

Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid

(Vorläufige Mitteilung)

Von

Karl Steiner

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

In einer früheren Mitteilung¹ wurde die Beobachtung niedergelegt, daß zyklische Ketone, der Einwirkung von Antimonpentachlorid unterworfen, je nach ihrer Beständigkeit gegen dieses Reagens teils perchloriert werden, teils unter Bildung perchlorierter Säuren aufgespalten werden.

Es war nun naheliegend, den Verlauf dieser Reaktion auch bei einfachen Ketonen zu studieren. Hierbei zeigte sich, daß dieser im allgemeinen in analoger Weise erfolgte, doch war meistens die Menge der gebildeten Säure und auch des eigentlichen Perchlorproduktes recht gering, dafür traten reichliche Mengen Perchlorbenzol auf, eventuell auch aliphatische Perchlorprodukte. Vorläufig wurde die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Benzophenon, Benzil und 1, 2-Naphtochinon untersucht.

Es wurde in der früheren Arbeit bereits erwähnt, daß die unter den Chlorierungsprodukten zyklischer Ketone vorgefundene Menge Perchlorbenzol viel größer war, als man

¹ A. Eckert und Karl Steiner, Monatshefte für Chemie, 36, 269 (1915).

eigentlich hätte erwarten sollen. Daher wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die gebildeten Säuren bei weiterer Einwirkung von Antimonpentachlorid unter Abspaltung von CO_2 in Hexachlorbenzol übergehen. Versuche, die mit Benzoesäure, Benzoylchlorid, Phtalsäure und Benzoylbenzoesäure angestellt wurden, bestätigten diese Erwartungen.

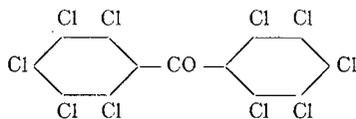
Es wurde schließlich auch das Verhalten des Antimonpentachlorids bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels untersucht. Als solches erwies sich wegen seines verhältnismäßig hohen Siedepunktes und wegen seiner großen Beständigkeit gegen Antimonpentachlorid das Tetrachloräthan am geeignetsten.

Einwirkung auf Ketone.

Benzophenon.

Dieses gibt mit Antimonpentachlorid eine rot gefärbte Lösung. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in bekannter Weise. Die Menge der entstandenen Säure war gering. Der in Soda unlösliche Anteil bestand zum größten Teil aus Hexachlorbenzol, welches durch Sublimation im Vakuum entfernt wurde. Der geringe Sublimationsrückstand wurde aus Eisessig oder Chlorbenzol umkrystallisiert. Die Analyse ergab Werte, die auf

Perchlorbenzophenon



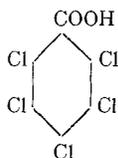
stimmten.

4·614 mg: 0·18 mg H_2O , 4·96 mg CO_2 .

$\text{C}_{13}\text{OCl}_{10}$: ber. C 29·63, gef. C 29·35.

Farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 318° .

Die erhaltene Säure wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Die Analysenwerte stimmten auf

Perchlorbenzoesäure

- I. 4·214 *mg*: 0·25 *mg* H₂O, 4·38 *mg* CO₂.
 II. 3·696 *mg*: 0·21 *mg* H₂O, 3·84 *mg* CO₂.
 III. 5·676 *mg*: 13·902 *mg* AgCl.

C ₇ HO ₂ Cl ₅ : Ber.	C	28·54,	H	0·34,	Cl	60·25.
Gef. I.	C	28·36,	H	0·66,		
	II.	C	28·34,	H	0·63,	
	III.	—	—	—	Cl	60·56.

Die Säure hatte den Schmelzpunkt 201° und erwies sich im übrigen identisch mit der in der vorigen Arbeit aus Xanthon¹ erhaltenen.

Benzil.

Es gibt mit Antimonpentachlorid eine blaue Lösung, die später in Rot übergeht.

Unter den Reaktionsprodukten fand sich eine geringe Menge einer Säure, vermutlich ebenfalls Perchlorbenzoesäure. Die Hauptmenge des sodaunlöslichen Anteils bestand aus Perchlorbenzol; andere Produkte konnten nicht isoliert werden.

1, 2-Naphtochinon.

Die Lösung in Antimonpentachlorid ist braun gefärbt. Die Menge des Reaktionsproduktes ist gering; vermutlich entweichen beim Erhitzen aliphatische Perchlorprodukte. Ein Teil des Rückstandes löst sich in Soda. Die entstandene Säure ist Tetrachlorphtalsäure, die durch Überführung in ihr Anhydrid, Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt als solche nachgewiesen wurde.

Die geringe Menge des sodaunlöslichen Anteils bestand zum größten Teil aus einer intensiv gelb gefärbten Substanz, die aus Eisessig umkrystallisiert wurde und im übrigen

¹ Monatshefte für Chemie, 36, 187 (1915).

dieselben Eigenschaften aufwies wie das bereits von Laurent¹ beschriebene Perchlornaphtochinon, demnach mit diesem identisch sein dürfte.

Einwirkung auf organische Säuren.

Die Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid Kohlensäureabspaltung eintritt. Dies ist der Fall, doch verhalten sich verschiedene Säuren verschieden. Benzoessäure z. B. setzt der Chlorierung großen Widerstand entgegen, Benzoylbenzoessäure dagegen wird leicht perchloriert.

Benzoessäure.

Die Einwirkung von Antimonpentachlorid hat bereits Lössner² untersucht. Er fand unter den Reaktionsprodukten niedrig chlorierte Benzoessäuren auf, die er nicht vollständig trennen konnte. Diese Beobachtung konnte bestätigt werden, doch werden außerdem noch reichliche Mengen Perchlorbenzol gebildet.

Auch Benzoylchlorid liefert bei gleicher Behandlung ein Gemenge chlorierter Benzoessäuren und Perchlorbenzol, doch konnte Pentachlorbenzoessäure nicht isoliert werden.

Phtalsäure.

Diese liefert bei der Chlorierung ebenfalls nur chlorierte Benzoessäuren und Hexachlorbenzol, doch merkwürdigerweise keine nachweisbaren Mengen von Tetrachlorphtalsäure.

Benzoylbenzoessäure.

Sie liefert bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid hauptsächlich Perchlorbenzoylbenzoessäure und das bei 380° schmelzende 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon sowie geringere Mengen von Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol, also eigentlich dieselben Reaktionsprodukte wie das

¹ Gmelin, 7, 66.

² Journal für prakt. Chemie (2), 13, 427 (1876).

Anthrachinon. Die Aufarbeitung erfolgte in der beim Anthrachinon angegebenen Weise.

Chlorierung mit Antimonpentachlorid bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels.

Die energische Einwirkung des Antimonpentachlorids läßt sich bedeutend abschwächen, wenn man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels arbeitet. Als solches ist am besten das Tetrachloräthan zu empfehlen, da es selbst bei längerer Einwirkung von Antimonpentachlorid nur zu geringem Teile in Perchloräthan übergeht.

So liefert z. B. das Anthrachinon, wenn es mit der zehnfachen Menge Antimonpentachlorid, verdünnt mit der gleichen Menge Tetrachloräthan, 8 bis 10 Stunden in der Hitze behandelt wird, in der Hauptmenge 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon, welches durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert wurde.
