40.0	31.0	20.4	9.2	0.0%
Anfangs-}Erst-	62.7	55.1	50.4	43.4	36.8	29.0	19.4	—	7.0	12.6	16.6°
End-}Punkt	—	—	—	—	—	—	4.6	4.75	4.8°	—	—

Werden diese Schmelzkurven im selben Koordinatensystem gezeichnet, Fig. 1, so fallen die Teile, wo das 1.2.4-Trichlorbenzol beim Anfangs-Erstarrungspunkt krystallisiert, zusammen. Deshalb ist es erlaubt, wenn der Anfangs-Erstarrungspunkt eines Gemisches der drei Trichlorbenzole zu diesem Teile der Schmelzkurve gehört, den Gehalt an 1.2.4-Trichlorbenzol direkt aus obestehenden binären Schmelzkurven abzulesen; mit einem Wort, in diesem Falle darf die von mir aufgestellte vereinfachte Analysenmethode¹⁾ für ternäre Systeme angewendet werden.



Wie bei den binären Kurven gelang die Bestimmung der ternären ohne besondere Schwierigkeiten; Impfung ist hier allerdings geboten.

III. Zweite Erstarrungspunkte von ternären Gemischen, aus welchen beim Anfangs-Erstarrungspunkt 1.2.4-Trichlor-benzol krystallisiert.

% 1.2.3	% 1.3.5	zweiter Erst.-Punkt
100	—	+ 2.7°
89.05	10.95	+ 1.2°
78.9	21.1	— 0.45°
70.1	29.9	— 2.2°

¹⁾ R. 30, 314; Akad. v. Wet. Amsterdam 18, 751 [1910].

Die Prozentzahlen sind berechnet auf die Gesamtmenge 1.2.3- + 1.3.5-Trichlorbenzol, weil der zweite Erstarrungspunkt unabhängig ist von der Quantität der beim Anfangs-Erstarrungspunkt auskrystallisierenden Komponente.

IV. Idem, doch beim Anfangs-Erstarrungspunkt krystallisiert 1.2.3-Trichlorbenzol.

% 1.2.4	% 1.3.5	zweiter Erst.-Punkt
100	—	+ 2.7°
90.0	10.0	— 0.9°
78.5	21.5	— 4.7°

V. Idem, doch beim Anfangs-Erstarrungspunkt krystallisiert 1.3.5-Trichlorbenzol.

% 1.2.4	% 1.2.3	zweiter Erst.-Punkt.
100	—	+ 4.8°
89.6	10.4	+ 1.1°
74.8	20.2	— 2.8°

Die Zerlegung der Benzol-hexachloride.

A. α -Benzol-hexachlorid.

Das α -Benzolhexachlorid wurde mit verschiedenen, Salzsäure abspaltenden Mitteln zerlegt; dieses geschah, um die Frage zu lösen, ob eine Änderung des Salzsäure abspaltenden Mittels eine Verschiedenheit der Zerlegungsprodukte mit sich führe. Ebenso wurde versucht, einen eventuellen Einfluß der Temperatur zu bestimmen.

Die Zerlegung mit alkoholischer Lauge wurde auf folgende Weise ausgeführt:

5 g dieser Substanz wurden am Rückflußkühler mit 50 ccm absolutem Alkohol gekocht. Als alles gelöst war, wurde alkoholische Lauge im Überfluß zugefügt, aber so langsam, daß die Lösung fortwährend im Sieden blieb. Es bildete sich momentan ein Niederschlag des Alkalichlorides. Falls Äthylalkohol angewendet war, wurde eine halbe Stunde, falls Methylalkohol eine Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende Trichlorbenzol in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende flüssige Trichlorbenzol wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Zur Kontrolle dieser Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und der sich daran knüpfenden thermischen Analyse wurde ein Gemisch

der drei Trichlorbenzole von bekannter Zusammensetzung auf oben beschriebene Weise behandelt. Es ergab sich die Zusammensetzung von:

74.3% 1.2.4-; 20.4% 1.2.3-; 5.3% 1.3.5-Trichlorbenzol.

Nach der Verarbeitung wurde als erster Erstarrungspunkt + 4.1°, als zweiter - 0.8° gefunden. Aus den Kurven I und III läßt sich als Zusammensetzung des Gemisches ableiten:

74.1% 1.2.4-; 20.0% 1.2.3-; 5.9% 1.3.5-Trichlorbenzol.

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den berechneten ist sehr befriedigend.

Die Abspaltung der Salzsäure wurde weiter noch mit Pyridin und Chinolin ausgeführt.

Die Abspaltung war quantitativ, wenn 5 g α -Benzolhexachlorid während einer Stunde mit 50 ccm Pyridin gekocht wurden. Bei Anwendung von Chinolin mußten 5 g der Substanz während etwa zehn Stunden auf 110–120° gehalten werden. Zur Neutralisation des basischen Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt in verdünnte Salpetersäure gegossen. Die Ausbeute an Trichlorbenzol bei jedem Versuche war etwa 80% der theoretischen, also eine sehr befriedigende, wenn man in Betracht zieht, mit welcher geringen Quantität α -Benzolhexachlorid jedesmal die Zerlegung vorgenommen wurde.

Untenstehende Tabelle vereinigt die erhaltenen Werte.

Bei den Versuchen 1, 6, 7 und 9 wurde durch Titration nach Volhard die abgespaltene Salzsäure bestimmt. In allen Fällen war sie gerade der Wert, der für die Abspaltung von drei Molekülen berechnet wird.

α -C ₆ H ₆ Cl ₆	1.2.4 %	1.2.3 %	1.3.5 %	Temperatur
1. Äthylalkohol. Kali	77.2	16.9	5.9	80°
2. » »	75.1	17.0	7.9	80°
3. » »	75.9	17.2	6.9	40°
4. » Natron	75.9	17.6	6.5	80°
5. Methylalkohol. Kali	76.4	16.5	7.1	67°
6. » Natron	76.1	16.3	7.6	67°
7. Pyridin	86.8	3.2	10.0	117°
8. »	86.8	7.1	6.1	117°
9. Chinolin	84.8	6.7	8.5	110–120°

Aus obigen Zahlen geht hervor:

Folgerungen:

1. Nicht nur das 1.2.4-Trichlorbenzol entsteht bei der Zerlegung des Benzolhexachlorids, wie die älteren Untersucher angeben, sondern es bilden sich auch die zwei anderen Isomeren.

2. Die Temperatur, bei welcher die Zerlegung vorgenommen wird, hat keinen merklichen Einfluß auf das Verhältnis der isomeren Trichlorbenzole (siehe Versuch 1 und 3).

3. Das Verhältnis der Isomeren ändert sich ebenfalls nicht, wenn man in dem Salzsäure abspaltenden Agens das Kali durch Natron oder den Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt (Versuche 1, 4, 5 und 6).

4. Eine sehr große Änderung im Salzsäure abspaltenden Mittel und zugleich im Medium, in welchem die Reaktion verläuft, bringt eine ziemlich starke Änderung in dem Verhältnis der entstehenden Trichlorbenzole mit sich. Die chemische Analogie von Pyridin und Chinolin zeigt sich in der Tatsache, daß bei beiden die isomeren Trichlorbenzole in nahezu demselben Verhältnis entstehen (Versuche 7, 8 und 9).

5. Der höhere Gehalt an 1.2.4-Trichlorbenzol bei den Versuchen mit Pyridin und Chinolin entsteht auf Kosten des vizinalen, während der Gehalt an dem symmetrischen Trichlorbenzol bei jedem Versuche nahezu derselbe ist.

Analytische Belege zu obigen Versuchen.

Versuch 1. Anfangs-Erst.-Punkt $5.7^{\circ} = 77.2\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol (Kurve I). Zweiter Erstarrungspunkt (am unvermischtem Reaktionsprodukt): -1.4° . Aus Kurve III berechnet sich für das Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol: 74.1:25.9%; Gehalt an 1.2.3 deshalb 16.9% und an 1.3.5: 5.9%.

Versuch 2. Anfangs-Erst.-Punkt $+4.6^{\circ} = 75.1\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -2.6° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol: 68.1:31.9%. 1.2.3 = 17.0%, 1.3.5 = 7.9%.

Versuch 3. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.0^{\circ} = 75.9\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Es gelang mir nicht, den zweiten Erstarrungspunkt am unvermischtem Reaktionsprodukt zu bestimmen, weshalb so viel 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt wurde, daß dieses beim Anfangs-Erst.-Punkt auskristallisierte. Der zweite Erstarrungspunkt zeigt dann aber das Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol an (Kurve IV). Zweiter Erstarrungspunkt -0.3° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 91.7:8.3%. Gehalt an 1.3.5 deshalb $\frac{8.3}{91.7} 75.9 = 6.9\%$, 1.2.3 = 17.2%.

Versuch 4. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.0^{\circ} = 75.9\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -1.6° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol 73.2:26.8% (Kurve III). Gehalt an 1.2.3 = 17.6%, 1.3.5 = 6.5%.

Versuch 5. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.3^{\circ} = 76.4\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -2.2° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol 69.6:30.4%. Gehalt an 1.2.3 = 16.5%, 1.3.5 = 7.1%.

Versuch 6. Anfangs-Erst.-Punkt $+5.1^{\circ} = 76.1\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zweiter Erstarrungspunkt -2.5° . Verhältnis von 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol 68.6 : 31.4%. Gehalt an 1.2.3 = 16.3%, 1.3.5 = 7.6%.

Zur Kontrolle wurde hier ebenfalls das Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol im Reaktionsprodukt bestimmt. Zu 1 g wurde 0.300 g 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt, so daß diese Substanz beim Anfangs-Erst.-Punkt kristallisierte. Zweiter Erstarrungspunkt -0.4° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 91.4 : 8.6% (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 7.2%.

Versuch 7. Anfangs-Erst.-Punkt $10.6^{\circ} = 86.8\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Bei diesem Gehalt an 1.2.4-Trichlorbenzol ist es nicht möglich, den zweiten Erstarrungspunkt am unvermischten Reaktionsprodukt zu bestimmen, weshalb 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt wurde. Zweiter Erstarrungspunkt -1.0° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 89.7 : 10.3% (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 10.0%, 1.2.3 = 3.2%.

Versuch 8. Anfangs-Erst.-Punkt $10.6^{\circ} = 86.8\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zur Bestimmung eines zweiten Erstarrungspunktes wurde 1.3.5-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.1^{\circ}$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol 92.4 : 7.6% (Kurve V). Gehalt an 1.2.3 = 7.1%, 1.3.5 = 6.1%.

Versuch 9. Bei der Aufarbeitung dieses Reaktionsproduktes wurde nach der Vakuumdestillation das Produkt mit wenig konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt zur Entfernung von eventuell anwesendem Chinolin. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde die Flüssigkeit mit einigen Körnern gebrannten Kalkes getrocknet, und an diesem Produkt wurden die Erstarrungspunkte bestimmt.

Anfangs-Erst.-Punkt $9.6^{\circ} = 84.8\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. 1.3.5-Trichlorbenzol wurde zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.2^{\circ}$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol 92.7 : 7.3% (Kurve V). Gehalt an 1.2.3 = 6.7%, 1.3.5 = 8.5%.

Die Zerlegung des α -Benzolhexachlorides mit Anilin verläuft noch viel langsamer als die mit Chinolin. Nach einer Erbitzung mit Anilin während 5 Stunden auf $110-120^{\circ}$ waren nur etwa 20% der Substanz in Trichlorbenzol und Salzsäure übergegangen.

B. β -Benzolhexachlorid.

Zur quantitativen Zerlegung des β -Isomeren wurde die Substanz während 4 Stunden am Rückflußkühler mit einem Überfluß alkoholischer Lauge gekocht. Die weitere Aufarbeitung geschah wie beim α -Isomeren. Die abgespaltene Salzsäure wurde titrimetrisch bestimmt, sie war der theoretisch berechnete Wert.

β -C ₆ H ₆ Cl ₆	1.2.4 %	1.2.3 %	1.3.5 %	Temperatur
10. Äthylalkohol. Kali . . .	86.4	5.3	8.3	80°

Die Zerlegung des β -Benzolhexachlorides liefert die Trichlorbenzole in einem anderen Verhältnis, als die des α -Isomeren, was auch zu erwarten war. Wenn man aber obenstehende Werte mit den beim α -Isomeren erhaltenen vergleicht, wo die Zerlegung mit Pyridin oder Chinolin ausgeführt wurde, sieht man eine merkwürdige Übereinstimmung. Deshalb drängt sich die Frage auf, ob wir es hier mit einer zufälligen Übereinstimmung zu tun haben oder ob möglicherweise in Pyridin und Chinolin das α -Isomere sich in das β -Isomere umwandelt, bevor die Salzsäure sich abspaltet. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Verhalten des β -Isomeren Pyridin gegenüber untersucht.

0.510 g β -C₆H₆Cl₆ wurde mit 5—6 ccm Pyridin während einer Stunde gekocht. Darauf wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und die abgespaltene Salzsäure nach Volhard titriert.

Gef. 8.8 mg. Ber. 192 mg.

Nur $\pm 5\%$ des β -C₆H₆Cl₆ waren zerlegt. Das β -C₆H₆Cl₆ spaltet sich also sehr schwer unter Einwirkung von Pyridin, so daß die oben ausgesprochene Hypothese nicht zutrifft und die Übereinstimmung deshalb bloß eine zufällige ist.

C. γ -Benzol-hexachlorid.

Die Zerlegung des γ -Isomeren und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah ganz wie beim α -Isomeren.

γ -C ₆ H ₆ Cl ₆	1.2.4 %	1.2.3 %	1.3.5 %	Temperatur
11. Äthylalkohol. Kali . . .	82.4	4.7	12.9	80°

Auch in diesem Falle bilden sich also wieder alle drei Isomeren, aber in etwas anderem Verhältnisse, als bei den anderen Benzolhexachloriden.

Das δ -Benzolhexachlorid isolierte ich in zu geringer Quantität, als daß ich die Zerlegung quantitativ hätte verfolgen können.

Analytische Belege.

Versuch 10. Anfangs-Erst.-Punkt $+10.3^\circ = 86.4\%$ 1.2.4-Trichlorbenzol. Zur Bestimmung eines zweiten Erstarrungspunktes wurde 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt -0.8° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 90.4 : 9.6 % (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 9.2 %, 1.2.3 = 4.4 %.

Kontrollebestimmung. 1.3.5-Trichlorbenzol wurde zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.4^\circ$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol

93.2 : 6.8 %. Gehalt an 1.2.3 = 6.3 %, 1.3.5 = 7.3 %. Die Mittelwerte sind in die Tabelle aufgenommen.

Versuch 11. Anfangs-Erst-Punkt $8.4^{\circ} = 82.4\%$ 1.2.4 Trichlorbenzol.

a) 1.2.3-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt -2.3° . Verhältnis von 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol 85.8 : 14.2 % (Kurve IV). Gehalt an 1.3.5 = 13.6 %, 1.2.3 = 4.0 %.

b) 1.3.5-Trichlorbenzol zugefügt. Zweiter Erstarrungspunkt $+2.2^{\circ}$. Verhältnis von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol 93.8 : 6.2 % (Kurve V). Gehalt an 1.2.3 = 5.4 %, 1.3.5 = 12.2 %.

Die oben zitierten Zahlen sind die Mittelwerte.

Die bisher angewendeten, Salzsäure entziehenden Mittel hatten alle einen mehr oder weniger stark basischen Charakter. Es war die Frage, ob sich die Zerlegung auch ausführen ließ mit geringen Quantitäten von Katalysatoren wie $AlCl_3$ oder $FeCl_3$. Als Lösungsmittel bei diesen Versuchen wurde Tetrachlorkohlenstoff angewendet. Die Benzolhexachloride wurden hierin gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine geringe Quantität $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ zugefügt und die Lösung während 3 Stunden gekocht. Eventuell sich abspaltende Salzsäure wurde in vorgelegter alkoholischer Lauge aufgefangen, aber bei keinem Versuch trat eine merkliche Salzsäureentwicklung ein. Bei Verdampfung des Tetrachlorkohlenstoffs krystallisierten stets die Benzolhexachloride unverändert aus.

Versuche zur stufenweisen Abspaltung.

5 g α - $C_6H_6Cl_6$ wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst, und der siedenden Lösung wurde tropfenweise soviel methylalkoholische Natronlauge zugefügt, als zur Abspaltung nur eines Moleküls Salzsäure berechnet war. Jetzt wurde der Methylalkohol größtenteils abgedampft. Nach Abkühlung krystallisierte unverändertes α - $C_6H_6Cl_6$, Schmp. 157° . Derselbe Versuch wurde mit Äthylalkohol und äthylalkoholischem Kali wiederholt, aber auch in diesem Falle wurde unverändertes α - $C_6H_6Cl_6$ wiedergewonnen. Auch beim β -Isomeren war das Resultat dasselbe. Weiter wurde der Versuch, jedoch jetzt bei Zimmertemperatur, ausgeführt mit dem α - und dem γ -Isomeren, aber auch so gewinnt man die unveränderten Substanzen größtenteils zurück. Es gelang also nicht, die Abspaltung stufenweise auszuführen; stets spalteten sich drei Moleküle Salzsäure zugleich ab.

Beweise für die Bildung des 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzols.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde aus den Anfangs- und den zweiten Erstarrungspunkten berechnet. Ohne weiteres wurde deshalb angenommen, daß die Reaktionsprodukte nur aus Trichlorbenzolen beständen und die Herabsetzung der Erstarrungspunkte nur durch 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol verursacht werden könne. Um dessen ganz gewiß zu sein, habe ich eines von den

Reaktionsprodukten (4) fraktioniert und von den zuerst und den zuletzt übergegangenen Tropfen der Brechungsindex bestimmt.

Der erste Tropfen destillierte absolut klar bei 208.5°.

Erste Fraktion 4 Tropfen	$n_{20} = 1.5730$
Letzte » 2 »	$n_{20} = 1.5734$
Rückstand im Kolben	$n_{19.5} = 1.5735$

Bei niedrigerer Temperatur siedende Substanzen müssen sich in der ersten Fraktion, höher siedende in der letzten oder im Rückstand angehäuft haben. Daß die drei Werte nahezu dieselben sind, deutet schon auf die Abwesenheit von Fremdstoffen hin.

Die Brechungsindices des 1.2.3- und des 1.3.5-Trichlorbenzols wurden auf folgende Weise annähernd bestimmt.

1.2.4-C ₆ H ₃ Cl ₃	$n_{19} = 1.5732$
50 % 1.2.4 + 50 % 1.2.3	$n_{19} = 1.5754$
Durch Extrapolation für 1.2.3	$n_{19} = 1.5776$
69 % 1.2.4 + 31 % 1.3.5	$n_{19} = 1.5711$
Durch Extrapolation für 1.3.5	$n_{19} = 1.5662$

Mit diesen Werten läßt sich annähernd für den Brechungsindex des Reaktionsproduktes 4 berechnen:

$$0.759 \times 1.5732 + 0.176 \times 1.5776 + 0.065 \times 1.5662 = 1.5735.$$

Vergleicht man diesen Wert mit den drei oben erhaltenen, so ist es deutlich, daß merkliche Quantitäten Fremdstoffe unmöglich anwesend sein können. Die Reaktionsprodukte bestehen also nur aus Trichlorbenzolen.

Rein chemisch war bisher nur die Anwesenheit des 1.2.4-Trichlorbenzols im Reaktionsprodukt bewiesen. Es war mir deshalb erwünscht, dieses auch für das 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol zu tun.

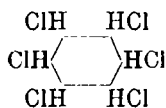
170 g des rohen Benzolhexachlorides wurden mit alkoholischer Lauge gekocht. Das erhaltene Trichlorbenzol wurde zur partiellen Trennung der Isomeren fraktioniert. Dieses führte aber absolut nicht zum Ziel, weil die Siedepunkte der drei Trichlorbenzole einander ganz nahe liegen. Die Trennung mittels der Sulfonierungsprodukte gelang besser.

Die drei Trichlorbenzole lassen sich ziemlich leicht in die entsprechenden Sulfosäuren überführen, wenn man sie während einiger Stunden auf der Maschine mit einem Überschuß rauchender Schwefelsäure (15 % Schwefelsäureanhydrid) schüttelt. Das *symmetrische* Trichlorbenzol löst sich etwas weniger leicht als die beiden anderen. Die schwefelsauren Lösungen wurden in Wasser ausgegossen und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Bariumsalz der 1.2.4-Trichlorbenzol-sulfosäure kristallisiert in der Form langer, glänzender Nadeln oder Stäbchen, schwer löslich in Wasser; das Bariumsalz der 1.2.3-Trichlorbenzol-sulfosäure in der Form schimmernder, sechsseitiger Blättchen, ebenfalls wenig löslich in Wasser, und das Bariumsalz der 1.3.5-Trichlorbenzol-sulfosäure in der Form viel größerer, sternförmig gruppiert Blätter, ebenfalls schwer löslich in Wasser.

Das aus 170 g Benzolhexachlorid erhaltene Trichlor-benzol wurde auf dieselbe Weise in die Sulfosäuren übergeführt, die Lösung in Wasser ausgegossen und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, die so erhaltenen Mutterlaugen wurden vereinigt und einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die zuerst erhaltenen Krystallfraktionen bestanden nur aus den glänzenden Nadeln des Bariumsalzes der 1.2.4-Trichlor-benzol-sulfosäure. Bei weiterer Verdampfung des Lösungsmittels aber krystallisierten neben den Nadeln die kleinen, sechsseitigen Blättchen des Bariumsalzes der 1.2.3-Trichlor-benzol-sulfosäure. Die Krystalle des Bariumsalzes der 1.3.5-Trichlor-benzol-sulfosäure gelang es mir nicht auf diese Weise wahrzunehmen.

Die zuletzt erhaltene Krystallfraktion, nahezu ganz aus Blättern bestehend, wurde in die freie Sulfosäure übergeführt, und diese wurde während einiger Stunden auf 260° erhitzt. Eine geringe Quantität einer festen Substanz sublimierte in langen Nadeln in den vorgelegten Kühler. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war 63°, und mit 1.3.5-Trichlor-benzol gemischt schmolzen sie bei 63—64°. Es war deshalb *symmetrisches* Trichlor-benzol. Jeder Zweifel an dem Entstehen der drei Trichlor-benzole bei der Zerlegung der Benzolhexachloride ist deshalb beseitigt.

Als Hauptprodukt der Zerlegung der Benzolhexachloride entsteht in allen Fällen das *asymmetrische* Trichlor-benzol. Betrachten wir die für alle isomeren Benzolhexachloride geltende Strukturformel, weil uns, wie schon oben bemerkt, von den Stereo-



formeln nichts Näheres bekannt ist, und nehmen wir an, daß die Abspaltung der Salzsäure hauptsächlich an zwei nebeneinander stehenden C-Atomen stattfindet — eine Annahme, die mir berechtigt scheint, weil auch bei den aliphatischen Verbindungen Abspaltung von Halogenwasserstoff meistens an neben einander stehenden C-Atomen geschieht —, so kann man sich leicht überzeugen, daß die Möglichkeit, daß 1.2.4-Trichlor-benzol sich bildet, weitaus die größte ist. Daneben aber ist auch die Möglichkeit, daß 1.3.5-Trichlor-benzol sich bildet, noch eine ziemlich große. Die Entstehung des vizinalen ist aber unmöglich, wenn die Salzsäure-Abspaltung nur an neben einander stehenden C-Atomen stattfindet. Wenn deshalb die Zerlegung der Benzolhexachloride bis etwa 17% des

vizinalen Trichlor-benzols liefert, so müssen wir auf eine erhebliche Abspaltung von Salzsäure an nicht neben einander stehenden C-Atomen schließen; ob sie in *meta*- oder *para*-Stellung sich befinden, bleibt aber unentschieden.

Wie ich schon früher bemerkte, bildet sich auch bei der direkten Einführung von drei Atomen Chlor in das Benzol das 1.2.4-Trichlorbenzol als Hauptprodukt. Ein näherer Vergleich mit meinen hier erhaltenen Zahlen ist leider nicht möglich, weil quantitative Untersuchungen über diese Einführung ganz fehlen. Mouneyrät und Pouret¹⁾ chlorierten ein Gemisch von *m*- und *p*-Dichlorbenzol und erhielten etwa gleiche Quantitäten an *symmetrischem* und *asymmetrischem* Trichlorbenzol und nur sehr wenig des vizinalen Trichlorbenzols, während Cohen und Hartley²⁾ reines *o*- und reines *m*-Dichlorbenzol chlorierten und in beiden Fällen nur 1.2.4-Trichlorbenzol isolierten. Ich muß aber bemerken, daß es sehr zu bezweifeln ist, ob dieser Vergleich neue Gesichtspunkte eröffnen würde, weil wir es im Grunde mit ganz verschiedenen Prozessen zu tun haben.

Amsterdam, Januar 1912. Organ.-chem. Univ.-Laboratorium.

30. Emil Fischer, Julius Holzapfel und Hans v. Gwinner: Über optisch-aktive Dialkyl-essigsäuren.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Die Untersuchung der optisch-aktiven Propyl-isopropyl-cyanessigsäure³⁾ hat ergeben, daß der Unterschied von Propyl und Isopropyl genügt, um eine ziemlich starke optische Asymmetrie des Moleküls hervorzubringen. Da aber diese Wirkung durch die Eigenart der Isopropyl-Gruppe bedingt sein konnte, die auch in manchen chemischen Reaktionen hervortritt, so erschien es erwünscht, in gleicher Art den Unterschied von Butyl und Isobutyl in Bezug auf die Asymmetrie des Moleküls zu untersuchen. Da wir bei der Synthese der Butyl-isobutyl-cyan-essigsäure auf Schwierigkeiten stießen, so haben wir statt dessen die leichter darstellbare Butyl-isobutyl-essigsäure studiert.

Durch Krystallisation des Brucinsalzes ist uns die Spaltung des Racemkörpers gelungen, und wir haben die rechtsdrehende Säure bis zu $[\alpha]_D^{22} = +5.73^\circ$ bringen können. Dieser Wert genügt zum

¹⁾ C. r. 127, 1028.

²⁾ Soc. 87, 1363.

³⁾ E. Fischer und E. Flatau, B. 42, 2981 [1909].