

zuki beim freien Cystin-dimethylester ebenfalls wahrgenommen¹⁾. Wir halten die Bildung eines Acrylsäure-Derivats von der Formel



resp. $\text{HOOC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$

für wahrscheinlich.

Destilliert man die Aminosäureester, die man aus dem durch vollständige Hydrolyse von Proteinen gewonnenen Aminosäuregemisch nach Emil Fischers Angaben dargestellt hat, dann erhält man schwefelhaltige Produkte, die denen entsprechen, die aus dem Ester des Cystins unter den gleichen Bedingungen sich bilden. Bei der Destillation der Aminosäureester im Hochvakuum beobachtet man bei höherer Temperatur — 120° und mehr — fast plötzlich das Auftreten von Nebeln. Gleichzeitig läßt sich feststellen, daß in der in flüssiger Luft befindlichen Vorlage eine Flüssigkeit sich ansammelt. Sie ist ölig und riecht stark nach Ammoniak und ferner nach Mercaptan und ähnlichen Produkten. Gewöhnlich findet man in der Flüssigkeit einen weißen amorphen Niederschlag. Er nimmt beim Stehen des Destillats zu. Der abfiltrierte Niederschlag gibt Ammoniak ab. Er löst sich schwer in Äther. Das Öl dagegen wird leicht von Äther aufgenommen. Mit Quecksilberchlorid gibt es einen weißen Niederschlag. Es sind im Institute vergleichende Untersuchungen im Gange, um festzustellen, ob die beobachteten Zersetzungprodukte ausschließlich aus Cystinester hervorgehen, oder ob man genötigt ist, noch nach anderen schwefelhaltigen Verbindungen im Eiweiß zu fahnden.

259. Fr. Fichter und Lupu Glantzstein: Elektrochemische Chlorierung von Benzol und Toluol.

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Als J. B. Cohen, H. M. Dawson und P. F. Crosland²⁾ die elektrochemische Chlorierung von Toluol versuchten, indem sie wäßrige Salzsäure mit Kohleelektroden unter einer Toluolschicht elektrolysierten, fanden sie zu ihrer Überraschung, daß selbst in der Wärme die Substitution sozusagen ausschließlich im Kern und nicht in der Seitenkette erfolgte. Zum gleichen Ergebnis kam gleichzeitig Hans Mühlhofer³⁾, der das Toluol in der Salzsäure durch einen Rührer

¹⁾ E. Fischer und U. Suzuki, H. 45, 405 [1905].

²⁾ Soc. 87, 1034 [1905].

³⁾ Dissert., Techn. Hochschule München, 1905.

fein suspendierte und in der Kälte mit Platin-Anoden arbeitete. Diese Beobachtungen sind noch mehrfach durch Wiederholung von anderer Seite bestätigt und ergänzt worden¹⁾. Allein die ersten Autoren waren in der Anordnung ihrer Versuche nicht glücklich, denn das Arbeiten mit zweiphasigen inhomogenen Elektrolyten erschwert den Einblick in das Wesen der Anodenwirkung sehr.

Bei seinen systematischen Untersuchungen über die Kinetik der Bromierung des Toluols gelangte darum Ludwik Bruner zur Überzeugung, die bisherigen elektrochemischen Substitutionsversuche seien eigentlich gar nicht als solche aufzufassen, sondern dieselbe Wirkung werde durch frei zugesetztes Halogen unter den gewählten Bedingungen ohne Elektroden erzielt²⁾. Die Bevorzugung der Kernsubstitution wäre erzwungen durch die Gegenwart ionisierender Lösungsmittel³⁾ und hätte mit der elektrochemischen Erzeugung des Halogens gar nichts zu tun. Seine anschauliche frühere Hypothese, daß die Kern-Substitution auf atomares, die Seitenketten-Substitution (Photo-Halogenierung) auf molekulares Halogen zurückzuführen sei⁴⁾, gab Bruner deshalb auf, da die elektrochemische Substitution, die eine Hauptstütze dafür bieten sollte, im Grunde genommen noch gar nicht verwirklicht war.

In ähnlich skeptischer Weise äußerten sich auch R. G. van Name und C. H. Maryott⁵⁾, die bei elektrochemischen Chlorierungen keine Beziehung zwischen Stromdichte und Ausbeute feststellen konnten.

Nun läßt sich aber der Grundfehler der meisten bisherigen Versuche, die Inhomogenität der Lösung, mit Leichtigkeit durch Anwendung genügender Mengen von Eisessig beheben⁶⁾, und sobald man ein in richtigen Verhältnissen hergestelltes, vollkommen klares Gemisch von Benzol, wäßriger Salzsäure und Eisessig unter Variierung der bekannten elektrochemischen Faktoren an geeigneten Anoden bearbeitet, so stellen sich in durchaus normaler Weise gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Stromdichte und Strommenge einerseits, Ausbeute und Zusammensetzung des Produkts andererseits her, so daß an dem Charakter des Vorganges als wahrer elektrochemischer Reaktion kein Zweifel mehr bleibt.

¹⁾ A. F. Holleman, J. J. Polak, F. H. van der Laan, P. C. J. Euwes, R. **27**, 435 [1908]; C. G. Schluederberg, Journ. of phys. Chemistry **12**, 574 [1908].

²⁾ L. Bruner und S. Czarnecki, Anzeig. Akad. d. Wiss., Krakau, 1909, 322.

³⁾ L. Bruner und J. Vorbrot, Anzeig. Akad. d. Wiss., Krakau, 1909, 221.

⁴⁾ L. Bruner und J. Dluska, Anzeig. Akad. d. Wiss., Krakau, 1907, 691.

⁵⁾ Amer. Journ. Science Silliman [4] **35**, 135 [1913].

⁶⁾ Das wurde bereits bei einer ersten Bearbeitung des Problems durch Hrn. Dr. Charles Stehelin, Dissertat., Basel 1914, erkannt.

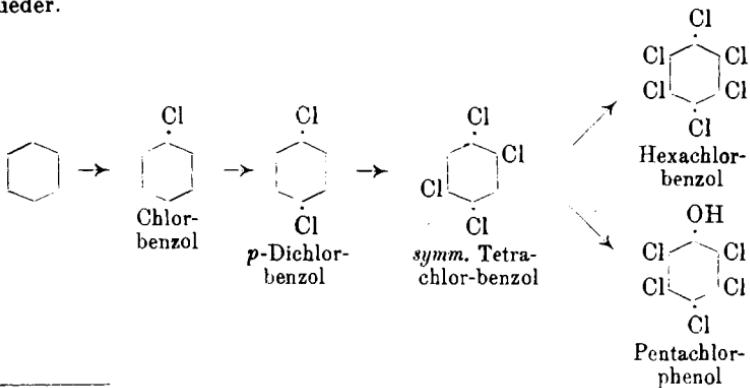
Es ist ja freilich zuzugeben, daß, da keine volle Ausnutzung des elektrolytisch entwickelten Halogens eintritt, die Mitwirkung gelösten Chlors in die anderen Prozesse hineinspielen kann. Die ungenügende Ausnutzung an sich darf indes so wenig stutzig machen wie bei elektrochemischen Oxydationen das Entweichen von freiem Sauerstoff. Genau wie dort ist die Wahl des Anodenmaterials für den Verlauf der Reaktion von großer Bedeutung, und daß auch bei der elektrochemischen Chlorierung das Platin eine Vorzugsstellung besitzt, hängt zweifellos mit seiner Passivität gegen Chlor und mit der dadurch ermöglichten Erhöhung des Anodenpotentials zusammen, die vor kurzem wieder von Fr. Foerster¹⁾ ins helle Licht gerückt und gründlich untersucht wurde.

Die neuen Versuche²⁾ lassen sich gegenüber dem früher Erreichten durch einen wesentlichen Umstand kennzeichnen: mit unserer Anordnung gelingt es leicht, die Chlorierung von Benzol und Toluol bis zu den Endstufen zu treiben, während die Autoren sich bisher mit der Einführung eines Halogenatoms durch elektrochemische Substitution begnügt haben.

Die Verhältnisse werden dadurch verwickelt, daß neben den chlorierten auch sauerstoffhaltige Körper entstehen, da auch in der salzauren Lösung Oxydation eintritt, die genau wie in schwefelsaurer Lösung³⁾ durch Hydroxylierung des Kerns zu phenolartigen Stoffen führt.

1. Elektrochemische Chlorierung des Benzols.

Wir geben zuerst eine Übersicht über sämtliche Produkte der elektrochemischen Chlorierung in ihrem genetischen Zusammenhang, unter Weglassung der nicht isolierten, leicht zu ergänzenden Zwischenglieder.



¹⁾ Z. El. Ch. 22, 85 [1916].

²⁾ Lupu Glantzstein, Dissertat., Basel 1916.

³⁾ Fr. Fichter und R. Stocker, B. 47, 2003 [1914].

Bei jedem Versuch entsteht außerdem als unerwünschtes Nebenprodukt Chloranil; es kann der Reaktionsmasse durch Kochen mit Lauge entzogen werden, wobei auch das Pentachlor-phenol in Lösung geht. Der Eisessig ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Erzielung klarer einphasiger Mischungen von Benzol und wässriger Salzsäure, aber er bringt den Nachteil, daß sich phenolartige Stoffe im Endprodukt teilweise in Form von Essigestern finden und infolgedessen nicht ohne weiteres durch Alkali abzutrennen sind. Das Acetat des Pentachlor-phenols ist, wie bei der zweifachen Orthosubstitution zu erwarten, nur schwer verseifbar¹⁾ und erfordert darum längere Behandlung mit heißer Lauge.

In der obigen Zusammenstellung muß noch die Einreihung des Pentachlor-phenols näher begründet werden. An sich wäre es ja durchaus denkbar, daß eine Oxydation zu Phenol neben der Chlorierung eintritt, und daß dann infolge der Leichtigkeit, mit der die Substitution der Phenole erfolgt, ohne weiteres Pentachlor-phenol entsteht. Allein aus unseren Versuchen geht hervor, daß das Pentachlor-phenol nur dann reichlich auftritt, wenn mindestens die Chlorierungsstufe Tetrachlor-benzol erreicht ist, oder wenn man von fertigem Tetrachlor-benzol ausgeht; außerdem gelang es uns nie, niedriger chlorierte Phenole zu fassen. Anders liegen die Verhältnisse beim Chloranil: es findet sich unter allen Umständen. Demnach verläuft in der Tat eine Oxydation des Benzols, aber sie geht in salzsaurer Lösung gleich wie in schwefelsaurer Lösung über Phenol hinweg sofort zu Hydrochinon, das seinerseits durch Chlorierung und Oxydation zu Chloranil beständig gemacht wird, während das daneben sich bildende Brenzcatechin einer weitgehenden Zerstörung anheimfällt.

Die verschiedenen Chlorierungsstufen des Benzols lassen sich nach Entfernung von Pentachlor-phenol und Chloranil durch fraktionierte Destillation²⁾ und Krystallisation trennen; das Hexachlor-benzol scheidet sich übrigens zum Teil schon im Verlauf der Chlorierung fest ab.

Die Ausbeute bei der elektrochemischen Chlorierung steht nicht in einfacher Beziehung zur Strommenge; auch diese Erfahrung ist uns schon von der elektrochemischen Oxydation geläufig. Die Bestimmung der Ausbeute würde am sichersten durch Messung der

¹⁾ Vergl. z. B. die Angaben von C. Graebe, A. 146, 21 [1868] über die Schwerverseifbarkeit des Tetrachlorhydrochinon-diacetats.

²⁾ Bei dieser Operation stört Pentachlor-phenol, da es sich beim Sieden unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

Chlor-Ausnutzung erfolgen: wir haben wegen der apparativen Schwierigkeiten einstweilen davon abgesehen und uns mit einer Näherungsrechnung begnügt. Man fällt nach der Elektrolyse sämtliche Produkte durch Verdünnen mit Wasser und bestimmt das Gesamtgewicht; durch Vergleich mit der aus der Strommenge zu erwartenden Gewichtszunahme läßt sich so die Ausbeute berechnen, wobei allerdings zwei Ungenauigkeiten mit unterlaufen. Denn das Gewicht der sauerstoffhaltigen Körper dürfte eigentlich nicht nach demselben Ansatz berechnet werden, weil 1 Farad nur 8 g Sauerstoff gegenüber 35.46 g Chlor entwickelt. Außerdem setzt man bei der Berechnung voraus, daß die Menge des Benzols sich nicht vermindere, während in Wirklichkeit Gasentwicklung, Temperaturerhöhung und Zerstörung durch Aboxydation des Brenzatechins Benzolverluste mit sich bringen. Beide Fehler der Berechnung lassen die Ausbeuten niedriger erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind.

Da nun, wie stets bei Reaktionen mit organischen Stoffen an der Anode, nicht nur ein Produkt, sondern von Anfang an eine Gruppe von Produkten entsteht, die ihrerseits teilweise leichter, teilweise schwerer angreifbar sind als das Ausgangsmaterial, und da ferner die Konzentration des Ausgangsmaterials im Verlauf des Versuches fortwährend abnimmt, so ist die Stromausnutzung weder der Strommenge, noch der Versuchsdauer einfach proportional, wie die Tabelle I zeigt.

Tabelle I. Einfluß der Strommenge¹⁾.

Stromdichte 2 Amp./qcm. Temperatur 50°. Konzentration 0.32 Mol C₆H₆/l.

Platin-Anode.

Strommenge (Farad)	2	3	6	9	12
Ausbeute g	20.9	44.3	75.6	88.2	96.7
g/Farad	10.5	14.8	12.6	9.8	8.1
Prozent der theoret. Ausbeute . .	18.6	34.1	41.6	37.1	34.0
Im Produkt sind enthalten:					
C ₆ Cl ₆ %	8.1	4.3	3.95	4.2	3.5
flüssige chlorierte Kohlen- }	77.5	76.3	76.7	76.6	74.6
wasserstoffe }	(1.36)	(1.40)	(1.43)	(1.45)	(1.45)
Pentachlor-phenol und Chloranil »	14.2	19.6	19.3	19.1	21.8

Die auf ungefährer Messung beruhende Angabe der Dichte, welche dem relativen Anteil der flüssigen Chlorierungsprodukte in Klammern beigefügt sind, erlaubt ein Urteil über den Chlorierungsgrad.

Die beste Ausbeute an Chlorierungsprodukt pro Farad erzielten wir demnach mit 3 Farad. Diese Strommenge liefert 3 Chloratome

¹⁾ Alle Zahlen in den Tabellen sind auf 1 Mol = 78 g Benzol umgerechnet, während die Versuche selbst in der Regel mit 7.8 g angestellt wurden.

auf 1 Mol Benzol, was keinem einfachen Substitutionsvorgang entspricht; die tatsächlich verlaufende Reaktion ist aber auch gar kein solcher, wie der hohe relative Anteil an Hexachlor-benzol schon bei 2 Farad beweist. Wir haben meist mit der Strommenge 3 Farad gearbeitet.

Die Ausbeute läßt sich in normaler Weise durch Steigerung der Konzentration des Benzols verbessern, doch darf man dabei nicht so weit gehen, daß ein inhomogener Elektrolyt entsteht.

Tabelle II. Einfluß der Konzentration.

Stromdichte 1 Amp./qcm. Strommenge 3 Farad. Temperatur 50°.

Platin-Anode. Rührer.

Konzentration des Benzols	Mol/l	0.20	0.41	0.82	1.23 Emulsion
Ausbeute g		37.35	57.23	90.43	84.4
Prozent der theoret. Ausbeute . . .	28.8		44.2	69.7	65.1
Im Produkt sind enthalten:					
C ₆ Cl ₆ %	3.9	3.02	2.02	—	
flüssige chlorierte Kohlen- {	76.3	74.8	76.2	78.1	
wasserstoffe } . . .	» (1.4)	(1.4)	(1.4)	(1.25)	
Pentachlor-phenol und Chloranil	» 19.8	22.1	21.8	21.9	

Weitaus am wichtigsten ist aber die Stromdichte, die den Grad der Chlorierung vollkommen beherrscht.

Tabelle III. Einfluß der Stromdichte.

Strommenge 3 Farad. Konzentration 0.44 Mol Benzol/l. Temperatur 25°, beim 5. Versuch 50°. Platin-Anode. Rührer.

Stromdichte . . . Amp./qcm	0.0263	0.263	0.50	1.0	2.66
Ausbeute g	14.08	38.2	45.02	53.64	50.49
Prozent der theoret. Ausbeute . . .	10.8	29.4	34.7	41.3	38.9
Im Produkt sind enthalten:					
p-Dichlor-benzol %	17.6	—	—	—	—
C ₆ Cl ₆ »	—	Spur	2.4	2.87	4.3
flüssige chlorierte Kohlen- {	68.8	76.2	72.2	71.6	68.5
wasserstoffe } . . .	» (1.20)	(1.35)	(1.35)	(1.35)	(1.40)
Pentachlor-phenol u. Chloranil	» 13.5	23.8	25.7	25.7	27.1

Nur bei Stromdichten oberhalb 0.26 Amp./qcm entsteht überhaupt Hexachlor-benzol, bei niedrigeren Stromdichten bilden sich die niedrigeren Chlorierungsstufen als Endprodukt; außerdem ist die Stromausnutzung schlecht, das unter niedrigem Potential entladene Chlor ist reaktionsträge. Die Ausbeute wächst (mit Ausnahme des letzten Versuches, bei dem trotz Rückflußkühler Benzolverluste eingetreten sein dürften) mit zunehmender Stromdichte, und ebenso nimmt der Chlorierungsgrad regelmäßig zu, wie aus der steigenden Dichte des Öles und aus dem steigenden Anteil des Hexachlor-benzols zu sehen ist.

Gegenüber der Stromdichte erscheinen die Faktoren Konzentration und Temperatur von geringerer Bedeutung. Immerhin läßt Tabelle II erkennen, daß bei größerer Verdünnung der Anteil des Hexachlorbenzols zunimmt. Ähnliche Wirkung hat auch höhere Temperatur, die überhaupt die elektrochemische Substitution begünstigt.

Tabelle IV. Einfluß der Temperatur.

Stromdichte 0.5 Amp./qcm. Strommenge 3 Farad. Konzentration 0.44 Mol Benzol/l. Platin-Anode. Rührer. Rückflußkühler.

Temperatur	15°	23°	46°	69°
Ausbeute g	36.13	41.29	52.15	64.87
Prozent der theoret. Ausbeute	27.9	31.8	40.2	50.0
Im Produkt sind enthalten:				
C ₆ Cl ₆ %	0.91	1.9	3.7	3.8
flüssige chlorierte Kohlen- {	72.5	71.5	72.5	72.1
wasserstoffe {	(1.35)	(1.35)	(1.30)	(1.30)
Pentachlor-phenol und Chloranil	» 26.6	26.6	23.8	24.1

Vielleicht ist die Steigerung der relativen Ausbeute an Hexachlor-benzol auch in diesem Falle teilweise durch Verarmung infolge Benzolverlust bedingt. Durch Häufung der günstigen Einflüsse: hohe Stromdichte, geringe Konzentration an Benzol, hohe Temperatur, bekommt man wenige Minuten nach Beginn des Versuchs schon einen schleierartigen Überzug von Hexachlor-benzol auf der Anode; dann beginnt die Krystallisation an der rauen Wand der Tonzelle, und nach dem Stehen über Nacht kann man den größten Teil des Hexachlor-benzols durch einfache Filtration in fast reinem Zustand gewinnen. In dieser Form besitzt die elektrochemische Chlorierung geradezu präparativen Wert, da nach keinem anderen Verfahren in so kurzer Zeit Hexachlor-benzol dargestellt werden kann.

Das Licht hat auf den Verlauf der elektrochemischen Chlorierung des Benzols nur geringen Einfluß. Daß das Anoden-Material von großer Bedeutung ist, wurde schon oben erwähnt; aber es muß doch festgestellt werden, daß auch an Graphit- oder Eisenoxydul-Anoden die Reaktion dem Wesen nach gleich verläuft.

Tabelle V. Einfluß des Anoden-Materials.

Stromdichte 2 Amp./qcm. Strommenge 9 Farad. Konzentration 0.32 Mol Benzol/l. Temperatur 50°. Rührer. Rückflußkühler.

Material der Anode	Pt	Graphit	Fe ₃ O ₄
Ausbeute g	88.2	60.5	50.8
Prozent der theoret. Ausbeute	37.1	25.5	21.4
Im Produkt sind enthalten:			
C ₆ Cl ₆ %	4.2	0.5	0.15
flüssige chlorierte Kohlen- {	76.6	69.3	65.5
wasserstoffe {	(1.45)	(1.40)	(1.40)
Alkalilösliches ,	19.1	30.2	35.5

Sowohl die Gesamtausbeute als der Chlorierungsgrad sinken also, sobald man das Platin durch andere Anoden ersetzt; außerdem macht sich an Graphit und an Eisenoxyduloxyd die Oxydation in viel stärkerem Maße bemerkbar; das in Alkali Lösliche besteht dort sozusagen ausschließlich aus Chloranil. Trotzdem aber erhält man in beiden Fällen kleine Mengen von Hexachlor-benzol, das allerdings nicht mehr auskristallisiert, sondern durch fraktionierte Destillation isoliert werden muß. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß nicht etwa die Platin-Anode oder ein intermediär entstehendes Platinchlorid als Chlorüberträger die Substitution bewirkt, sondern daß eine wirkliche elektrochemische Reaktion vorliegt.

2. Experimentelles über die Chlorierung des Benzols.

Der Apparat bestand aus einem großen, 1 l fassenden Becherglas mit einer Bleischlange in 4—5-fach normaler Salzsäure als Kathode. Als Anodenraum diente eine geräumige Tonzelle, in welche ein kleines Platinblech eintauchte. Überstieg die Temperatur des Anolyten 30^0 , so wurde die Tonzelle mit einem 4-fach durchbohrten Kork verschlossen, mit Hilfe dessen außer der Elektrode das Thermometer, die Achse des Rührers und ein Kühler aufgesetzt wurden.

Die Lösung wird hergestellt, indem 7.8 g Benzol mit Eisessig auf 180 ccm verdünnt und allmählich mit 66 ccm konzentrierter wäßriger Salzsäure vermischt werden; es kam also auf 246 ccm 0.1 Mol., oder auf 1 l fast genau 0.4 Mol. Benzol. Man kann den Lösungen namentlich bei höherer Temperatur auch noch einen höheren Benzolgehalt ohne Trübung einverleiben. Die Menge der konzentrierten Salzsäure richtet sich natürlich nach der anzuwendenden Strommenge und wird so bemessen, daß am Schluß der Elektrolyse etwa $\frac{1}{3}$ des Chlorgehalts verbraucht ist.

Zur Aufarbeitung wird der Elektrolyt über Nacht der Ruhe überlassen, und dann das ausgeschiedene Hexachlor-benzol abfiltriert. Es ist noch mit Chloranil und Pentachlor-phenol verunreinigt, wird darum zunächst mit konzentrierter Natronlauge ausgekocht und dann aus einer Mischung von Benzol mit wenig Alkohol krystallisiert. Die erhaltenen feinen Nadeln zeigen den Schmp. 2270.

C_6Cl_6 . Ber. Cl 74.71. Gef. Cl 74.74.

Das Filtrat vom Hexachlor-benzol wurde mit dem 10-fachen Volumen Wasser vermischt und dadurch gefällt, und das gelbe, schwere Öl nach 24 Stunden abgetrennt. Auf der wäßrigen Schicht schwimmt noch ein Rest unangegriffenen Benzols. Aus dem Öl scheidet sich bald gelbes pulveriges Chloranil aus, das aus Benzol umkrystallisiert wurde.

$C_6O_2Cl_4$. Ber. Cl 57.69. Gef. Cl 57.70.

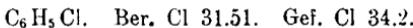
Das Öl ist nach Entfernung der Hauptmenge des Chloranils immer noch gelb. Es wird nun längere Zeit in der Kälte und dann in der Wärme mit konzentrierter Natronlauge behandelt, bis letztere sich nicht mehr dunkel

färbt. Die vereinigten alkalischen Lösungen geben beim Ansäuern einen weißen, flockigen Niederschlag, der mit Wasserdampf flüchtig ist und sich in Form von Nadelchen im Kühlerrohr ansetzt, aber noch etwas Öl enthält. Erst mehrfache Wiederholung des Auflösens, Fällens und Übertreibens lieferte ein festes, rein weißes Präparat; der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Aus Benzol kommt er in kleinen Nadelchen vom Schmp. 189° heraus. Er erwies sich als identisch mit dem von V. Merz und W. Weith¹⁾ beschriebenen Pentachlor-phenol. Der bekannte stechende Geruch der chlorierten Phenole ist nur beim Erwärmen zu bemerken.

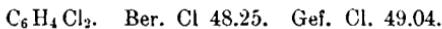


Das mit Natronlauge behandelte Öl enthält nun neben einem Rest von Pentachlor-phenol (als Acetat?) nur noch gechlort Benzole und wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Die kleinen verarbeiteten Mengen erlaubten keine glatte Trennung der Chlorierungsstufen, doch ist der Nachweis der einzelnen Glieder mit genügender Schärfe zu führen.

Monochlor-benzol bildet den Hauptbestandteil einer zwischen 130° und 175° aufgefangenen Fraktion.

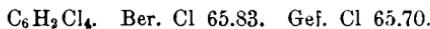


p-Dichlor-benzol ist einerseits enthalten in der Fraktion 175—200°.



Andrerseits wurde es beim ersten Versuch der Tabelle III beim Fällen mit Wasser fest ausgeschieden und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 52°.

symm. Tetrachlor-benzol krystallisiert allmählich aus der Fraktion 225—250° aus und wurde aus einer Mischung gleicher Teile Benzol und Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 137° erhalten.



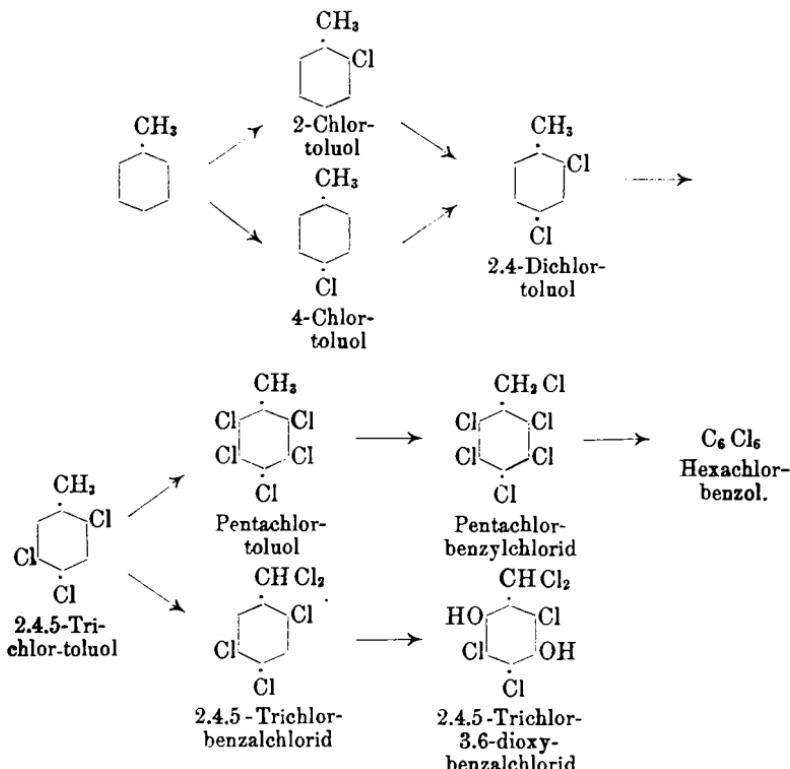
Die Fraktion 250—275° erstarrte zu einem Gemisch von Tetra- und Hexachlor-benzol; aus der Fraktion 275—315° erhält man reines Hexachlor-benzol. Im Destillierkolben bleibt ein Rückstand von unreinem Pentachlor-phenol.

3. Elektrochemische Chlorierung des Toluols.

Infolge der viel größeren Mannigfaltigkeit der Produkte und einer sofort zu schildernden Schwierigkeit bei der Trennung derselben ließ sich die Untersuchung am Toluol einstweilen noch nicht in derselben systematischen Weise durchführen wie beim Benzol; das Schwergewicht wurde darum auf die chemische Seite der Reaktion verlegt. Nachdem bei den ersten, von Dr. Ch. Stehelin ausgeführten Versuchen beobachtet wurde, daß das nicht verbrauchte gelöste Chlor unter dem Einfluß des Tageslichts dem Chlorierungsprozeß eine un-

¹⁾ B. 5, 458 [1872]; E. Barral und L. Jambon, Bl. [3], 23, 822 [1900].

erwünschte Richtung gab, haben wir nun ausschließlich im Dunkeln gearbeitet. Die erhaltenen Produkte in ihrem genetischen Zusammenhang sind, unter Weglassung der noch nicht isolierten Zwischenglieder, in folgender Tabelle vereinigt.



Man ersieht daraus, daß bei Ausschluß des Lichts die elektrochemische Chlorierung des Toluols bis zur Einführung von drei Chloratomen nur im Kern verläuft. Vom 2,4,5-Trichlor-toluol ab verzweigt sich der Weg: einerseits findet weitere Kernsubstitution bis zum Pentachlor-toluol statt, aus welchem schließlich Hexachlor-toluol = Pentachlor-benzylchlorid, und, wie bei übermäßiger chemischer Chlorierung, Hexachlor-benzol entsteht. Andrerseits aber geht auch Chlor trotz Lichtausschluß, sobald einmal eine gewisse Sättigung des Kerns erreicht ist, in die Seitenkette unter Bildung des 2,4,5-Trichlor-benzalchlorids, das in Form des 2,4,5-Trichlor-benzaldehyds gefaßt wurde; schließlich greift noch ein Oxydationsprozeß ein, und es bildet sich ein Körper, den wir als ein im Kern dreifach und in der Seitenkette zweifach gechlortes Toluhydrochinon auffassen, den wir aber noch

nicht vollkommen rein isolieren konnten. Denn der Körper, der offenbar wie das Pentachlor-phenol zum großen Teil als schwer verseifbares Acetat vorliegt, ist, wie aus der angenommenen Formel sich als wahrscheinlich ergibt, ebenso empfindlich gegen die Einwirkung von Alkalien, wie gegen die Anwendung hoher Temperatur, und stört durch seine, von gewaltiger Salzsäure-Abspaltung begleitete Zersetzung sehr bei der fraktionierten Destillation.

Wieder wie beim Benzol beherrscht die Stromdichte vollkommen den Chlorierungsgrad, und zwar erhält man mit 0.005 Amp./qcm als Endprodukte nur Mono- und Dichlor-toluol; mit 0.01 Amp./qcm gelingt es, als Endprodukt durch Wasserzusatz krystallisiertes 2.4.5-Trichlor-toluol auszufällen, das aber noch vollkommen frei ist von dem Pentachlor-toluhydrochinon. Erst von 0.05 Amp./qcm an aufwärts entsteht diese ungemein störende Beimengung, während gleichzeitig das durch Wasserzusatz ausgefällte Rohprodukt wegen der vielen Gemengteile nicht mehr von selbst erstarrt.

Bei der von uns gewöhnlich angewandten Stromdichte von 1 Amp./qcm sind die höheren Chlorierungsstufen in reichlicher Menge vorhanden, aber nur durch geduldige Aufarbeitung von einander zu trennen.

Die wichtige grundsätzliche Frage: Warum geht das Chlor bei der elektrochemischen Chlorierung des Toluols in den Kern? schien durch die kritische Beleuchtung der früheren elektrolytischen Untersuchungen durch L. Bruner abgetan. Aber sie tritt bei unseren zweifellos elektrochemischen Versuchen von neuem auf und muß diskutiert werden.

Wenn man den unvermeidlichen Angriff der Platin-Anoden, der namentlich bei niederer Stromdichte verhängnisvoll wird, in Betracht zieht, so könnte man zur Vermutung kommen, ein Platinchlorid spielle die Rolle eines Chlorüberträgers. Aber abgesehen davon, daß C. Willgerodt¹⁾ das Platin als unwirksam erkannte, und daß absichtlicher Zusatz von Chlorüberträgern den Verlauf der elektrochemischen Chlorierung nicht beeinflußt, ist obige Vermutung von der Hand zu weisen auf Grund experimenteller elektrochemischer Tatsachen. Denn wie beim Benzol, so verläuft auch beim Toluol die elektrochemische Chlorierung in derselben Richtung, wenn die Platin-Anode durch eine solche aus Graphit ersetzt wird, obschon natürlich die Ausbeuten an höher chlorierten Produkten dabei zurückgehen.

Nun ist ja zuzugeben, daß die Gegenwart von Eisessig und von wäßriger Salzsäure in Übereinstimmung mit den Beobachtungen

¹⁾ J. pr. [2] 34, 284 [1886].

Bruners auch in unserem Falle, die Kernsubstitution wesentlich begünstigt. Aber das Ausbleiben des Angriffs der Seitenkette durch elektrochemisch entwickeltes Chlor wird durch die von Bruner vorzeitig aufgegebene Hypothese doch am anschaulichsten erklärt, wonach das atomare, durch Entladung von Chlorionen entstandene Chlor in den Kern geht, während das molekulare, als Gas eingeleitete oder gelöste Chlor unter Mitwirkung des Lichts die Seitenkette angreift¹⁾. Daß nach Einführung von 3 Chloratomen in den Kern auch das elektrolytisch entwickelte Chlor teilweise die Seitenkette substituiert, ist durch eine gewisse Erschwerung der weiteren Kernsubstitution verständlich.

4. Experimentelles über die Chlorierung des Toluols.

Der Apparat war derselbe wie beim Benzol; er wurde zur Abhaltung des Lichts in eine innen schwarz angestrichene, mit übergreifendem Deckel verschließbare Holzkiste hineingestellt. Ein durch die Kiste durchgesaugter Luftstrom verhinderte eine allzu reichliche Ansammlung des unausgenutzten Chlorgases.

Die Lösung besteht aus einer Mischung von 200 ccm Eisessig, 66 ccm konzentrierter Salzsäure und 9.2 g ($= \frac{1}{10}$ Mol.) Toluol, sie ist bei Zimmertemperatur ganz klar. Durch die Kühlwirkung der Kathoden-Bleischlange wurde die Temperatur bei einer anodischen Stromdichte von 1 Amp./qcm im Anodenraum auf 30—35° gehalten. Der Anolyt wurde kräftig gerührt.

Als günstige Strommenge wurden wie beim Benzol auf Grund vorläufiger Versuche 3 Farad auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff angewandt.

Aufarbeitung: Nach beendeter Elektrolyse fand sich am Boden der Tonzelle ein gelbes Öl; der gelöste Anteil wurde durch Verdünnen mit dem zehnfachen Volumen Wasser gefällt. Nur bei niederer Stromdichte (0.01 Amp./qcm) erstarrte die Fällung teilweise, das feste war 2,4,5-Trichlor-toluol. Bei höheren Stromdichten blieb das Rohprodukt flüssig. In vielen vergeblichen Versuchen wurde erkannt, daß die fraktionierte Destillation des ungereinigten oder des mit Alkali behandelten Rohöls mit tiefgreifender Zersetzung verbunden ist. Wir schrieben dies der Gegenwart von substituierten Benzalchloriden zu und kochten darum das Rohöl so lange mit Wasser aus, als sich letzteres noch gelb färbte. In der Tat konnte hierauf mit Bisulfit der 2,4,5-Trichlorbenzaldehyd vom Schmp. 110° isoliert werden; niedriger oder höher chlorierte Aldehyde fehlen. Wir schließen daraus, daß im Rohöl das 2,4,5-Trichlorbenzalchlorid enthalten ist.

Das mit Wasser gekochte Rohöl wurde mit verdünnter und konzentrierter Lauge in der Kälte und in der Wärme behandelt: die Lauge färbt sich dabei dunkelrot und läßt beim Ansäuern weiße Flocken ausfallen, die indes durch

¹⁾ So erklärt sich auch die Schwierigkeit elektrochemischer Substitution in der Fettreihe und die Widerstandsfähigkeit des Eisessigs bei unseren Versuchen.

viel dunkles Öl verunreinigt sind, indem der in Alkali lösliche Körper augenscheinlich durch das Alkali selbst zum Teil zersetzt wird. Die weißen Flocken sind mit Wasserdampf nicht flüchtig, es gehen dabei nur untergeordnete Mengen riechender gechlorter Phenole über. Nach vielem durch die Zersetzung der Substanz vereiteten Herumprobieren erhielten wir schließlich durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 190°.

$C_7H_3O_2Cl_5$. Ber. C 28.35, H 1.02, Cl 59.83, Mol.-Gew. 296.36.
Gef. » 27,8 » 0.9, » 60.4, » » 270.

Aus der Analyse läßt sich, vorbehältlich einer eingehenderen Untersuchung, der Schluß ziehen, daß ein Pentachlor-toluhydrochinon = 2.4.5-Trichlor-3.6-dioxy-benzalchlorid vorliegt. Ein Tetrachlor-toluhydrochinon = 2.4.5-Trichlor-3.6-dioxy-benzylchlorid vom Schmp. 228° beschrieb W. Richter¹⁾, leider ohne Angaben über das Verhalten gegen Alkali oder bei der Destillation.

Nach der Behandlung mit Lauge hätte das Öl nur noch chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten, und seine fraktionierte Destillation sich ohne Schwierigkeit vollziehen sollen. Aber das gechlorte Toluhydrochinon war offenbar als schwer verseifbares Acetat immer noch vorhanden. Die erste Destillation verläuft deshalb trotz Vakuum und trotz Anwendung einer Retorte mit geringer Steighöhe unter reichlicher Salzsäureentwicklung von 200° ab, und es hinterbleibt ein großer, in Alkali nunmehr löslicher, aus mehr oder weniger zersetzttem Pentachlor-toluhydrochinon bestehender Rückstand.

Die gechlorten Kohlenwasserstoffe wurden schließlich unter 10—12 mm Druck fraktioniert und trennten sich dabei in folgende Hauptanteile.

Monochlor-toluole, Sdp. 55—60°.

C_7H_7Cl . Ber. Cl 28.01. Gef. Cl 27.8.

Dichlor-toluol, Sdp. 80—90°.

$C_7H_6Cl_2$. Ber. Cl 44.05. Gef. Cl 40.4.

Trichlor-toluol, Sdp. 120—130°.

$C_7H_5Cl_3$. Ber. Cl 54.43. Gef. Cl 53.9.

Aus den Fraktionen vom Sdp. 170—180° und 180—190° schieden sich sofort, reichlicher beim Stehen Nadelchen aus: der flüssig bleibende Anteil erwies sich als Gemisch von Tetrachlor-toluol und Pentachlor-toluol.

$C_7H_4Cl_4$. Ber. Cl 61.69. ¹⁾ Gef. Cl 65.0.
 $C_7H_3Cl_5$. » » 67.07. ¹⁾

Der feste, abfiltrierte Körper aus den gesamten Fraktionen von 130—190° gab beim Umkristallisieren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 221°, die genau wie Hexachlor-benzol aussahen, und deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren sich auf 223.5° erhöhte; indes bewies die Analyse, daß eine Mischung von Hexachlor-benzol und Pentachlor-toluol vorlag.

¹⁾ B. 34, 4296 [1909].

$C_7H_3Cl_5$. Ber. C 31.79, H 1.14, Cl 67.07.
 C_6Cl_6 . » » 25.29, • — » 74.71.
 Gef. » 28.2, » 0.7, » 71.0.

Durch Kochen mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig wurden etwa $\frac{2}{3}$ der Mischung zerstört, der Schmelzpunkt erhob sich auf 226.6°, und der Chlorgehalt stieg auf 73.3%. Reines Hexachlor-benzol erlitt bei genau gleicher Behandlung nur einen Gewichtsverlust von 8% und änderte seinen Schmelzpunkt nicht. Auffällig ist die Tatsache, die wir auch mit willkürlich hergestellten Mischungen von reinen Präparaten bestätigen konnten, daß die beiden Stoffe fast keine Schmelzpunktsdepression erleiden. Die eigentümliche, schwer trennbare Mischung von Hexachlor-benzol und Pentachlor-toluol erhält man übrigens auch, wenn man eine Suspension von Toluol in konzentrierter wässriger Salzsäure bei genügend hoher Stromdichte elektrolysiert.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation gelang es schließlich auch, reines Pentachlor-toluol vom Schmp. 218° zu gewinnen.

$C_7H_3Cl_5$. Ber. Cl 67.07. Gef. Cl 67.3.

Endlich war bei der fraktionierten Destillation im Vakuum noch ein gelbgefärberter Anteil zwischen 190 und 205° aufgefangen worden, der allmählich zu einer öldurchtränkten Masse erstarrte; das Öl wurde durch Auswaschen mit kaltem Alkohol entfernt und der feste Rückstand aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er bildete dann kleine farblose Täfelchen vom Schmp. 103° und erwies sich als Hexachlor-toluol == Pentachlor-benzylchlorid, $C_6Cl_5 \cdot CH_2Cl$.

$C_7H_3Cl_6$. Ber. Cl 71.20. Gef. Cl 71.37.

Die Trennung der chlorierten Kohlenwasserstoffe hat also ergeben, daß sämtliche Substitutionsprodukte vom Mono- bis zum Hexa-chlortoluol vorhanden sind, und daß durch allzuweit getriebene Chlorierung auch Hexachlor-benzol entstanden war. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit schieden sich Pentachlor-toluol und Hexachlor-benzol schon während der Destillation fest ab und zwar aus Fraktionen von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkt.

Wir möchten noch betonen, daß beim Arbeiten unter völligem Lichtabschluß keine einzige der Fraktionen die bekannten unangenehmen Reizwirkungen auf die Schleimhäute ausübt, welche das Benzylchlorid und seine Verwandten charakterisieren.

Die niedriger chlorierten Toluole werden in reichlicher Menge erhalten beim Arbeiten mit einer Stromdichte von 0.01 Amp./qcm und einer Strommenge von 6 Farad. Beim Fällen des klaren Elektrolyten mit Wasser schied sich festes 2.4.5-Trichlor-toluol neben Öl ab und ließ sich aus Alkohol in langen dünnen Säulen vom Schmp. 82° krystallisieren.

$C_7H_5Cl_3$. Ber. Cl 54.43. Gef. Cl 54.49.

Das Öl ließ sich bei gewöhnlichem Druck glatt destillieren und in *o*-Chlor-toluol, *p*-Chlor-toluol, 2.4-Dichlor-toluol und 2.4.5-Trichlor-toluol scheiden; die Hauptfraktionen wurden durch Oxydation mit Permanganat in die entsprechenden Säuren übergeführt und dadurch noch

näher charakterisiert. Wir erhielten dabei etwa $2\frac{1}{2}$ -mal soviel *p*-Chlor-toluol als *o*-Chlor-toluol, womit die Angaben von Cohen, Dawson Crosland bestätigt sind, während Mühlhofer mehr *o*-Chlor-toluol als *p*-Chlor-toluol fand.

Basel, Anorg. Abteilung der Chemischen Anstalt. Sept. 1916.

**260. F. Ullmann und Otto von Glenck†:
Untersuchungen in der Thioxanthon- und Benzophenon-
sulfon-Reihe.**

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. September 1916.)

Vor einiger Zeit haben F. Ullmann und M. Sone¹⁾ gelegentlich der Darstellung des 2.3.4-Trioxy-thioxanthons gezeigt, daß durch Einführung von Hydroxylgruppen in das Thioxanthon-Molekül Farbstoffe entstehen, die Beizencharakter besitzen. Es erschien uns nun wünschenswert, Verbindungen herzustellen, welche auxochrome Gruppen in der *ortho*-Stellung zur chromophoren CO-Gruppe enthalten, um diese Produkte mit den ähnlich konstituierten Anthrachinon- bzw. Benzophenonsulfon-Derivaten zu vergleichen.

Als geeignetes Ausgangsmaterial zum Aufbau derartiger Verbindungen waren voraussichtlich 1-Chlor-thioxanthone am besten geeignet. Für die Gewinnung dieser 1-Chlor-thioxanthone kamen die von C. Graebe und O. Schulthess²⁾, Irma Goldberg³⁾, F. Ullmann und Lehner⁴⁾, sowie von F. Mayer⁵⁾ angegebenen Thioxanthon- bzw. Benzophenonsulfon-Verfahren wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht in Frage. Sehr brauchbar dagegen schien die von G. E. Davis und S. Smiles⁶⁾ angegebene schöne Methode. Diese beruht auf der Beobachtung, daß Thio-salicylsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenderivaten, Phenolen usw. in außerordentlich glatter Weise unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Thioxanthonen kondensiert werden kann.

Wurden bei dieser Reaktion *p*-Chlor-toluol und Thio-salicylsäure als Komponenten gewählt, so war die Entstehung von Chlor-methyl-thioxanthon zu erwarten. Die Theorie sah jedoch die Bildung von zwei isomeren Verbindungen voraus, nämlich 1-Chlor-

¹⁾ B. 44, 2146 [1911]. ²⁾ A. 263, 1 [1891]. ³⁾ B. 37, 4526 [1904].

⁴⁾ B. 38, 729 [1905]. ⁵⁾ B. 43, 584 [1910]. ⁶⁾ Soc. 97, 1290.