

verhalten des Sauerstoffs gegenüber dem Platin zu erinnern<sup>21)</sup>, das dem für die Aufnahme des Wasserstoffs gültigen allgemeinen Absorptionsgesetze nicht unterliegt.

Sodann gewinnt man eine Vorstellung von der Aktivierung des Wasserstoffs durch die Platin-Sauerstoff-Verbindung wie von der spezifischen Wirkung sauerstoff-armen und sauerstoff-reichen Mohrs, wenn man die Möglichkeit in Erwägung zieht, daß das infolge der Abgabe von Elektronen an die gebundenen Sauerstoffatome positiv aufgeladene Metall die in seinen Bereich gelangende Wasserstoff-Molekel auflockert unter Entziehung von Elektronen, wobei die Kerne dem Sauerstoff zugeordnet würden, und sie so zur Anlagerung an ungesättigte Verbindungen befähigt. Der Einfluß der von dem positiven Metall ausgehenden, in der Zwischenschicht wirksamen elektrischen Kräfte auf die Stabilität der Wasserstoff-Molekeln wird sich in verschiedener Stärke äußern je nach der mehr oder weniger dichten Besetzung der Metalloberfläche durch Sauerstoff; so ergäbe sich eine Deutung für die Abhängigkeit der spezifischen Aktivierung des Wasserstoffs vom Sauerstoff-Gehalte des Katalysators, wie sie bei der Hydrierung des Naphthalins beobachtet wurde.

### 116. Stefan Goldschmidt und Heribert Schäßler:

#### Über die Einwirkung von Chlormonoxyd auf organische Verbindungen.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Würzburg u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Januar 1925.)

Der Umsatz von Chlormonoxyd mit organischen Verbindungen in präparativer Beziehung ist bis jetzt kaum untersucht worden, obwohl das Chlormonoxyd eine der reaktionsfähigsten Verbindungen ist, die wir kennen. Nur Scholl hat die Einwirkung auf Benzol untersucht; aber sie verläuft unübersichtlich und kompliziert. Halogensubstitutionsprodukte des Benzols, Hexachlor-cyclohexan und ein nicht krystallisierender Körper von wenig erfreulichen Eigenschaften und der Zusammensetzung  $C_6H_6OCl_4$  oder einem Vielfachen davon konnten gefaßt werden<sup>1)</sup>.

Arbeitsbedingungen: Die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Chlormonoxyd sind verschiedener Art. Einmal treten manchmal Explosionen bei der Berührung mit organischen Körpern auf, die ganz unberechenbar und sehr brisant sind. Dann reagieren die primär entstehenden Körper leicht mit Chlor, das durch Nebenreaktionen fast stets auftritt, zum Teil weiter; die so entstehenden Gemische<sup>2)</sup> sind dann meist recht schwer voneinander zu trennen. Die Umgehung beider Schwierigkeiten ist uns gelungen durch Anwendung einer geeigneten Apparatur<sup>3)</sup> und durch Einleiten von Monoxyd bei tiefer Temperatur in sehr verdünnte Lösungen der Körper in Tetrachlorkohlenstoff<sup>4)</sup>, mit dem Chlormonoxyd, wie früher schon festgestellt wurde<sup>5)</sup>, erst bei langem Stehen reagiert.

<sup>21)</sup> vergl. I. Mond, W. Ramsay und J. Shields, Z. a. Ch. **19**, 25, und zwar S. 53 [1896], **25**, 657, und zwar S. 683 [1898].

<sup>1)</sup> B. **33**, 714 [1900].    <sup>2)</sup> Solche entstehen z. B. bei der Einwirkung auf Äthylen.

<sup>3)</sup> siehe weiter unten S. 569.

<sup>4)</sup> oder in einem sehr großen Überschuß des reagierenden Körpers (hierbei Vorsicht vor Explosionen!) (Cyclohexen, Dichlor-äthylen!).

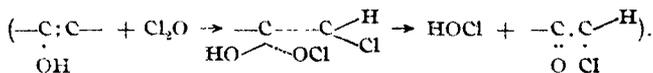
<sup>5)</sup> B. **52**, 753 [1919].

Reaktionsprodukte: Chlormonoxyd setzt sich, manchmal ganz plötzlich nach längerem Stehen mit gesättigten organischen Verbindungen um; die Reaktionsprodukte sind aber, soweit wir bis jetzt festgestellt haben, nicht unterschieden von denen, die durch Einwirkung von Chlor auf diese entstehen; so erhält man aus Aceton<sup>6)</sup> Monochlor-aceton, aus Acetessig-ester<sup>6)</sup> Chlor-acetessigester, aus Cyclohexan ein Gemisch verschiedener Chlorierungsprodukte, deren Trennung uns bei den kleinen verfügbaren Mengen nicht gelungen ist. Nie aber konnten wir sauerstoff-haltige Produkte erhalten.

Viel besser geeignet für den Umsatz erschienen uns ungesättigte Körper, weil man hier, auch auf Grund der Scholl'schen Versuche, erwarten konnte, daß Anlagerungsprodukte entstehen würden. Um nach Möglichkeit weitere Chlorierung primärer Anlagerungsprodukte auszuschließen, haben wir nach mancherlei Versuchen zunächst chlorierte Derivate des Äthylens untersucht. Besonders übersichtlich verläuft die Reaktion beim Trichlor-äthylen. Wir haben hier folgende Körper isoliert: Pentachlor-äthan und Chloral (II), das wir als Chlorhydrat und durch Überführen in Chloroform identifiziert haben. Daneben entsteht ein durch große Indifferenz ausgezeichneter Körper vom Schmp. 40—42°, dem wir auf Grund von Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel  $C_4H_2OCl_8$  beilegen. Seine Konstitution ergibt sich in einwandfreier Weise durch Umsetzung mit Eisessig-Jodwasserstoff, durch den er bei langem Kochen quantitativ in Äthan übergeführt wird. Mit der Formel eines Oktachlor-diäthyläthers (III oder IIIa)<sup>8a)</sup> steht auch im besten Einklang, daß das Sauerstoffatom weder mit Keton- noch mit Hydroxyl-Reagenzien nachzuweisen ist. Die beiden für den Äther möglichen Formeln unterscheiden sich dadurch grundlegend, daß nur III zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, während sie bei IIIa fehlen. Von III sollten also zwei diastereomere Formen existieren. Man kann wohl aus der Tatsache, daß die Fraktion des krystallinen Körpers stets ölige Beimengungen enthält, die die gleiche Bruttozusammensetzung besitzen, den Schluß ziehen, daß ein Gemenge solcher diastereomerer Formen vorliegt; der Körper entspricht also der Formel III.

Die Entstehung von Chloral kann man sich kaum anders vorstellen, als durch die Annahme, daß sich ein Molekül Monoxyd an ein Trichlor-äthylen angelagert hat unter Bildung des nicht gefaßten Zwischenprodukts I<sup>7)</sup>, das sofort Chlor abspaltet und in Chloral übergeht. Das Chlor wird dann zur Bildung von Pentachlor-äthan durch Anlagerungen aus Trichlor-äthylen Verwendung finden. Die Bildung von Oktachlor-diäthyläther kann sich nur so vollziehen, daß ein Molekül Monoxyd mit zwei Mol. Trichlor-äthylen in Reaktion getreten ist (III).

<sup>6)</sup> Hier kommt die Einwirkung vielleicht auch durch Addition an die Enol-Form zustande



<sup>6a)</sup> Eine unsymmetrische Anlagerung (hälftig III + IIIa) ist ganz unwahrscheinlich.

<sup>7)</sup> Auch hier lagert sich der sauerstoff-haltige Rest (OCl) wie bei der Bildung des Äthers (O) an das C-Atom an, das noch ein Wasserstoff trägt.

Weniger Erfolg hatten wir bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Tetrachlor-äthylen. Wir haben hierbei mit Sicherheit nur Perchlor-äthan gewinnen können; die Reaktionsflüssigkeit besitzt zwar den charakteristischen Geruch von Trichlor-acetylchlorid; indes ist es uns bei den zur Verfügung stehenden Mengen nicht gelungen, eine einwandfreie Trennung vom Perchlor-äthan durchzuführen. Die Bildung eines chlorierten Äthers haben wir ebenfalls nicht beobachtet. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Perchlor-äthan zum großen Teil erst ein Produkt sekundärer Zersetzung darstellt.

Ganz ähnlich wie die Anlagerung an Trichlor-äthylen vollzieht sich dagegen die Umsetzung mit Cyclohexen. Bei Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit durch fraktionierte Destillation gewinnt man einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_9OCl$ , der aber auch durch wiederholte Destillation nicht von beigemengtem Dichlor-cyclohexan<sup>8)</sup> zu trennen ist. Dieser Körper, der durch Salzsäure-Abspaltung aus dem Additionsprodukt des Chlormonoxyds (IV) entstanden ist, kann kein Monochlor-cyclohexanon (V) sein, weil er mit Keton-Reagenzien sich nicht umsetzt; er muß also der Formel VI entsprechen.

In einwandfreier Reinheit haben wir dagegen den Dichlor-cyclohexyl-äther (VII) gewonnen, der Krystalle vom Schmp.  $69^{\circ}$  bildet. Diese scheiden sich stets aus einem Öl von gleicher Elementarzusammensetzung aus. Der gebildete Cyclohexyläther besitzt 4 asymmetrische Kohlenstoffatome, von denen je zwei untereinander gleich sind; es sind daher vier diastereomere Formen zu erwarten, von denen sich drei in aktive Komponenten spalten lassen müssen; das nicht krystallisierende Öl stellt jedenfalls ein Gemisch verschiedener solcher Formen dar.

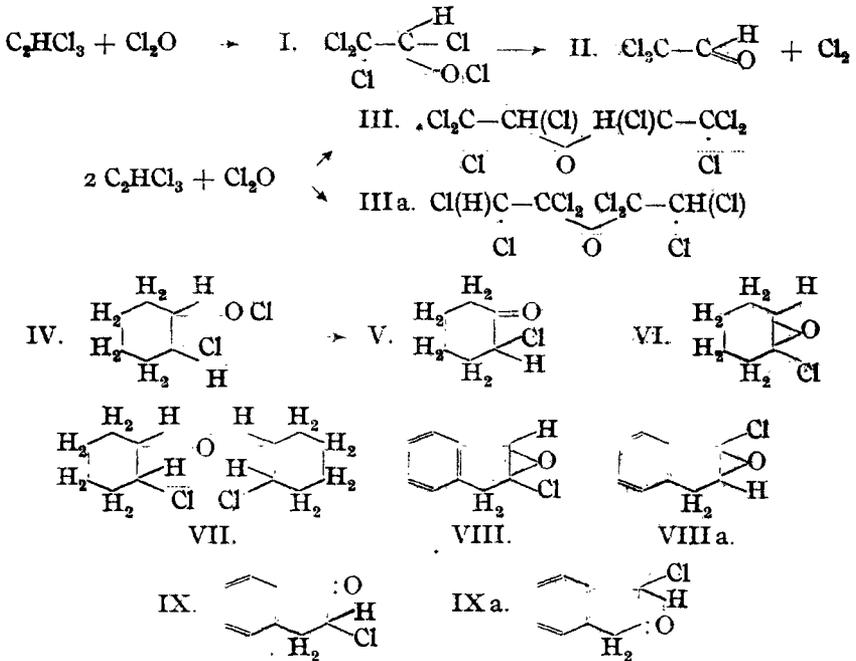
Durch Anlagerung an Inden haben wir ein Öl von der Zusammensetzung  $C_9H_7OCl$  erhalten. Für dasselbe stehen die Formeln eines Chlor-indenoxides (VIII und VIIIa) und eines Ketons (IX und IXa) zur Verfügung. Da es aber nicht mit Phenyl-hydrazin und anderen Keton-Reagenzien sich umsetzt, kommt nur die erste der beiden Möglichkeiten (VIII und VIIIa) in Frage. Neben dem Öl konnten wir Krystalle vom Schmp.  $125^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_{18}H_{24}O_{10}Cl_2$  isolieren, die zwar aus zwei Inden-Molekülen, aber nicht in einfacher, durchsichtiger Anlagerungsreaktion entstanden sind.

Als wesentliches Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen kann man festhalten, daß sich Chlormonoxyd, wie Chlor und unterchlorige Säure, an die Doppelbindungen ungesättigter Körper anzulagern vermag; die Anlagerung kann erfolgen, indem 1 Mol. Chlormonoxyd mit 1 oder 2 Mol. <sup>8a)</sup> der ungesättigten Verbindung nebeneinander in Reaktion tritt; nicht immer sind die primären Produkte der Anlagerung zu fassen.

Für die Durchführung der Untersuchung standen uns teilweise Mittel der Japan-Stiftung der Deutschen Notgemeinschaft zur Verfügung. Wir sagen ihr auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

<sup>8)</sup> Man erhält eine konstant siedende Mischung von 73%  $C_6H_9OCl$  und 27%  $C_6H_{10}Cl_2$ .

<sup>8a)</sup> Die Anlagerung erfolgt hier völlig analog wie beim Schwefelchlorür.

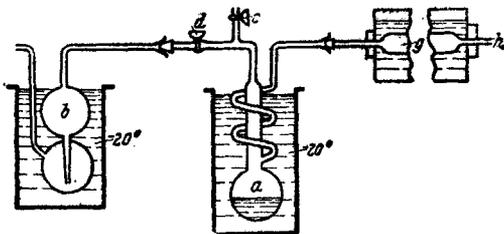


### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von Chlormonoxyd.

Man verfuhr im allgemeinen nach der von Pelouze<sup>9)</sup> angegebenen Methode. Da wir aber bei der Darstellung des Chlormonoxys wiederholte, allerdings harmlose Explosionen<sup>10)</sup> zu verzeichnen hatten, haben wir die Darstellung des Quecksilberoxyds sorgfältig ausgearbeitet. Man fällt das Nitrat mit überschüssiger reiner Natronlauge, wäscht oft mit Wasser und trocknet bei 110°; schließlich erhitzt man im Metallbad langsam auf 280° und hält etwa 10 Min. bei dieser Temperatur; der Chlorstrom soll 2 Blasen in der Sekunde nicht übersteigen. Man erhält so in 4–6 Stdn. 10–15 g Chlormonoxyd. Explosionen wurden dann nicht mehr beobachtet.

Einwirkung auf Trichlor-äthylen.



Versuchsanordnung: In der Kondensationsvorrichtung a wird zunächst das in g gebildete Chlormonoxyd verdichtet, hierbei bleibt der Hahn c geöffnet, der Hahn d geschlossen. Vom Kolben b ist die untere Kugel möglichst vollständig mit der Lösung der Substanz in Tetrachlorkohlens-

stoff gefüllt. Nach Beendigung der Darstellung des Monoxys schließt man bei h einen Kohlensäure-Kipp-Apparat an, kühlt b auf -20° durch Übergießen

<sup>9)</sup> siehe hierzu auch Gmelin-Kraut I, II 118.

<sup>10)</sup> Diese verliefen sogar meist ohne Zertrümmerung von Teilen der Apparatur.

mit Eis-Kochsalz-Mischung, öffnet d und schließt gleichzeitig c. Die Kältemischung bei a hebert man ab und führt nun durch einen Kohlensäure-Strom das Monoxyd allmählich nach b über. Hierzu war durchschnittlich eine Versuchsdauer von 4—6 Stdn. nötig; man verwendete meist 15—20 g Monoxyd und bei der Einwirkung auf Trichlor-äthylen die 40-fache Menge davon; der große Überschuß diente gleichzeitig als Lösungsmittel.

Das Reaktionsprodukt, das Farbe und Geruch von Chlor aufwies, setzte nach einigem Stehen bei  $-20^{\circ}$  eine geringe Menge Chloralhydrat vom Schmp.  $57^{\circ}$  ab. Zur Entfernung weiteren Chlorals wurde zweimal mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Aus dieser Lösung wurde das Chloralhydrat durch Destillation mit Natronlauge in Chloroform übergeführt. Ausbeute 10 g.

Das vom Chloral befreite Trichlor-äthylen wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Fraktionen: I. 70 mm  $60-70^{\circ}$ ; II. 25 mm  $150-152^{\circ}$ . Fraktion I erwies sich nach mehrmaliger Destillation als reines Pentachlor-äthan vom Sdp.  $159^{\circ}$ .

0.2154 g Sbst.: 0.7640 g AgCl. —  $C_2HCl_5$ . Ber. Cl 87.68. Gef. Cl 87.74.

Die Fraktion II, ein grüngelb gefärbtes Öl von sirupartiger Konsistenz, erstarrte nach einigem Stehen in rhythmischer Krystallisation zum großen Teil. Durch Abpressen auf Ton wurde vom beigemengten Öl befreit. Zur Reinigung wurden die Krystalle in wenig absol. Alkohol gelöst und die Lösung durch Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  zur Krystallisation gebracht. Man saugt bei gleicher Temperatur ab und wiederholt schließlich dasselbe Verfahren noch einmal. Die Substanz, die in prismatischen Drusen krystallisiert, schmilzt dann bei  $40-42^{\circ}$ . Sie ist leicht löslich in Petroläther, Benzol, Toluol und Methylalkohol, etwas schwerer in absol. Äthylalkohol unter  $0^{\circ}$ . Sie riecht schwach campher-artig und sublimiert bei längerem Stehen. Bei dauerndem Erhitzen im Rohr tritt Geruch nach Phosgen auf.

0.2884 g Sbst.: 0.1442 g  $CO_2$ , 0.0176 g  $H_2O$ . — 0.1652 g Sbst.: 0.5407 g AgCl.  $CH_2OCl_2$ <sup>11)</sup>. Ber. C 13.73, H 0.56, Cl 81.12. Gef. C 13.64, H 0.62, Cl 80.97.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch). 0.1304 g Sbst. in 9.08 g Benzol:  $\Delta$  0.246°. Ber. M. 349. Gef. M. 291.

#### Reduktion mit Jodwasserstoff.

0.2116 g Sbst. wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, dann mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) versetzt und im Ölbad ständig auf 130 bis  $140^{\circ}$  erhitzt. Das entweichende Gas wurde durch einen Kohlensäure-Strom von Zeit zu Zeit in ein Azotometer übergeführt, das mit 50-proz. Kalilauge gefüllt war. Nach 24 Stdn. war die Gasentwicklung beendet; dies wurde durch mehrstündige Volumkonstanz festgestellt. Ber. 27.1 ccm Äthan. Gef. 27.8 ccm Äthan ( $0^{\circ}$  und 760 mm).

#### Einwirkung auf Tetrachlor-äthylen.

Auf 150 g Tetrachlor-äthylen ließ man wie oben 15 g Chlormonoxyd einwirken. Die zunächst träge einsetzende Reaktion steigert sich plötzlich unter heftiger Erwärmung. Das gelbgrüne Reaktionsprodukt roch stark nach Säurechloriden (Trichlor-acetylchlorid). Nach Abdestillieren des Tetrachlor-äthylens im Vakuum läßt sich aus dem zurückbleibenden Öl nur Perchlor-äthan gewinnen.

<sup>11)</sup> In der 3. Auflage vom Beilstein ist ein Oktachlor-diäthyläther beschrieben (B. 8, 1017); in der neuen fehlt die Angabe. Nach den Eigenschaften ist unsere Substanz der dort beschriebenen sehr ähnlich. (Schmelzpunkt fehlt.)

## Einwirkung auf Cyclohexen.

Auf 25 g reines Cyclohexen in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man wie früher 15 g Chlormonoxyd einwirken. Der Gasraum in der unteren Kugel des Kolbens b muß möglichst klein gehalten werden, weil sonst leicht heftige Explosionen vorkommen können. Die farblose Reaktionsflüssigkeit hinterließ nach Entfernung von Lösungsmittel und überschüssigem Cyclohexen im Vakuum ein gelbliches Öl, das beim Fraktionieren folgendermaßen zerfiel: I. 16 mm 78—88°; II. 3 mm 110—135°.

Nach wiederholter Fraktionierung schied sich aus I nach eintägigem Stehen bei 0° eine sehr geringe Menge Krystalle ab, die bei 26—28° schmolzen (Ia). Das restierende Öl ging schließlich nach nochmaliger Fraktionierung bei 9 mm und 66—67° über (Ib). Es erwies sich aber trotzdem noch als unrein.

Mikroanalyse Ia: 10.768 mg Sbst.: 15.993 mg CO<sub>2</sub>, 6.217 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 43.13, H 4.82.

Ib: 0.1971 g Sbst.: 0.3780 g CO<sub>2</sub>, 0.1306 g H<sub>2</sub>O. — 0.1220 g Sbst.: 0.1578 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. C 54.36, H 6.85, Cl 26.78.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 47.08, H 6.6, Cl 46.35.

Mischung: 73% C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl + 27% C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 52.4, H 6.8, Cl 32.05.

Gef. „ 52.31, „ 7.41, „ 32.02.

Die Fraktion II schied beim Abkühlen bzw. beim längeren Stehen weiße Krystalle IIa ab, die bei 69° schmolzen. Das nach dem Absaugen verbleibende Öl ging bei wiederholter Destillation bei 2½ mm bei 126—130° über. Es war farblos und hatte einen schwachen Geruch (IIb).

IIb: 0.1408 g Sbst.: 0.2938 g CO<sub>2</sub>, 0.1022 g H<sub>2</sub>O. — 0.1902 g Sbst.: 0.2178 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 57.37, H 8.0, Cl 28.24. Gef. C 56.93, H 8.12, Cl 28.33.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch). 0.2673 g Sbst. in 21.74 g Benzol: Δ 0.270°. Ber. M. 251. Gef. M. 228.

Der Körper vom Schmp. 69° wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert; in konz. Schwefelsäure löste er sich mit braunroter Farbe.

IIa: 0.0970 g Sbst.: 0.2046 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 57.37, H 8.0. Gef. C 57.55, H 8.11.

## Einwirkung auf Inden.

Auf 73 g Inden in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man wie oben 11 g Chlormonoxyd einwirken. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der braungelbe, ölige Rückstand der Wasserdampf-Destillation im Vakuum unterworfen. Das Übergegangene war Inden, das zurückgebliebene zähe Öl wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand mit Petroläther verrieben. Nach 12-stdg. Stehen war die Masse mit einem Brei feiner Nadeln durchsetzt. Nach dem Absaugen wurden die weißen Krystalle aus einer Mischung von 2 Tln. Petroläther und 1 Tl. Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 125°.

0.1497 g Sbst.: 0.2342 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — 9.034 mg Sbst.: 7.629 mg AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 42.70, H 4.78, Cl 21.0. Gef. C 42.68, H 4.82, Cl 20.90.

Der Rückstand, ein braunrotes Öl, wurde der Vakuumdestillation bei 5 mm unterworfen. Unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen ging bei 106 bis 115° ein gelbes Öl über, das beim wiederholten Destillieren und Stehen keine Salzsäure mehr abspaltete.

0.1655 g Sbst.: 0.3945 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1640 g Sbst.: 0.1424 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>OCl. Ber. C 64.89, H 4.23, Cl 21.30. Gef. C 65.03, H 4.79, Cl 21.48.