

Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid

von

Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Um die Einführung von Chlor in schwer chlorierbare Substanzen zu erleichtern, hat man sich schon oft des Antimonpentachlorids als Chlorüberträger bedient. Daß dasselbe selbst eines der energischsten Chlorierungsmittel ist, hat man ebenfalls schon des öfteren beobachtet. So erhielten Meyer und Müller¹ durch Chlorieren von Äthylidenchlorid mit Antimonpentachlorid Trichloräthan, Beilstein² gelang die Darstellung von Dichlorbenzoesäure aus *p*-Chlorbenzoesäure, Barral³ kam vom Phenol zum Hexachlorphenol. Wichtiger als diese Beobachtungen sind für die zu beschreibenden Versuche die Arbeiten von Diehl⁴ über Chlorierung von Anthrazen und Anthrachinon, von Zetter⁵ über die Chlorierung von Phenanthren und von Merz und Weith,⁶ die eine große Anzahl von Substanzen durch Behandeln mit Antimonpentachlorid in ihre Perchlorderivate überführen konnten. Die Bedingungen, unter denen die Reaktion ausgeführt wurde, waren aber nicht immer am günstigsten gewählt. Manche

1. Journ. f. prakt. Chem. (2), 46, 170 (1892).

2. Annalen, 179, 284 (1875).

3. Berl. Ber., 28, R. 64 (1895).

4. Berl. Ber., 11, 180 (1878).

5. Berl. Ber., 11, 167 (1878).

6. Berl. Ber., 16, 2870 (1883).

Forscher¹ führten durch allzu energische Anwendung dieses Mittels eine Zerstörung der angewendeten Substanzen herbei und erhielten als Endprodukte der Chlorierung nur Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan und Hexachlorbenzol.

Wir haben unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen, nämlich mit einem großen Überschuß von Antimonpentachlorid² bei nicht zu hoher Temperatur gearbeitet und sind zu wesentlich anderen Resultaten gekommen.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir zunächst über die interessanten Beobachtungen berichten, die wir bei der Chlorierung zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid gemacht haben. Wir konnten feststellen, daß die Reaktion in den von uns untersuchten Fällen in zweierlei Weise erfolgte, indem wir nämlich entweder Perchlorprodukte der verwendeten Ketone oder aber perchlorierte Ketonsäuren erhielten.

Es ist wohl anzunehmen, daß zunächst stets Perchlorierung der angewendeten Verbindung eintritt, die entstandene Verbindung gegen weitere Einwirkung des Chlorierungsmittels aber verschieden beständig ist und dann eine teilweise Spaltung unter Bildung hochchlorierter Säuren erfährt.

Ein besonders lehrreiches Beispiel für den erwähnten Reaktionsverlauf bietet das Anthrachinon. Diehl³ erhielt aus Anthrachinon und Antimonpentachlorid je nach den Reaktionsbedingungen Di-, Tri-, Tetra- oder Pentachloranthrachinon. Bei noch energischerer Einwirkung wurde »das Molekül vollständig gespalten, wobei Perchlorbenzol, Perchlormethan und Kohlendioxyd entstehen.«

Wir konnten dagegen als Reaktionsprodukte vorwiegend zwei Substanzen isolieren: Heptachloranthrachinon und Perchlorbenzoylbenzoesäure neben Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol.

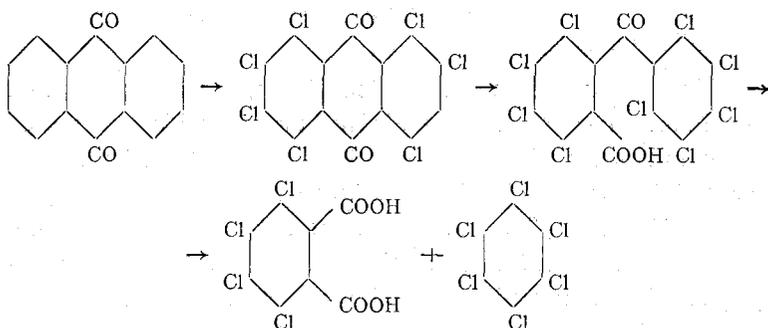
Da uns der Nachweis gelang, daß Heptachloranthrachinon bei weiterer Behandlung mit Antimonpentachlorid in Perchlor-

¹ Merz und Weith, l. c.; Hartmann, Berl. Ber., 24, 1025 (1891).

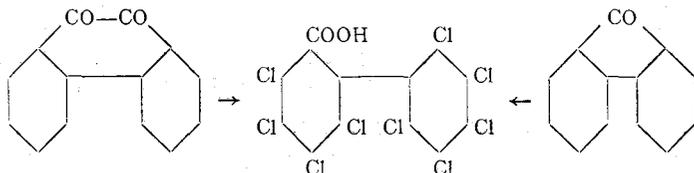
² Unter Zusatz von etwas Jod, siehe Beilstein und Kuhlberg, Annalen, 156, 306 (1870); Gnehm und Bänziger, Annalen, 296, 63 (1897).

³ L. c.

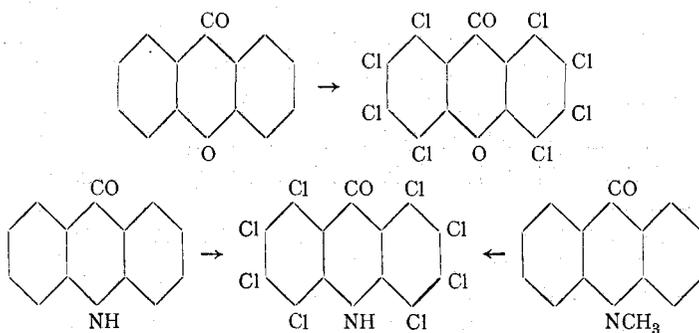
benzoylbenzoesäure übergeht, diese aber bei fortgesetzter Einwirkung des Chlorierungsmittels in Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol gespalten wird, so ergibt sich der folgende systematische Abbau des Anthracinons:



Phenanthrenchinon und Fluorenon sind weniger widerstandsfähig gegen Antimonpentachlorid. Wir konnten keine Perchlorderivate derselben isolieren, sondern erhielten vorwiegend Perchlorphenylbenzoesäure neben geringen Mengen Perchlordiphenyl.



Xanthon, Acridon und Methylacridon liefern vorwiegend ihre Perchlorderivate, ersteres Octochlorxanthon, die beiden letzteren Octochloracridon.



Wir haben unter den Reaktionsprodukten des Xanthons auch eine geringe Menge einer Säure isolieren können, von der wir mit großer Wahrscheinlichkeit zeigen konnten, daß sie mit Pentachlorbenzoesäure identisch ist. Es ergibt sich also, daß die vorgenannten Ketone gegen Antimonpentachlorid beständig sind.

Es soll auch bemerkt werden, daß unter den Produkten der Chlorierung des Anthrachinons und des Xanthons sich bedeutend mehr Hexachlorbenzol vorfindet, als der Menge der gebildeten perchlorierten Säure entspricht. Ob, wie es wahrscheinlich ist, Tetrachlorphtalsäure und Pentachlorbenzoesäure beim Behandeln mit Antimonpentachlorid die Carboxylgruppe abspalten und durch Chlor ersetzen, haben wir vorläufig noch nicht untersucht.

Bei der Behandlung der genannten zyklischen Ketone mit Antimonpentachlorid konnten wir stets die Bildung charakteristisch gefärbter Doppelverbindungen derselben mit Antimonpentachlorid beobachten, die übrigens in der Literatur schon beschrieben sind.¹ Hilpert² empfiehlt das Antimonpentachlorid direkt als Reagens auf Kohlenwasserstoffe und auf Anthrachinon. Diese Verbindungen sind, wie schon erwähnt, charakteristisch gefärbt, so beim Anthrachinon rot, beim Xanthon orange, beim Phenanthrenchinon dunkelrot, beim Fluorenon rotorange und nach kurzer Zeit in Grün übergehend. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie unter stürmischer Chlorwasserstoffentwicklung.

Die Chlorierungsversuche wurden gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt: Ein Teil Substanz wurde mit der 15- bis 20fachen Gewichtsmenge Antimonpentachlorid und einer Spur Jod³ versetzt. Manchmal trat bereits in der Kälte Reaktion ein. Dann wurde allmählich angeheizt und, nachdem die ziemlich heftige Reaktion beendet war, noch 6 bis 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktions-

¹ Rosenheim und Stellmann, Berl. Ber., 34, 3377 (1901); 35, 1115 (1902); 36, 1833 (1903); 37, 3662 (1904).

² Berl. Ber., 46, 2215 (1913).

³ Beilstein und Kuhlberg, Gnehm und Bänziger, l. c.

masse zur Entfernung des Antimons wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und mit Wasser gewaschen.

Die Ausbeuten an chloriertem Rohprodukt sind sehr gut. Wir erhielten mindestens die doppelte Gewichtsmenge des angewendeten Ausgangsmaterials.

Experimenteller Teil.

Anthrachinin.

10 g Anthrachinin wurden in der oben erwähnten Weise mit überschüssigem Antimonpentachlorid behandelt. Aus der ursprünglich klaren, roten Schmelze scheidet sich bald das Reaktionsprodukt in schönen Krystallen ab. Es enthält hauptsächlich Heptachloranthrachinin und Perchlorbenzoylbenzoesäure, daneben noch ziemlich viel Hexachlorbenzol, in geringerer Menge noch niedriger chlorierte Anthrachinone und Tetrachlorphtalsäure.

Die Aufarbeitung erfolgt am besten in der folgenden Weise: Zunächst wird die ganze Schmelze wiederholt mit Salzsäure ausgekocht, um das Antimon zu entfernen. Aus der salzsauren Lösung krystallisieren beim Erkalten lange Nadeln aus, die sich als Tetrachlorphtalsäure erwiesen, Ausbeute zirka 3 g. Die Säure wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid überführt, das den Schmelzpunkt 250° zeigte. Eine Mischung unseres Anhydrids mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid schmolz auch bei 250° und auch die anderen Eigenschaften, wie Krystallform und Löslichkeit, stimmten vollständig überein.

Das von Antimon und Tetrachlorphtalsäure befreite Reaktionsprodukt wurde nun wiederholt mit verdünnter Sodaauslösung ausgekocht, wobei Perchlorbenzoylbenzoesäure in Lösung geht. Sie fällt beim Ansäuern der vereinigten Sodaauszüge in krystallinischer Form aus, Ausbeute 5 g. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Der sodaunlösliche Rückstand enthält noch das Heptachloranthrachinin, ein Gemenge niedriger chlorierter Anthrachinone und Hexachlorbenzol. Man kocht zur Entfernung

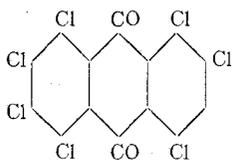
des letzteren wiederholt mit Äther oder Benzol aus und reinigt es am besten durch Destillation. Die Identifizierung erfolgte durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt. Ausbeute zirka 5 g.

Der von Hexachlorbenzol befreite Rückstand wurde mit Eisessig ausgekocht, wobei niedriger chlorierte Anthrachinone in Lösung gehen, mit deren Trennung wir uns nicht weiter beschäftigt haben, während das Heptachloranthrachinon in Form schöner, gelbgrüner Nadeln zurückbleibt. Ausbeute an letzterem zirka 6 g.

Wir möchten erwähnen, daß Änderungen der angeführten Reaktionsbedingungen ziemliche Schwankungen in den Mengenverhältnissen der angeführten Substanzen herbeiführen können. Es erklärt sich dies aus der Tatsache, daß sowohl Heptachloranthrachinon als auch Perchlorbenzoylbenzoesäure durch Antimonpentachlorid angegriffen werden.

Will man bloß auf Gewinnung von Heptachloranthrachinon hinarbeiten, so empfiehlt es sich, das ganze ursprüngliche Reaktionsprodukt nach Entfernung des Antimons wiederholt mit Eisessig auszukochen, wobei alle chlorierten Produkte mit Ausnahme des Heptachloranthrachinons in Lösung gehen und ersteres in reiner Form zurückbleibt.

Heptachloranthrachinon.



Das nach der erwähnten Vorschrift gewonnene Heptachloranthrachinon wird zur Analyse zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 380°.

4·458 mg: 0·11 mg H₂O und 6·11 mg CO₂.

4·321 mg: 9·683 mg AgCl.

C₁₄HO₂Cl₇: Ber. C 37·40%, H 0·22%, Cl 55·26%; gef. C 37·39%, H 0·27%, Cl 55·43%.

Es ist sehr schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, leichter in Chlor- und Nitrobenzol. In konzentrierter

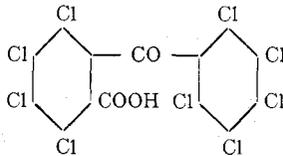
Schwefelsäure ist es äußerst schwer löslich. Beim Kochen mit Hydrosulfit oder mit Zink und Lauge gibt es, wenn es sehr fein verteilt ist, eine rote Küpe.

Die oben angegebene Konstitution des Heptachloranthrachinons haben wir vorläufig noch nicht bewiesen, doch sprechen für die Richtigkeit unserer Annahme einige Umstände. So erhielt z. B. Diehl¹ bei gelinderer Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid ein Tetrachloranthrachinon, das nach seinen Eigenschaften mit dem durch direktes Chlorieren von Anthrachinon in Schwefelsäure² erhaltenen 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon identisch ist. Wir sind wohl zu der Annahme berechtigt, daß sich auch bei unserer Arbeitsweise zuerst dieses Chloranthrachinon bildet, das dann weiter chloriert wird.

Die oben erwähnten, wechselnden Ausbeuten ließen vermuten, daß die entstandenen Substanzen noch mit Antimonpentachlorid weiter reagieren unter Bildung der beiden Endprodukte, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol.

Wir haben darum in gewöhnlicher Weise Heptachloranthrachinon mit Antimonpentachlorid behandelt. Bei der Aufarbeitung, die in der oben beschriebenen Weise vorgenommen wurde, zeigte sich, daß in dem Reaktionsprodukt Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol enthalten waren. Doch konnte nach achtstündigem Kochen noch die Hälfte des angewendeten Heptachloranthrachinons unverändert zurückgewonnen werden.

Perchlorbenzoylbenzoesäure.



Dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Man erhält sie sehr schön in diamantglänzenden,

¹ Berl. Ber., 11, 180 (1878).

² Nach D. R. P. 228.901.

sechseitigen Tafeln, wenn man eine Lösung in Eisessig längere Zeit offen stehen läßt.

I. 5·157 mg: 0·23 mg H₂O, 6·03 mg CO₂.

II. 4·126 mg: 0·10 mg H₂O, 4·78 mg CO₂.

III. 4·205 mg: 10·120 mg AgCl.

C₁₄H₃O₃Cl₉: Ber. C 31·41⁰/₁₀, H 0·19⁰/₁₀, Cl 59·52⁰/₁₀; gef. I. C 31·89⁰/₁₀, H 0·45⁰/₁₀, II. C 31·60⁰/₁₀, H 0·27⁰/₁₀, III. Cl 59·53⁰/₁₀.

Die Säure ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Sie schmilzt bei 266° unter Zersetzung.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure haben wir noch den Methylester dargestellt. Man bereitet zunächst durch gelindes Erwärmen mit Thionylchlorid das Chlorid, welches nach dem Abdunsten des ersteren in krystallinischer Form erhalten wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt es bei 180°.

Das Chlorid ist sehr beständig. Mit kaltem Wasser oder Alkohol reagiert es gar nicht.

Zur Überführung in den Methylester mußte es mit einem großen Überschuß von Methylalkohol einige Stunden gekocht werden, ehe es vollständig in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Alkohols krystallisiert der sehr schwer lösliche Ester aus und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein erhalten. Schmelzpunkt 213°.

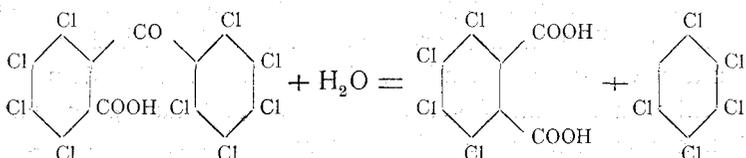
0·2068 g: 0·0888 g AgJ.

C₁₅H₃O₃Cl₉: Ber. OCH₃ 5·64⁰/₁₀; gef. OCH₃ 5·67⁰/₁₀.

Bemerkenswert ist die schwere Verseifbarkeit des Esters.

Um die oben angeführte Konstitution der Säure zu beweisen, haben wir versucht, von derselben ausgehend, das Octochloranthrachinon darzustellen. Wir haben zu diesem Zweck das Säurechlorid, mit der berechneten Menge Kupferpulver gemischt, längere Zeit auf 180° erhitzt; doch gelang es uns nicht, aus dem Reaktionsprodukt das Octochloranthrachinon zu isolieren. Die Einwirkung war wahrscheinlich in anderer Weise erfolgt.

Doch konnten wir auf eine andere Weise die Konstitution der Säure beweisen. Es gelang uns nämlich, die Perchlorbenzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in ihre Komponenten, Tetrachlorphtalsäure und Pentachlorbenzol zu spalten.



1 g. Säure wird mit 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 200 bis 250° erhitzt. Das in der Säure schwer lösliche Pentachlorbenzol scheidet sich alsbald als obenauf schwimmende Ölschicht ab und erstarrt beim Erkalten. Die ganze Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert, wobei das Pentachlorbenzol übergeht. Es wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen desselben aus Alkohol umkristallisiert. Lange Nadeln, die übereinstimmend mit den Literaturangaben bei 85° schmelzen. Es dürfte dieser Weg zur Darstellung des reinen Pentachlorbenzols, frei von allen anderen Chlorierungsprodukten, am besten geeignet sein.

Aus dem Destillationsrückstand ließ sich ohne Schwierigkeit Tetrachlorphtalsäure isolieren, die durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Es ist uns auch gelungen nachzuweisen, daß die Perchlorbenzoylbenzoesäure bei Behandlung mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol gespalten wird, woraus sich abermals das Vorhandensein dieser beiden Substanzen unter den Chlorierungsprodukten des Anthrachinons erklärt. Die Säure wurde 8 Stunden mit Antimonpentachlorid erhitzt und das Reaktionsprodukt in bekannter Weise aufgearbeitet. Es enthielt noch unveränderte Säure und die beiden erwähnten Spaltungsprodukte, die leicht durch ihren Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert werden konnten.

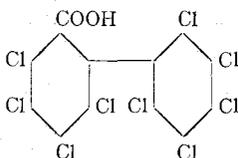
Fluorenon.

Dieses Keton liefert, wie schon eingangs erwähnt, bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid fast ausschließlich Perchlorphenylbenzoesäure, neben wenig Perchlordiphenyl.

Fluorenon reagiert überaus heftig mit Antimonpentachlorid. Das Reaktionsprodukt ist anfangs grünlich, gegen Ende der Einwirkung grünblau gefärbt. Es wurde in bekannter Weise vom Antimon befreit. Beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Soda zeigte sich, daß fast alles darin löslich war. Da das Natriumsalz der entstandenen Säure in Wasser sehr schwer löslich ist, muß das Auskochen mehrmals mit großen Mengen Sodalösung vorgenommen werden. Es scheidet sich beim Erkalten in glitzernden, nadelförmigen Krystallen ab. Durch Behandeln mit Salzsäure gewinnt man daraus die freie Säure, die aus Eisessig umkrystallisiert wird.

Der in Soda unlösliche Anteil, Perchlordiphenyl, wird mit Äther behandelt, wodurch Verunreinigungen entfernt werden und aus Benzol umkrystallisiert.

Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoesäure.



Die Säure wird am besten so gereinigt, daß man sie in Eisessig löst und die siedend heiße Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag enthält hauptsächlich nur die Verunreinigungen, während die reine Säure in Lösung bleibt und bei weiterem Fällen mit Wasser in wesentlich reinerer Form erhalten wird. Diese Operation wird noch einmal wiederholt. Ganz rein erhält man die Säure durch Sublimation im Vakuum. Blättchen, die bei 264° schmelzen.

6·544 mg: 0·19 mg H₂O, 7·39 mg CO₂.

3·966 mg: 10·081 mg AgCl.

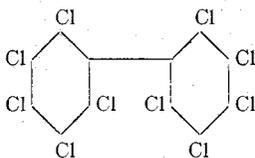
C₁₃HO₂Cl₉: Ber. C 30·70%, H 0·20%, Cl 62·80%; gef. C 30·75%, H 0·32%, Cl 62·88%.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in konzentrierter Schwefelsäure. Aus Methylalkohol krystallisiert sie mit einem Molekül Krystallalkohol.

0·3464 g: 0·1426 g AgJ.

$C_{13}HO_2Cl_9 + CH_3.OH$: Ber. $CH_3.OH$ 5·920%; gef. $CH_3.OH$ 5·610%.

Perchlordiphenyl.



Die Substanz wurde durch Sublimation im Vakuum und durch Umkrystallisieren gereinigt, undeutliche Krystalle, die bei 340° schmelzen. Die Substanz erwies sich im übrigen identisch mit dem Perchlordiphenyl von Merz und Weith.¹

4·106 mg: 11·791 mg AgCl.

$C_{12}Cl_{10}$: Ber. Cl 71·090%; gef. Cl 71·000%.

In den Mutterlaugen des Perchlordiphenyls war noch eine geringe Menge einer bei 200° schmelzenden Substanz enthalten, offenbar verunreinigtes Hexachlorbenzol.

Phenanthrenchinon.

Als wir dasselbe in der gewohnten Weise mit Antimonpentachlorid behandelten, erhielten wir ein unentwirrbares Gemenge von Substanzen, zum Teil Säuren, zum Teil alkal unlösliche Produkte. Wir haben daher in diesem Falle ein etwas modifiziertes Verfahren angewendet.

Wir haben zunächst ein Teil Phenanthrenchinon mit 15 Teilen Antimonpentachlorid und einer Spur Jod in der gewöhnlichen Weise behandelt. Nach dreistündigem Erhitzen war die ursprünglich gebildete Doppelverbindung verschwunden und hatte sich eine blaugrüne Schmelze gebildet. Nun

¹ Berl. Ber., 16, 2870 (1883).

wurden noch 10 Teile Antimonpentachlorid zugesetzt und abermals 5 Stunden erhitzt. Nach der üblichen Entfernung des Antimons erwies sich fast das ganze Reaktionsprodukt als alkalilöslich; die Menge des alkaliumlöslichen Rückstandes war gering.

Die Untersuchung der Säure zeigte, daß dieselbe identisch war mit der aus Fluorenon erhaltenen Perchlorphenylbenzoesäure. Sie schmilzt nach der Sublimation im Vakuum bei 264° , ein Gemisch der aus Fluorenon und aus Phenanthrenchinon erhaltenen Säuren ergab keine Depression.

4.967 mg: 12.562 mg AgCl.

$C_{13}HO_2Cl_9$: Ber. Cl 62.80%; gef. Cl 62.57%.

Die aus Phenanthrenchinon erhaltene Säure ist bedeutend reiner als die aus Fluorenon erhaltene.

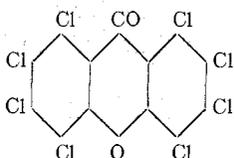
Die erwähnte, alkaliumlösliche Substanz krystallisiert sehr schön aus Benzol-Alkohol, doch scheint ein Gemenge vorzuliegen, da uns die Analysen keine befriedigenden Werte ergaben.

Xanthon.

Wie schon eingangs erwähnt, verhält sich das Xanthon anders als die bisher behandelten Ketone. Die Chlorierung und Aufarbeitung des Rohproduktes geschah in der üblichen Weise.

Beim Auskochen mit verdünnter Sodalösung ging nur sehr wenig in Lösung. Beim Ansäuern wurden gelbbraune Flocken erhalten. Die aus verdünnter Essigsäure und aus Benzol umkrystallisierte Substanz ergab bei der Analyse auf Pentachlorbenzoesäure stimmende Werte.

Der alkaliumlösliche Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde destilliert und aus Eisessig umkrystallisiert. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 224° , die mit Hexachlorbenzol keine Depression gaben. Es lag also Hexachlorbenzol vor. Die verbleibende Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde aus Chlorbenzol umkrystallisiert und erwies sich als Octochlorxanthon.

Octochlorxanthon.

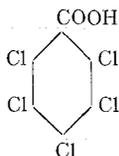
Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert, schöne, gelblich gefärbte Nadeln, die bei 324° schmelzen.

5.565 mg: 0.02 mg H_2O , 6.82 mg CO_2 .

4.828 mg: 11.731 mg AgCl.

$C_{13}O_2Cl_8$: Ber. C 33.07%, Cl 60.14%; gef. C 33.42%, Cl 60.11%.

Das Perchlorxanthon ist schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, leicht in Chlor- und Nitrobenzol. Im Vakuum ist es unzersetzt sublimierbar.

Pentachlorbenzoesäure.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus verdünnter Essigsäure erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 194° . Besser erfolgt die Reinigung durch Sublimation im Vakuum; allerdings zersetzt sich dabei die Säure etwas, da sie dann nicht mehr vollständig in Soda löslich ist. Der Schmelzpunkt steigt auf 199° .

3.026 mg: 0.13 mg H_2O , 3.24 mg CO_2 .

4.698 mg: 11.386 mg AgCl.

$C_7HO_2Cl_5$: Ber. C 28.54%, H 0.34%, Cl 60.25%; gef. C 29.27%, H 0.49%, Cl 59.96%.

Die Analysenwerte und der Schmelzpunkt deuten auf die Pentachlorbenzoesäure von Claus und Bücher.¹ Allerdings

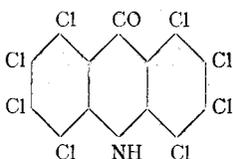
¹ Berl. Ber., 20, 1627 (1887).

gelang es uns nicht, das von diesen beiden Autoren beschriebene kristallisierte Bariumsalz darzustellen; unser Bariumsalz war amorph. Für weitere Versuche fehlte es an Material.

Acridon.

Die Chlorierung und Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte in der üblichen Weise. Beim Behandeln mit Soda geht nichts in Lösung. Durch Extraktion mit Äther kann man geringe Mengen roter Schmierer entfernen. Der kristallinische Rückstand erwies sich als Octochloracridon.

Octochloracridon.



Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, Sublimation im Vakuum bei 200° und abermaliges Umkrystallisieren. Lange, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln, die bei 340° schmelzen.

4·720 mg: 0·12 mg H₂O, 5·75 mg CO₂.

6·552 mg: 0·192 cm³ N (22°, 740 mm).

3·573 mg: 8·763 mg AgCl.

C₁₃HONCl₈: Ber. C 33·13%, H 0·21%, N 2·98%, Cl 60·27%;
gef. C 33·23%, H 0·28%, N 3·37%, Cl 60·69%.

Das Octochloracridon löst sich sehr schwer in niedrig siedenden Lösungsmitteln und in konzentrierter Schwefelsäure, leicht in Chlor- und Nitrobenzol. In Chlorbenzol löst es sich mit rotvioletter Farbe, die Lösung fluoresziert braunrot. Besonders schön ist auch die Fluoreszenz der schwefelsauren Lösung; beim Erwärmen erhält man eine grüne Lösung mit prachtvoll gelbgrüner Fluoreszenz.

Da wir unter den Chlorierungsprodukten des Acridons keine Säure aufgefunden haben, so versuchten wir durch abermalige Behandlung des Octochloracridons mit Antimonpentachlorid eine Spaltung zu erzielen. Beim Auskochen des Rohproduktes dieser zweiten Chlorierung mit Soda löste sich

nur eine geringe Menge. Die abgeschiedene Säure war stickstofffrei und schmolz bei 183°. Ein Gemisch dieser Säure mit der aus Xanthon erhaltenen zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Die erhaltene Menge reichte für weitere Versuche nicht aus. Außer der Säure war noch Hexachlorbenzol entstanden. Der größte Teil des Octochloracridons war unverändert geblieben.

Methylacridon.

Wir hofften, daß wir unter den Einwirkungsprodukten von Antimonpentachlorid auf diese Substanz größere Mengen der oben erwähnten Säure erhalten würden.

Die Darstellung des Methylacridons haben wir etwas modifiziert. 2 g Acridon werden mit 6 g Kaliumhydroxyd, etwas Wasser und Alkohol bis zur Bildung von Acridonkalium erwärmt. Das feingepulverte Acridonkalium wurde mit einem Überschuß an Dimethylsulfat am Wasserbad bis zum Beginn der Reaktion erwärmt. Diese ist nach kurzer Zeit beendet. Man gießt in Wasser, entfernt das Dimethylsulfat mit Ammoniak und krystallisiert aus Alkohol um. Schmelzpunkt 203°.

Bei der Behandlung des Methylacridons mit Antimonpentachlorid erhält man aber wieder nur eine geringe Menge der erwähnten stickstofffreien Säure, die nach der Sublimation bei 188° schmilzt und mit der aus Xanthon erhaltenen Säure keine Schmelzpunktsdepression gibt. Die Hauptmenge des Methylacridons geht in Octochloracridon über. Diese wird nach dem Auskochen mit Äther aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

4·767 mg: 0·09 mg H₂O, 5·65 mg CO₂.

C₁₃HONCl₈: Ber. C 33·13%, H 0·21%; gef. C 32·32%, H 0·21%.

Wir haben auch die Einwirkung des Antimonpentachlorids auf andere Ketone zu untersuchen begonnen und bitten darum die geehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch für einige Zeit zu reservieren.