

Den Ätherrückstand kristallisierten wir aus Alkohol-Ligroin um. Farblose Nadeln vom Smp. 160°.

4,690 mg Subst. gaben 0,387 cm³ N₂ (24°; 738 mm)

C₂₀H₂₀ON₂ Ber. N 9,21% Gef. N 9,21%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Organisch-chemischen Anstalt (E. Thommen).

SUMMARY.

2-Carboxy-5,6-benzoquinoline and some derivatives were synthesized.

Universität Basel,
Anstalt für anorganische Chemie.

157. Chloration additive du fluorobenzène

par Angelo Germano et Gabriel Séchaud.

(14 V 54)

A notre connaissance, l'addition du chlore au fluorobenzène n'a été étudiée jusqu'à maintenant que par *T. van der Linden*¹⁾. Par action de chlore liquide, en présence de lumière solaire, cet auteur obtient un mélange contenant principalement des fluoro-hexachloro-cyclohexanes, dont il isole un fluoro-heptachloro-cyclohexane F. 213 à 215°, de constitution inconnue.

En répétant cette réaction en présence de radiations UV., nous avons constaté que le chlore gazeux réagit facilement sur le fluorobenzène en donnant un mélange de fluoro-hexachloro- et de fluoro-heptachloro-cyclohexanes. Un *fluoro-hexachloro-cyclohexane F. 65–66°* a été isolé, ainsi qu'un *fluoro-heptachloro-cyclohexane F. 209–210°*, probablement identique à celui décrit par *van der Linden*.

Ce dernier composé s'obtient également par chloration additive du p-fluoro-chlorobenzène; sa constitution est donc celle d'un *fluoro-1-heptachloro-1,2,3,4,4,5,6-cyclohexane* (II). Sous l'action de la soude méthanolique, il perd trois molécules d'acide chlorhydrique en donnant le *fluoro-1-tétrachloro-2,3,4,6-benzène* (III). Dans ce composé, ainsi qu'on le constate généralement chez d'autres polychloro-fluorobenzènes^{2–5)}, le fluor est beaucoup plus mobile que le chlore et se

¹⁾ *T. van der Linden*, R. **55**, 282 (1936).

²⁾ *G. M. Kraay*, R. **49**, 1087 (1930).

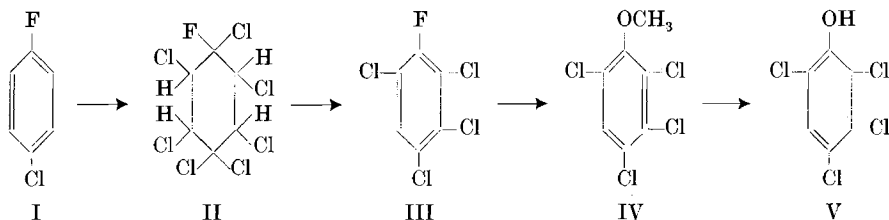
³⁾ *T. de Crauw*, R. **50**, 764 (1931).

⁴⁾ *L. M. F. van der Lande*, R. **51**, 108 (1932).

⁵⁾ *T. de Crauw*, R. **48**, 1064 (1929).

laisse facilement remplacer par un groupement méthoxy sous l'action du méthylate de sodium à chaud; un traitement prolongé avec ce même réactif ou l'action de l'acide iodhydrique provoquent une déméthylation, avec formation de polychlorophénol.

Nous avons pu, de cette façon, établir la constitution du composé III en le transformant en dérivés IV et V de structures connues.



Partie expérimentale.

Les F. ont été pris au bloc *Kofler* et sont corrigés.

1) *Fluoro-heptachloro-cyclohexane F. 209–210°*. a) *Par chloration du fluorobenzène*. 10 g de fluorobenzène (0,1 mol), dissous dans 100 cm³ de CCl₄ pur, sont soumis, sous agitation, à l'action d'un courant de chlore gazeux provenant de la décomposition de 21 g de permanganate de potassium par 140 cm³ d'acide chlorhydrique d = 1,17. La réaction s'effectue en présence de radiations UV. (Labor-Tauchlampe S 81, *Quarzlampen-Gesellschaft mbH.*, Hanau) et à une température de 15 à 20°. Le chlore est absorbé rapidement et la réaction est pratiquement terminée au bout de 3 à 4 h. Après élimination du solvant on obtient 22 à 25 g d'une huile jaunâtre fortement odorante (Eb. 147–190°/15 mm) dont la teneur en chlore correspond à celle d'un mélange de fluoro-hexachloro- et de fluoro-heptachloro-cyclohexanes¹⁾. Cette huile abandonne lentement à 0° des cristaux F. 209 à 210°, après recristallisations répétées dans le dioxanne.

5,602 mg subst. ont donné 4,327 mg CO₂ et 0,666 mg H₂O

4,065 mg subst. ont donné 11,838 mg AgCl

<chem>C6H4Cl5F</chem>	Calculé	C 20,99	H 1,17	Cl 72,30%
(343,29)	Trouvé	,, 21,08	,, 1,33	,, 72,04%

b) *Par chloration du p-fluoro-chlorobenzène*. La technique opératoire est la même que précédemment. 5 g de p-fluoro-chlorobenzène²⁾ (0,04 mol) sont chlorés en présence de lumière UV. par 8,6 g de chlore (0,24 mol) (7,7 g de permanganate de potassium + 55 cm³ d'acide chlorhydrique d = 1,17). Après avoir chassé le solvant, on obtient 9,4 g d'une huile qui laisse déposer peu à peu un solide cristallin (1,3 g), identique au fluoro-heptachlorocyclohexane obtenu précédemment (F. et F. du mélange).

2) *Fluoro-hexachloro-cyclohexane F. 65–66°*. 3 g du produit huileux brut obtenu sous 1a) sont purifiés par passage au travers d'une colonne de 80 g de Carbo adsorbens PhH V *Siegfried*. On élue avec env. 3 l d'éther de pétrole et obtient, après évaporation, 1,5 g d'une huile cristallisant peu à peu à 0°. Au bout de quelques jours, le magma cristallin

¹⁾ Le dosage du chlore total par la méthode de *Stepanow*³⁾⁴⁾ (attaque par le sodium en milieu alcoolique) donne ici de mauvais résultats. Les valeurs obtenues, en général trop faibles, semblent provenir d'une attaque incomplète. La détermination du «chlore mobile», par action du méthylate de sodium, donne, par contre, de bons résultats.

²⁾ Préparé à partir de p-chloraniline selon le procédé décrit pour le fluorobenzène: *Org. Synthesis II*, p. 295.

³⁾ *A. Stepanow*, *B.* **39**, 4056 (1906).

⁴⁾ *C. W. Bacon*, *Am. Soc.* **31**, 49 (1909).

est refroidi à -15° , traité par un peu d'éther de pétrole glacé et filtré. Après pressage sur porcelaine poreuse, on obtient env. 500 mg de cristaux F. 58–64°; le F. s'élève à 65–66° après trois recristallisations dans la ligroïne.

46,70 mg subst. ont consommé 4,40 cm³ AgNO₃ 0,1-n.

3,841 mg subst. ont donné 3,275 mg CO₂ et 0,554 mg H₂O

5,189 mg subst. ont donné 14,150 mg AgCl

C ₆ H ₂ Cl ₆ F	Calculé C	23,33	H	1,63	Cl	68,88	Cl mobile	34,44%
(308,84)	Trouvé „	23,27	„	1,61	„	67,46	„	33,45%

3) Action du méthylate de sodium sur le fluoro-heptachloro-cyclohexane F. 209–210°.

a) Fluoro-1-tétrachloro-2,3,4,6-benzène. 500 mg de fluoro-heptachloro-cyclohexane F. 209 à 210° sont dissous dans 20 cm³ de méthanol; on ajoute 2–3 cm³ d'une solution méthanolique env. 2-n. de méthylate de sodium et porte 30 min. à l'ébullition. La solution est neutralisée puis extraite à l'éther. Après évaporation du solvant, on obtient env. 270 mg d'une huile se solidifiant vers 17°. Eb. 268–272°/712,5 mm. On ajuste le pH de la solution aqueuse résiduaire à 5–6 et titre argentométriquement (selon *Fajans*) le chlore libéré du produit de départ.

C₆H₄Cl₇F (343,29) Calculé «Cl mobile» 31,0%; trouvé «Cl mobile» 28,7%

3,806 mg subst. ont donné 4,305 mg CO₂ et 0,330 mg H₂O

C₆HCl₄F (233,89) Calculé C 30,81 H 0,43% Trouvé C 30,94 H 0,97%

b) Tétrachloro-2,3,4,6-anisol. 250 mg de l'huile précédente sont portés à l'ébullition pendant 2 h. avec 10 cm³ d'une solution méthanolique env. 2-n. de méthanolate de sodium. Après dilution, extraction à l'éther et évaporation du solvant, on obtient 250 mg d'un produit F. 59–60° après recristallisations dans l'éthanol. L'épreuve du mélange effectuée avec du tétrachloro-2,3,4,6-anisol authentique³⁾ montre l'identité des deux substances.

c) Tétrachloro-2,3,4,6-phénol. 30 mg de tétrachloro-2,3,4,6-anisol, dissous dans 0,5 cm³ d'acide acétique glacial, sont chauffés 30 min. à reflux avec 5 cm³ d'acide iodhydrique d = 1,7 et 200 mg de phosphore rouge. Une extraction à l'éther de pétrole fournit 5–10 mg d'un produit F. 60–63°.

Le même composé est obtenu par ébullition prolongée (8–12 h.) du tétrachloro-2,3,4,6-anisol avec une solution méthanolique 3-n. de méthanolate de sodium.

Après recristallisations dans la ligroïne, les produits obtenus par les deux méthodes fondent à 64–65° et s'avèrent identiques au tétrachloro-2,3,4,6-phénol¹⁾ (F. et F. du mélange).

RÉSUMÉ.

Nous avons isolé des produits de photochloration du fluoro-benzène, un fluoro-hexachloro- et un fluoro-heptachloro-cyclohexane. Ce dernier composé, qui s'obtient également par addition de chlore au p-fluoro-chlorobenzène, donne, sous l'action du méthylate de sodium, le fluoro-1-tétrachloro-2,3,4,6-benzène, dont l'atome de fluor est relativement mobile.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Préparé d'après *M. Kohn & J. Pfeifer, M. 48, 231 (1927)*.