

93. Zur Kenntnis der Kondensationsfähigkeit chlorierter Acetone mit Benzolderivaten und über chlorierte Isopropylbenzolderivate

von Ch. Gränacher, E. Usteri und M. Geiger.

(28. XII. 48.)

Anlässlich einer grösseren Untersuchung über die Kondensationsfähigkeit von Carbonylverbindungen mit Benzolderivaten haben wir u. a. auch das Kondensationsvermögen der chlorierten Acetone mit Benzol und Chlorbenzol unter Bildung chlorierter Isopropylbenzolderivate in den Kreis unserer Arbeiten einbezogen. Obwohl, wie aus der Literatur ersichtlich ist, Versuche in dieser Richtung negativ verlaufen sind, schien es uns nicht uninteressant, diese Reaktion erneut systematisch zu überprüfen, nicht zuletzt auch deshalb, weil zu erwarten war, dass bei Gelingen der Kondensation möglicherweise als Insektizide interessante, in der Seitenkette höher chlorierte Isopropylbenzolderivate entstehen würden.

Über in der Seitenkette chlorierte Isopropylbenzolderivate ist nur wenig bekannt. Nach *Klages*¹⁾ erhält man aus Phenyl-dimethylcarbinol und Salzsäure das 1¹-Chlorisopropylbenzol, das unbeständig ist und schon beim Stehen Chlorwasserstoff abspaltet. Entsprechend den Angaben des engl. Patents 448851 soll durch Chlorieren von Isopropylbenzol bei Siedetemperatur und bei Gegenwart von Katalysatoren das 1¹, 1²-Dichlorisopropylbenzol erhalten werden²⁾. Eigene Versuche haben bald gezeigt, dass die Seitenkettenchlorierung des Isopropylbenzols sehr uneinheitlich verläuft, und dass es deshalb schwer sein dürfte, auf diesem Wege zu reinen, höher chlorierten Produkten zu gelangen.

Wir haben infolgedessen versucht, durch Kondensation von chlorierten Acetonen mit Benzol resp. Monochlorbenzol zu den gewünschten einheitlichen Verbindungen zu gelangen. Wohl waren bereits *Ruggli*³⁾ und Mitarbeiter bestrebt, Kondensationsprodukte aus Benzol und Mono- resp. Dichloraceton herzustellen, aber infolge stetiger Verharzung des Reaktionsgemisches konnten sie das Ziel nicht erreichen. Ähnliche negative Ergebnisse haben auch wir bei erneuten Versuchen mit Mono- und Dichloraceton erhalten. Es war deshalb bei der systematischen Verfolgung der Reaktion überraschend, dass die Kondensationsreaktion mit höher chlorierten Acetonderivaten, wie 1,1,3-Tri- und den beiden Tetrachloracetonen

¹⁾ B. **35**, 2638 (1902).

²⁾ Vgl. auch *Tiffeneau*, Ann. chim. [8] **10**, 166.

³⁾ Helv. **29**, 113 (1946).

relativ glatt verläuft, wogegen das 1,1,1-Tri-, das Penta- und das Hexachloraceton zur Kondensation mit Benzol wieder nicht befähigt sind. Es gelang uns aber, die den beiden letztern Acetonderivaten entsprechenden hochchlorierten Isopropylbenzolderivate in einheitlicher Form, aufbauend aus den Tetrachloracetonkondensationsprodukten, herzustellen.

Da in der Literatur über die Herstellung und Eigenschaften höher chlorierter Acetone, insbesondere der Tetrachloracetone, teilweise widersprechende Angaben vorhanden sind, dürfte es sich als nützlich erweisen, kurz auf unsere diesbezüglichen Erfahrungen einzugehen.

1,1,1,3-Tetrachloraceton. *Bischoff*¹⁾ hat als Reaktionsprodukt bei der Chlorierung von Aceton ein Tetrachloraceton beschrieben, das ein Hydrat mit dem Smp. 38° bildet und das auf Grund der Isonitrilreaktion als 1,1,1,3-Tetrachloraceton angesprochen worden ist. Später haben *Arndt*, *Amende* und *Ender*²⁾ durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 1,1,1-Trichloraceton ein Tetrachloraceton erhalten, das ein Hydrat mit dem Smp. von 65° bildet und schliesslich hat *Rutz*³⁾, nach derselben Methode arbeitend, ein Hydrat mit dem Smp. 52° beschrieben.

Um ein sicher einheitliches Produkt zu erhalten, haben wir entsprechend dem Verfahren, das *Rutz*³⁾ zur Herstellung des 1,1,3-Trichloracetons angewendet hat, Trichloracetylchlorid mit Diazomethan in das Diazoketon übergeführt und aus letzterem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff das 1,1,1,3-Tetrachloraceton dargestellt.

Das Produkt lässt sich über das gut krystallisierte Hydrat, das 2 Mol Wasser enthält und bei 62° schmilzt, reinigen. Das so erhaltene Keton liefert beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge mit guter Ausbeute Chloroform, wie auch die Isonitrilreaktion erwartungsgemäss positiv ausfällt. Beim Behandeln desselben mit gasförmigem Ammoniak in ätherischer Lösung bildet sich quantitativ Monochloracetamid. Damit ist die Konstitution des Ketons zweifellos bewiesen.

Das nach den Angaben von *Brochet*⁴⁾ durch Chlorieren von Isopropylalkohol erhaltene und als 1,1,1,3-Tetrachloraceton bezeichnete Produkt scheint eine Mischung verschiedener höher chlorierter Ketone zu sein, die bei der Spaltung mit Ammoniak u. a. beträchtliche Mengen Dichloracetamid liefert, was auf die Anwesenheit von Pentachloraceton schliessen lässt.

1,1,3,3-Tetrachloraceton. Wir haben diese Verbindung, die ein gut krystallisiertes Hydrat mit 4 Mol Wasser bildet, mit

¹⁾ B. **8**, 1340 (1875).

²⁾ M. **59**, 202 (1932).

³⁾ G. *Rutz*, Diss. Breslau 1933; vgl. „Die Chemie“ **54**, 125, Anmerkung 67 (1941).

⁴⁾ Bl. [3] **13**, 117 (1895).

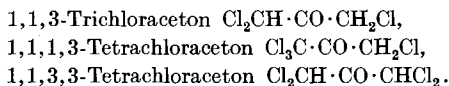
sehr guter Ausbeute nach dem Verfahren von *Zincke* und *Kegel*¹⁾ durch Chlorieren von Phloroglucin erhalten. Unerwarteterweise zeigt auch dieses symmetrische Tetrachloraceton mit Anilin und Lauge eine positive Isonitrilreaktion, was im Widerspruch zur Angabe von *Levy*²⁾ steht und nur durch eine kompliziertere Zersetzungsreaktion gedeutet werden kann³⁾. Im Gegensatz zum 1,1,1,3-Tetrachloraceton kann aber mit Natronlauge allein keine Chloroformbildung beobachtet werden und mit gasförmigem Ammoniak wird das symmetrische Tetrachloraceton nicht gespalten, sondern bildet ein Additionsprodukt, das bei 100—110° unter Zersetzung schmilzt⁴⁾.

Die Herstellung des Penta- und Hexachloracetons durch Chlorieren von Monochloraceton, nach dem im franz. Patent 816956 beschriebenen Verfahren, haben wir vorerst vergeblich versucht, wobei hauptsächlich symmetrisches Tetrachloraceton erhalten worden ist. Erst ein Zusatz von Essigsäure zum Chlorierungsgemisch entsprechend den Angaben von *Edwards*⁵⁾ führt zur Bildung von Penta- und Hexachloraceton, die durch Destillation leicht getrennt werden können. Im Gegensatz zu den Angaben von *Städeler*⁶⁾ konnten wir beim reinen Pentachloraceton keine Bildung eines Hydrats beobachten. Ebenso vermag das Hexachloraceton kein Wasser zu binden.

Kondensationsversuche. Die Kondensationsfähigkeit der chlorierten Acetone mit Benzol und Chlorbenzol wurde anhand der neun existierenden, reinen Chlorderivate des Acetons durchgeprüft, und zwar hat sich nach orientierenden Vorversuchen folgende Arbeitsweise als das günstigste Verfahren herausgestellt:

Die chlorierten Acetone werden in einem Überschuss von Benzol oder Chlorbenzol gelöst, worauf die Lösung bei 0 bis + 5° unter Rühren mit 1 Mol Aluminiumchlorid versetzt wird. Das Aluminiumchlorid geht dabei allmählich in Lösung, und das Reaktionsgemisch färbt sich dunkel. Nach dem Eingiessen in Wasser wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Bei der Durchführung der skizzierten Kondensationsreaktion mit den chlorierten Acetonen hat sich nun gezeigt, dass von den 9 bekannten Verbindungen nur 3 befähigt sind, mit Benzol oder Chlorbenzol die Kondensationsreaktion einzugehen. Es sind dies



1) B. **22**, 1467 (1889).

2) *Levy* und Mitarbeiter, A. **249**, 91 (1888).

3) Vgl. dazu auch *Bischoff* B. **8**, 1339 (1875), der beim 1,1,3-Trichloraceton auch eine positive Isonitrilreaktion festgestellt hat, was wir bestätigen können.

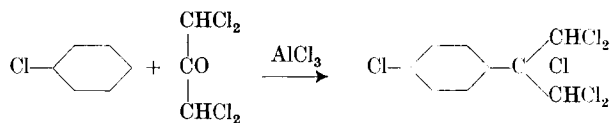
4) *Levy* und *Curchod*, A. **252**, 334 (1889).

5) *Edwards*, *Evans* und *Watson*, Soc. **1937**, 1944.

6) A. **111**, 297 (1859).

Bei näherer Betrachtung dieser 3 Acetonderivate stellt man fest, dass es gerade diejenigen Produkte sind, die auch befähigt sind, kristallisierte Hydrate zu bilden, so dass es nahe liegt zu vermuten, dass die Fähigkeit zur Hydratbildung und zur Kondensation in einem inneren Zusammenhang steht.

Diese Tatsache stellt ein Analogon zum Verhalten des Chloral dar, das bekanntlich auch ein Hydrat bildet und sich unter der Wirkung von Aluminiumchlorid mit Benzol zum β, β, β -Trichlor- α -oxyäthylbenzol kondensiert¹⁾. Bei der Kondensationsreaktion der chlorierten Acetone haben wir es somit nicht mit einer normalen *Friedel-Crafts*-Reaktion zu tun, da die Carbonylgruppe an der Reaktion teilnimmt und keine Halogenwasserstoffabspaltung erfolgt. Dabei ist bemerkenswert, dass das wahrscheinlich intermediär auftretende Carbinolderivat nie gefasst werden konnte, — im Gegensatz zur Kondensation mit Chloral und den Diacetylderivaten²⁾, wo die Carbinolverbindung das Reaktionsprodukt bildet, — sondern dass die Hydroxylgruppe im sauren Reaktionsmilieu sofort durch Chlor ersetzt wird, entsprechend folgendem Schema:



Bei Verwendung anderer saurer Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Oleum, AlBr_3 , BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , P_2O_5 konnte keine Kondensation erzielt werden.

Der Eintritt der Isopropylgruppe findet beim Chlorbenzol in p-Stellung statt, was leicht durch die Bildung der p-Chlorbenzoesäure beim oxydativen Abbau des Kondensationsproduktes bewiesen werden konnte. Dass die Verkettung stets am Carbonyl-C-Atom des Acetonderivates stattfindet, wurde durch Überführung des 1,1,2,3,3-Pentachlor-2-phenylpropan in ein wohl definiertes Cumolderivat bewiesen.

Obigen Ausführungen entsprechend sind folgende Verbindungen hergestellt, charakterisiert und auf ihre insektizide Wirksamkeit untersucht worden:

1,1,2,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (I)	aus Chlorbenzol und 1,1,3-Trichloracetone
1,1,1,2,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (II)	aus Chlorbenzol und 1,1,1,3-Tetrachloracetone
1,1,2,3,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (III)	aus Chlorbenzol und 1,1,3,3-Tetrachloracetone.

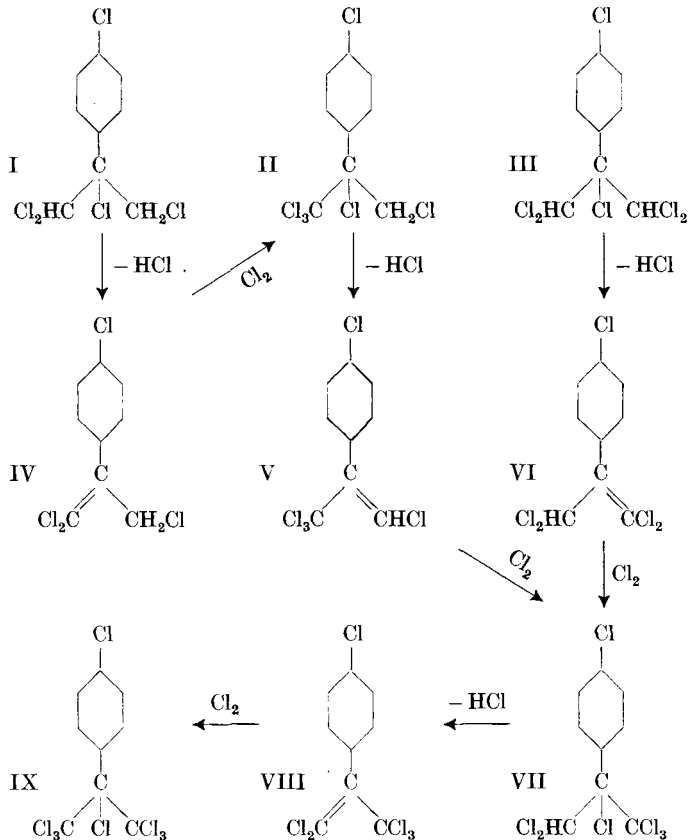
¹⁾ *Dinesmann*, C. r. **141**, 201 (1905).

²⁾ *P. Ruggli* und Mitarbeiter, *Helv.* **29**, 95, 101 (1946).

Die drei vorgenannten Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass bei der Einwirkung von Alkali leicht 1 Mol Chlorwasserstoff abgespalten wird, indem das am C₂ sitzende Chlor sehr reaktionsfähig ist, wobei sich Propenverbindungen bilden. So erhält man aus den 3 Propanderivaten die folgenden 3 chlorierten Propenverbindungen:

Aus dem 1,1,2,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan resultiert das

1,1,3-Trichlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) (IV)



Die 1,2-Stellung der Lückenbindung konnte einwandfrei dadurch nachgewiesen werden, dass bei Addition von Chlor an die erhaltene Propenverbindung das

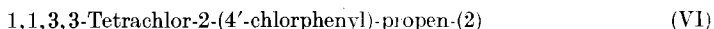
1,1,1,2,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (II)

gebildet worden ist.

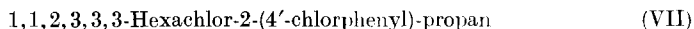
Beim 1,1,1,2,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan ist die HCl-Abspaltung nur in einer Richtung möglich und man erhält das

1,1,1,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(2) (V)

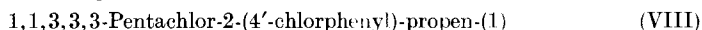
und schliesslich ergibt die Chlorwasserstoffabspaltung aus dem 1,1,2,3,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan eindeutig das



Die beiden zuletzt genannten Propenderivate (vergleiche Formelschema) liefern bei der Addition von Chlor das auf direktem Wege durch Kondensation von Pentachloraceton mit Chlorbenzol nicht herstellbare



Schliesslich ist es gelungen, durch HCl-Abspaltung aus der letztgenannten Verbindung das



zu gewinnen, das bei der Chloraddition das in der Propankette vollständig chlorierte



liefert.

Die so erhaltenen in der Seitenkette höher chlorierten Isopropylchlorbenzolderivate haben uns dazu gedient, die insektizide Wirksamkeit der verschiedenen Chlorierungsstufen und der Isomeren vergleichend zu prüfen, wobei unsere Substanzen an Fliegen (*Musca domestica*), Kornmotten (*Tinea granella*) und Vierhornkäfern (*Gnathocerus cornutus*) getestet worden sind. Die experimentelle Durchführung dieser Versuche wurde von Herrn Dr. *J. Meierhans* unter Anwendung der üblichen¹⁾ Prüfmethode ausgeführt. Die Resultate sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen u. a. einmal mehr, wie schwierig es ist, einen Einblick in die Beziehungen zwischen Konstitution und insektizider Wirkung zu erhalten. Bei näherer Betrachtung der Tabelle fällt z. B. der grosse Wirksamkeitsunterschied zwischen

Erläuterungen zur Tabelle:

Dauerkontakt = die Tiere bleiben während der ganzen Versuchsdauer in den Belagschalen.

Kurzkontakt = die Tiere werden nach 15, resp. 5 Minuten in saubere Schalen verbracht und weiter beobachtet.

Bezeichnungen:

T = *Tinea granella*

Gn = *Gnathocerus cornutus*

++++ = Eintreten der Rückenlage innerhalb 30 Minuten

+++ = „ „ „ „ 1 Stunde

++ = „ „ „ „ 2—4 Stunden

+ = „ „ „ „ 4—8 Stunden

- = „ „ „ „ 24 Stunden

- = keine Wirkung

Kurzkontakte ⊕ = wirksam

⊖ = unwirksam

¹⁾ Vgl. z. B. *P. Müller*, *Helv.* **29**, 1561 (1946).

den Isomeren II und III auf und ferner auch die Tatsache, dass durch Chlorwasserstoffabspaltung aus den Pentachlorisopropyl-chlorbenzolderivaten in einem Fall Wirksamkeitsverminderung, im andern Fall Wirksamkeitserhöhung stattfindet. Vgl. z. B. von III → VI Wirksamkeitsverminderung, von II → V Wirksamkeitserhöhung.

	Musca domestica						T.	Gn.
	Dauerkontakt				Kurzkont.		Dauer-	Dauer-
	0,1 mg	0,01 mg	0,005 mg	0,001 mg	15'	5'	kont.	kont.
Konz. an wirksamer Subst. per cm ² Belag	0,1 mg	0,01 mg	0,005 mg	0,001 mg	0,1 mg	0,1 mg	0,1 mg	0,1 mg
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHCl}_2 \end{cases}$ (I)	++++	++++	++++	+++	⊕	⊕	++++	+++
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CCl}_3 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ (II)	+	+	+	+	⊖	⊖	-	-
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CHCl}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{cases}$ (III)	++++	++++	++++	++++	⊕	⊕⊖	++++	++
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ (IV)	++++	++++	++++	+	⊕	⊕	++++	++
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CCl}_3 \\ \text{CHCl} \end{cases}$ (V)	++++	++++	++++	-	⊕	⊖	+++	+
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CHCl}_2 \\ \text{CCl}_2 \end{cases}$ (VI)	+++	+++	++	-	⊖	⊖	+	+
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CCl}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{cases}$ (VII)	++	++	+	-	⊖	⊖	+	+
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CCl}_3 \\ \text{CCl}_2 \end{cases}$ (VIII)	+	+	+	+-	⊖	⊖	-	-
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{CCl}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{cases}$ (IX)	-	-	-	-	⊖	⊖	-	-

Experimenteller Teil.

1, 1, 2, 3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (I).

Ein Gemisch von 16,1 g 1,1,3-Trichloracetone¹⁾ (0,1 Mol) und 33,5 g Chlorbenzol (0,3 Mol) wird unter gutem Rühren und bei Kühlung im Eisbad mit 13,5 g Aluminiumchlorid (0,1 Mol) in kleinen Portionen versetzt. Die Masse färbt sich bald dunkel und es entweichen kleine Mengen Salzsäuredämpfe. Nach 5-stündigem Rühren bei 0 bis +5° wird die schwarzrote, stark viskose Masse auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gründlich gewaschen. Die getrocknete Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand destilliert. Nach einem kleinen, aus Trichloracetone und Chlorbenzol bestehenden Vorlauf werden 17,7 g eines farblosen Öles erhalten, das nach zwei weiteren Fraktionierungen konstant bei 121°/0,04 mm siedet.

$C_9H_7Cl_5$	Ber. C	36,95	H	2,41	Cl	60,64%
	Gef. „	37,05	„	2,51	„	60,91%

1, 1, 1, 2, 3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (II).

16,1 g asymmetr. Tetrachloracetone und 18,5 g Chlorbenzol werden unter Rühren und Kühlen auf 0 bis +3° innert 2 Stunden mit 11,1 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Masse wird anschliessend noch 22 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt, wobei sie viskoser wird und sich stark dunkel färbt. Es wird nun auf Eis gegossen, etwas Salzsäure zugefügt und mit Äther extrahiert. Dabei hinterbleibt etwa 1 g Polymerisat des Tetrachloracetons als unlösliches, weisses Pulver. Der Ätherextrakt wird eingedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Man erhält neben geringen Mengen Ausgangsmaterial 10,4 g eines bei 150—160°/0,07 mm siedenden Rohöles. Durch weitere Fraktionierung desselben werden 9,5 g eines bei 143—145°/0,05 mm übergehenden farblosen Öles erhalten, das spontan krystallisiert. Aus Methanol mehrmals umkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 90—91° und bildet farblose Prismen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$C_9H_6Cl_6$	Ber. C	33,05	H	1,85	Cl	65,10%
	Gef. „	32,93	„	1,90	„	65,07%

3,0 g 1,1,3-Trichlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) werden in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und diese Lösung unter Eiskühlung mit Chlor gesättigt, worauf das Gemisch während einer Woche bei ca. 20° stehen gelassen wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein hellgelb gefärbtes Öl zurück, das beim Anreiben sofort krystallinisch erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 89,5—91°; der Mischschmelzpunkt mit dem durch Kondensation hergestellten 1,1,1,2,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan liegt ebenfalls bei 89,5—91°.

1, 1, 2, 3, 3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (III).

15 g symmetrisches Tetrachloracetone²⁾ werden in 35 g trockenem Chlorbenzol gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt, worauf unter ständigem Rühren innerhalb 3 Stunden 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen werden. Das Aluminiumchlorid löst sich auf und die Reaktionsmasse färbt sich dunkel. Es entweicht praktisch kein Chlorwasserstoff. Man rührt über Nacht im Eisbad weiter und trägt dann die ziemlich viskose Reaktionsmasse in ein Eis-Wassergemisch, das mit wenig Salzsäure angesäuert worden ist. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf destilliert die Verbindung bei 140—143°/0,09 mm als ziemlich viskoses Öl. Ausbeute 16,7 g. Beim Stehen erstarrt die Verbindung krystallinisch und kann aus Methanol leicht umkrystallisiert werden, wobei farblose, dichte Aggregate erhalten werden. Smp. 50—52°.

$C_9H_6Cl_6$	Ber. C	33,05	H	1,85	Cl	65,10%
	Gef. „	33,26	„	1,75	„	64,88%

¹⁾ Hergestellt nach *Rutz*, Diss. Breslau 1933.

²⁾ Hergestellt nach *Zincke* und *Kegel*, B. **22**, 1467 (1889).

1, 1, 3-Trichlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) (IV).

Eine Lösung von 7,3 g 1,1,2,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (I) in 30 cm³ absolutem Alkohol wird unter Eiskühlung mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge versetzt, bis eine bleibende phenolphthaleinalkalische Reaktion erreicht ist. Dies ist mit 55 cm³ Lauge der Fall. Das Reaktionsgemisch wird bei 20° über Nacht stehen gelassen und darauf das ausgeschiedene Kaliumchlorid durch Zufügen von Wasser gelöst. Dann extrahiert man mit Petroläther und erhält so das scharf bei 149,5–150°/13 mm siedende 1,1,3-Trichlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) in quantitativer Ausbeute. Es stellt eine leicht bewegliche, fast geruchlose, zu Tränen reizende Flüssigkeit dar, die bei Kühlung mit fester Kohlensäure sofort kristallisiert und beim Erwärmen weit unter 0° schmilzt.

$C_9H_6Cl_4$	Ber. C	42,21	H	2,36	Cl	55,42%
	Gef. „	42,22	„	2,14	„	55,48%

1, 1, 1, 3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(2) (V).

3,3 g 1,1,1,2,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan werden in 20 cm³ heissem Alkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und 20 cm³ einer ca. 0,5-n. alkoholischen Kalilauge zufließen gelassen; da bei Zimmertemperatur keine Reaktion einsetzt, wird das Gemisch auf dem schwach siedenden Wasserbad während $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt, wobei sich Kaliumchlorid abscheidet. Es werden nochmals 4 cm³ Lauge zugefügt und während 2 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf man den Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wird mit Äther und Wasser aufgenommen, die Ätherschicht neutral gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 2,95 g eines leicht beweglichen Öles, das man aus einem Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Die Verbindung geht bei 85–90°/0,01 mm (Luftbadtemperatur) über. Sie wird durch Tiefkühlung mit fester Kohlensäure zur Kristallisation gebracht und hierauf mehrmals aus wenig Methanol umkristallisiert. Smp. 46°. Die Substanz bildet farblose Nadeln, die auch in Petroläther leicht löslich sind.

$C_9H_5Cl_5$	Ber. C	37,20	H	1,74	Cl	61,07%
	Gef. „	37,62	„	1,75	„	60,64%

1, 1, 3, 3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(2) (VI).

Zu einer Lösung von 6,4 g 1,1,2,3,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan in 20 cm³ Alkohol werden 45 cm³ einer ca. 0,5-n. alkoholischen Kalilauge zufließen gelassen. Unter leichter Erwärmung der Flüssigkeit scheidet sich sofort Kaliumchlorid ab. Zur Beendigung der Reaktion lässt man die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und entfernt dann den Alkohol im Vakuum auf dem Wasserbad. Der Rückstand wird mit Äther und Wasser aufgenommen. Die Ätherschicht, neutral gewaschen und getrocknet, ergibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein dünnflüssiges Öl. Sdp. 0,06 mm 98–101°. Ausbeute 5 g. Die Verbindung erstarrt kristallinisch und kann aus Methanol umkristallisiert werden. Smp. 42–43°. Sie bildet farblose Blättchen, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$C_9H_5Cl_5$	Ber. C	37,20	H	1,74	Cl	61,07%
	Gef. „	37,14	„	1,62	„	61,01%

1, 1, 2, 3, 3, 3-Hexachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (VII).

12 g 1,1,3,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(2) werden in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Lösung bei 0° mit Chlor gesättigt; dann lässt man sie während 3 Tagen bei Zimmertemperatur stehen, sättigt nochmals mit Chlor und lässt weitere 4 Tage stehen. Hierauf wird das überschüssige Chlor durch Einleiten von Luft aus der Lösung entfernt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält ein Öl, das bei der zweiten Destillation bei 143–146°/0,04 mm siedet. Ausbeute 12,5 g. Die Verbindung kristallisiert nach einiger Zeit in derben Krusten und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 48–49°.

$C_9H_5Cl_7$	Ber. C	29,90	H	1,39	Cl	68,70%
	Gef. „	30,02	„	1,58	„	68,23%

In analoger Weise erhält man auch aus dem 1,1,1,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(2) durch Chloraddition dieselbe Hexachlorverbindung mit dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt 48—49°.

1, 1, 3, 3, 3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) (VIII).

7,2 g 1,1,2,3,3,3-Hexachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan werden in 40 cm³ Alkohol gelöst und 44,2 cm³ 0,5-n. alkoholische Kalilauge zugefügt. Es tritt leichte Erwärmung und sofortige Abscheidung von Kaliumchlorid ein. Die Mischung wird während 10 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung, wie sie für die andern Propanderivate beschrieben worden ist, hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand. Ausbeute 6,4 g. Nach Destillation im Hochvakuum (Sdp._{0,03 mm} 111—112°) und 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol erhält man die Verbindung in Form farbloser Krystallaggregate mit dem Smp. 56—57°.

C ₉ H ₃ Cl ₆	Ber. C	33,26	H	1,24	Cl	65,50%
	Gef. „	33,36	„	1,19	„	65,68%

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Heptachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propan (IX).

4 g 1,1,3,3,3,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) werden in 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei 0° wird die Lösung mit Chlor gesättigt und verschlossen während 14 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird das überschüssige Chlor durch Einleiten von Luft vertrieben. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. (Sdp._{0,04 mm} 148—154°). Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch und wird mehrmals aus Äther-Petroläther und Methanol umkrystallisiert. Smp. 98—99°.

C ₉ H ₄ Cl ₈	Ber. C	27,28	H	1,00	Cl	71,70%
	Gef. „	27,57	„	1,14	„	71,70%

1, 1, 2, 3, 3-Pentachlor-2-phenyl-propan.

In eine Lösung von 15 g symmetrischem Tetrachloracetone in 70 g Benzol werden unter ständigem Rühren bei 0 bis +3° innerhalb 3 Stunden 10 g Aluminiumchlorid eingetragen, worauf in genau derselben Weise weiter gearbeitet wird, wie für die Herstellung des 1,1,2,3,3-Pentachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propans beschrieben worden ist. Bei der Aufarbeitung erhält man nach der zweiten Destillation ein farbloses Öl, das bei 173—176°/15 mm siedet und nach längerem Stehen in Nadelrosetten krystallisiert, die, aus Methanol umkrystallisiert, bei 45—46° schmelzen.

C ₉ H ₇ Cl ₅	Ber. C	36,95	H	2,41	Cl	60,64%
	Gef. „	36,89	„	2,32	„	60,40%

1, 1, 3, 3-Tetrachlor-2-phenyl-propan-(1).

5,8 g 1,1,2,3,3-Pentachlor-2-phenyl-propan werden in wenig Alkohol gelöst und mit 45 cm³ einer ca. 0,5-n. alkoholischen Kalilauge versetzt. Es erfolgt schon in der Kälte Salzabscheidung. Nach der üblichen Aufarbeitung resultiert ein Öl, das bei 132—133°/12 mm siedet. Es erstarrt krystallinisch und liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblose Blättchen, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 49,5—50,5° schmelzen.

C ₉ H ₆ Cl ₄	Ber. C	42,21	H	2,36	Cl	55,42%
	Gef. „	41,82	„	2,24	„	55,43%

Oxydation von 1, 1, 3, 3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) (VI) zu p-Chlorbenzoesäure.

3,0 g 1,1,3,3-Tetrachlor-2-(4'-chlorphenyl)-propen-(1) werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und dazu unter langsamem Erwärmen tropfenweise eine Lösung von 1,0 g Chromsäure in 6 cm³ 80-proz. Essigsäure zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt, wobei es sich nach ca. 1 Stunde grün färbt. Man gießt in Wasser, schüttelt mit Äther aus und entzieht der Ätherlösung mit Kaliumcarbonatlösung die gebildete Säure, die sich durch den Smp. 232—234° (unkorr.) und Mischschmelzpunkt als p-Chlorbenzoesäure erweist.

