

# Die katalytische Chlorierung organischer Verbindungen mit Hilfe der Mitführungsmethode.

Von

**Herbert Brintzinger und Helmuth Orth.**

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart.

*(Eingelangt am 3. April 1954.)*

In den gasförmigen Zustand übergeführte organische Verbindungen lassen sich durch Chlor in Gegenwart eines Katalysators chlorieren. Je nach der Art des Katalysators und der Reaktionsbedingungen können verschiedenartige Reaktionsprodukte gewonnen werden. So werden z. B. aromatische Verbindungen mit Seitenketten durch Aktivkohle als Katalysator vorzugsweise in der Seitenkette, durch Platinmetallechloride als Katalysator am Kern chloriert.

Für die Metallechloridkatalysatoren ist die Art der Träger-substanz von Wichtigkeit. Besonders gut bewährt sich  $\text{RhCl}_3$  auf aktiver Tonerde.

Zum Transport der organischen Verbindungen über den Katalysator eignet sich die Mitführungsmethode, deren Vorteil darin liegt, daß bei jeder beliebigen Temperatur oberhalb des Schmp. der Verbindung gearbeitet werden kann. Dies ist besonders wertvoll für die Chlorierung von Substanzen, die nicht ohne Zersetzung destillieren.

Die Chlorierung nichtgasförmiger Verbindungen durch Chlor erfolgt im allgemeinen durch Einleiten des Chlors in die flüssige, geschmolzene oder gelöste Substanz, also durch Einleiten des Chlors in eine Flüssigkeit ohne oder mit Anwendung eines der bisher gebräuchlichen Chlorierungskatalysatoren<sup>1</sup>, oft unter Zuführung von Lichtenergie.

<sup>1</sup> Gebräuchliche Chlorierungskatalysatoren sind z. B. Jod, Eisen, Eisenchlorid, Kupferchlorid, Antimonchlorid, Chromchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Calciumchlorid, Aktivkohle.

Für die Anlagerung von Chlor an schwer chlorierbare Doppelbindungen, wie z. B. im Acrylnitril, erwies sich die Gegenwart von Pyridin und ähnlichen Verbindungen als besonders wirksam. [*H. Brintzinger, K. Pfannstiel und H. Koddebusch, Angew. Chemie A 60, 311 (1948).*]

Wir entwickelten für die Chlorierung solcher Verbindungen die Mitführungsmethode. Diese beruht darauf, daß die betreffende Verbindung im Dampfzustand durch Chlor, meist aber durch Chlor und ein Trägergas mitgeführt und in diesem Gasgemisch mit einem geeigneten Katalysator in Kontakt gebracht wird, welcher bei Einhaltung einer optimalen Temperatur die Chlorierung lenkt und durchführt. Das Mengenverhältnis von Chlor und organischer Verbindung kann genau eingestellt werden durch die Regulierung der Menge des Chlors und des Trägergases sowie der Temperatur der flüssigen oder geschmolzenen Verbindung im Verdampfungsgefäß, durch welches die Gase geleitet werden. Die Temperatur des Verdampfungsgefäßes wird durch ein thermoreguliertes Heizbad konstant gehalten; die Gasströme werden durch Strömungsmesser reguliert. Das Chlor wird nicht durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet, während das Trägergas, meist  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$ , bis auf den Grund des Gefäßes geführt wird.

Die Einstellung des Verhältnisses von Chlor zu der zu chlorierenden Substanz ist abhängig vom Dampfdruck dieser Substanz bei der Temperatur, auf welcher das Verdampfungsgefäß gehalten wird. Die Zusammenhänge werden durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{c} \left( \frac{p_2}{p_1 - p_s} - \frac{p_2}{p_1} \right).$$

Hierin bedeutet:

$W_1$  die Strömungsgeschwindigkeit des Chlors,

$W_2$  die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases,

$\frac{1}{c}$  das gewünschte Verhältnis Chlor : Substanz,

$p_1$  Atmosphärendruck,

$p_2$  Druck des Trägergases (Atmosphärendruck + Manometerüberdruck in mm Hg),

$p_s$  Dampfdruck der Substanz bei der Arbeitstemperatur,

$\frac{p_2}{p_1}$  ist in den meisten Fällen ungefähr gleich 1.

Der Katalysator befindet sich entweder in einer Röhre, die durch einen thermoregulierten Röhrenofen auf konstanter Temperatur gehalten wird, oder in einer ummantelten Röhre, in welcher Temperaturkonstanz durch einen thermoregulierten Flüssigkeitsstrom oder durch den Dampf siedender Flüssigkeiten in der Ummantelung erzielt wird. Das Reaktionsprodukt wird in einem kühlbaren Auffanggefäß gesammelt.

Als Chlorierungskatalysator bewährt sich in vielen Fällen Aktivkohle, deren Anwendungsbereich groß ist.

Ihre Fähigkeit, die Kernchlorierung zu katalysieren, ist allerdings nur gering, sie kann aber in manchen Fällen für die Herstellung niedrig chlorierter Aromaten mit Erfolg eingesetzt werden. Bei der Chlorierung

von Alkylbenzolen lenkt sie das Chlor vorzugsweise in die Seitenketten.

Ganz ausgezeichnete Chlorierungskatalysatoren sind die Platinmetallchloride, die sich für die Chlorierung aliphatischer und aromatischer Verbindungen eignen. Im Falle der Alkylbenzole lenken sie das Chlor in den Kern, und zwar nur in diesen, nicht in die Seitenketten. Beim Versuch, durch Anwendung etwas höherer Temperaturen auch die Methylgruppen, z. B. des Xylols, mit zu chlorieren, werden diese abgespalten und der Kern wird voll chloriert.

Natürlich ist auch die Trägersubstanz für den Katalysator von großer Bedeutung für dessen Wirksamkeit. Hervorragend gut sind Rhodiumchlorid bzw. Iridiumchlorid sowie Platinchlorid, jeweils auf aktiver Tonerde.

#### Darstellung der Chlorierungskatalysatoren.

Die wäßr. Lösung der Metallchloride, z. B.  $\text{RhCl}_3$  oder  $\text{JrCl}_4$  bzw.  $\text{JrCl}_3$ , wird in einem evakuierbaren Gefäß mit einer oberflächenaktiven, am besten geformten Substanz, z. B. aktiver Tonerde, Silikagel, Bimsstein oder Aktivkohle angefüllt. Dann wird evakuiert, wobei die in den Poren des oberflächenaktiven Materials enthaltene Luft entweicht, an deren Stelle die Metallsalzlösung tritt, aus welcher das Metallsalz adsorbiert wird. Wenn nach einigen Stunden keine Blasen mehr aufsteigen und die Lösung entfärbt ist, wird das Vak. aufgehoben. Man filtriert ab, trocknet den Katalysator bei etwa  $150^\circ$  und aktiviert ihn anschließend durch Erhitzen auf etwa  $300^\circ$  bei Silikagel und etwa  $450^\circ$  bei aktiver Tonerde als Trägersubstanz. Die Katalysatoren bewahrt man in Gefäßen mit eingeschlifftem Stopfen auf.

Beschreibung eines praktischen Versuchs am Beispiel der Darstellung von 4,5-Dichlorphthalylechlorid bzw. 4,5-Dichlorphthalsäure.

Voraussetzung für die Versuchsdurchführung ist die Kenntnis der Dampfdruckkurve bzw. -formel. In *Landolt-Börnsteins* Tabellenwerk sind für eine große Anzahl organischer Verbindungen Dampfdruckformeln bzw. eine Reihe von Dampfdrucken samt den dazugehörigen Temperaturen aufgeführt.

So finden wir für Phthalsäureanhydrid folgende Dampfdruckformel:

$$\log p = 7,94234 - 2823,5/Torr.$$

Für  $250^\circ \text{C} = 523^\circ \text{K}$  ergibt sich 348,7 Torr. Der Atmosphärendruck war am Versuchstag 737 Torr. Wir wünschen Phthalsäureanhydrid und Chlor im Molverhältnis 1 : 4 zur Reaktion zu bringen.

Aus der Gleichung (I) erhalten wir dann durch Einsetzen dieser Werte

$$\frac{W_1}{W_2} = 4 \cdot \left( \frac{737}{737 - 349,7} - 1 \right) (p_2 \text{ praktisch} = p_1) = 3,65.$$

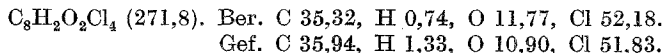
Anstatt eines Verhältnisses 1:4 müssen wir ein Verhältnis 1:3,65 nehmen. Wir wählen 0,27 l CO<sub>2</sub> als Trägergas je Min. und müssen dann 0,986 l Chlor pro Min. nehmen.

Zur Durchführung der Reaktion wird zunächst das an das Verdampfungsgefäß anzuschließende Katalysatorrohr mit dem Katalysator gefüllt, in diesem Falle mit MnCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; der Katalysator wird auf beiden Seiten mit Glaswolle gehalten. Hierauf wird das Verdampfungsgefäß mit Phthalsäureanhydrid gefüllt, das Ölbad wird mit Öl beschickt. Das Katalysatorrohr wird in den thermoregulierbaren Röhrenofen gebracht, durch einen Normalschliff mit dem Verdampfungsgefäß verbunden, dessen beide Gaszuführungen durch säurefeste Schläuche oder durch Schiffe an die Strömungsmesser angeschlossen werden, die aus einer CO<sub>2</sub>- bzw. einer Cl<sub>2</sub>-Stahlflasche versorgt werden.

Das Kontaktthermometer für das Ölbad wird auf 250° eingestellt und das elektrisch geheizte Bad dadurch thermoreguliert. Der Katalysatorheizofen wird eingeschaltet und auf 400° thermoreguliert. Das Katalysatorrohrende wird mit dem kühlbaren Auffanggefäß verbunden.

Wenn das Ölbad die Temp. von 250° und der Katalysatorofen 400° erreicht haben, werden die Gasströme an- und eingestellt. Zuerst der Chlorstrom, damit sich der Katalysator mit Chlor beladen kann, dann das Trägergas, welches das Phthalsäureanhydrid in Dampfform mitträgt.

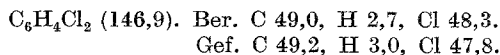
In der Vorlage kondensieren sich die Dämpfe zu einer farblosen Kristallmasse, die, aus Aceton umkristallisiert, farblose Kristallrosetten vom Schmp. 230° geben.



Die Analyse zeigt, daß 4 Chloratome in das Phthalsäureanhydridmolekül eingeführt wurden. Da die erhaltene Verbindung aber nicht identisch ist mit Tetrachlorphthalsäure, wurde ein Dichlorphthalylchlorid vermutet, von dem es vier verschiedene Isomere gibt, von denen bis jetzt nur eines, das 3,6-Dichlorphthalylchlorid (Sdp. 312 bis 316°) beschrieben ist. Dagegen sind die entsprechenden Dichlorphthalsäuren literaturbekannt. Die nach längerem Kochen mit Wasser am Rückflußkühler durch Verseifung erhaltene Säure zeigt einen Schmp. von 200°, der dem der 4,5-Dichlorphthalsäure entspricht. Die durch die katalytische Chlorierung erhaltene Verbindung ist also 4,5-Dichlorphthalylchlorid. Ob es sich um die symmetrische oder um die asymmetrische Verbindung handelt, konnte zunächst nicht entschieden werden.

Einige weitere Beispiele sollen auf die Möglichkeiten hinweisen, die durch das beschriebene katalytische Chlorierungsverfahren gegeben sind:

*Benzol:* Leitet man Benzol und Chlor im Molverhältnis 1:2 bei 150 bis 180° über  $\text{JrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , so erhält man als Hauptprodukt p-Dichlorbenzol, Schmp. 53°.



Daneben entsteht eine geringe Menge von Mono- und Hexachlorbenzol. Bei einem Molverhältnis von 1:6 oder 1:8 und bei 300° entsteht über

$\text{JrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  praktisch quantitativ Hexachlorbenzol. Schmp. 222°.

$\text{C}_6\text{Cl}_6$  (285). Ber. C 25,3, Cl 74,7, Molgew. 285.  
Gef. C 25,5, Cl 74,0, Molgew. 302 (*Rast*).

*Naphthalin*: Naphthalin und Chlor 1 : 8 bei 300 bis 400° über Aktivkohle als Katalysator geführt, ergibt ein schwer aufarbeitbares Gemisch verschieden chlorierter Naphthaline, aus dem sich durch Umkristallisieren aus Äthylenglykol 1,4,6-Trichlor-naphthalin, Octachlor-naphthalin sowie eine nadelförmig kristallisierte Substanz (Schmp. 104°) mit einem Chlorgehalt von 49,9% isolieren läßt. Bei Anwendung von  $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$  als Katalysator und einer Temp. von 400 bis 450° liefern Naphthalin und Chlor 1 : 8 eine gelbliche wachsartige Masse, die beim Umkristallisieren aus Äthylenglykol fast farblose Trichlor-naphthalinkristalle vom Schmp. 188° bei 46,2% Chlorgehalt (theor. 45,9%) gibt. Verwendet man für dasselbe Mengenverhältnis von Naphthalin und Chlor  $\text{RhCl}_3/\text{SiO}_2$  bei 400 bis 480°, so entsteht ein gelbliches Pulver, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthylenglykol reinweiße Kristalle von Octachlor-naphthalin (Schmp. 193°) mit einem Chlorgehalt von 69,50%, theoretisch 70,27% erhalten werden (Ausbeute 86,5%).

Eine praktisch 100%ige Ausbeute an Octachlor-naphthalin (Cl: 70,2%) erzielt man, wenn als Katalysator  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 400° eingesetzt wird. Dadurch läßt sich das als „Halowax“ bekannte Produkt leicht erzeugen.

*p-Xylol*: Hier gibt es drei Substitutionsmöglichkeiten: entweder am Kern oder an der Seitenkette oder an beiden.

Mit Aktivkohle als Katalysator und einem Molverhältnis von p-Xylol zu Chlor wie 1 : 14 und einer Katalysatortemperatur von 100° bei Beginn des Versuchs wird mit 70%iger Ausbeute 1,4-Bis-(trichlormethyl)-benzol (p-Hexachlorxylol) erhalten. Daneben entstehen kernchlorierte p-Xylole, ein Gemisch von Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlor-p-Xylol.

Die Reaktion ist stark exotherm. Der Katalysator erhitzt sich trotz Abstellens der äußeren Heizung von selbst auf 180° in 10 bis 15 Min. Durch genaue Einstellung und Regulierung der für die Seitenkettenchlorierung optimalen Temperatur (etwa nach dem Prinzip der Temperaturregelung des *Fischer-Tropsch*-Verfahrens), die um etwa 120 bis 130° liegen dürfte, ist eine weitgehende Verringerung der Kernchlorierung und Erhöhung der Ausbeute an p-Hexachlorxylol zu erwarten.

Für die Darstellung dieses Produkts war bisher nur eine Methode bekannt, die 10stünd. Erhitzung von p-Xylol mit 6,5 Mol  $\text{PCl}_5$  auf 180 bis 200° im geschlossenen Rohr. p-Hexachlorxylol ist deshalb interessant, weil es durch Hydrolyse in Terephthalsäure übergeführt werden kann, welche für die Herstellung von Terylen (Dacron) Verwendung findet.

Die Notwendigkeit der Verwendung von p-Xylol als Ausgangsprodukt, das aus dem isomeren Xylolgemisch gewonnen werden muß, läßt diesen Weg zur Erzeugung von Terephthalsäure bzw. Terylen nicht als wirtschaftlich aussichtsreich erscheinen.

Viel vorteilhafter ist es, Toluol als Ausgangsmaterial einzusetzen, das durch Umsetzung mit Formaldehyd und Salzsäure in 1-Chlormethyl-4-methyl-benzol (p-Xylylchlorid) übergeführt werden kann, welches nun in der oben angeführten Weise zum p-Hexachlorxylochlorid chloriert wird und das nun durch Hydrolyse unter geeigneten Bedingungen zu Terephthalsäure verseift werden kann.

Eleganter ist es aber, das p-Hexachlorxylochlorid entweder mit Methanol in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, etwa von Schwefelsäure und Eisen(III)-chlorid, zum Terephthalsäuredimethylester zu verestern und diesen Ester auf Terylen weiter zu verarbeiten oder direkt p-Hexachlorxylochlorid durch Veresterung mit einem Diol, z. B. mit 1,4-Butandiol bzw. 1,6-Hexandiol und einem Katalysator in Terylen überzuführen.

Durch die entsprechende Umsetzung des p-Hexachlorxylochlorids mit Butyl- bzw. Octylalkohol lassen sich die als Weichmacher geeigneten Dibutyl- bzw. Dioctyl-terephthalsäureester gewinnen.

Führt man dagegen p-Xylochlorid und Chlor im Verhältnis 1 : 6 bei 120 bis 130° über  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , so bleiben die Seitenketten unchloriert und das Chlor tritt in den Kern ein. Man erhält mit einer Ausbeute von über 90% das 2,3,5,6-Tetrachlor-p-xylochlorid<sup>2</sup>, dessen Chloratome als kernständig nicht hydrolysiert werden können.

Die Oxydation dieser Verbindung führt zur 2,3,5,6-Tetrachlor-terephthalsäure, die zur Herstellung eines kernchlorierten Terylenproduktes dienen kann.

Bei schärferen Chlorierungsbedingungen (Molverhältnis 1 : 10; Temp. 200°, Katalysator  $\text{JrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden außerdem beide Methylgruppen chlorierend abgespalten, so daß Hexachlorbenzol entsteht.

*Cyclohexan:* Cyclohexan und Chlor (1 : 1) bilden bei 120° über  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  fast ausschließlich Cyclohexylchlorid (29,9% Cl) neben einer geringen Fraktion mit etwa 33,8% Cl.

Bei einem Molverhältnis 1 : 6 unter sonst gleichen Bedingungen wird ebenfalls als Hauptprodukt Cyclohexylchlorid erhalten.

Daneben entsteht eine kleine Menge Dichlorcyclohexan, das bei 20 Torr und 96° u. Zers. destilliert. Auch ein Versuch mit Aktivkohle bei einem Verhältnis 1 : 6 und bei 180 bis 200° lieferte Cyclohexylchlorid.

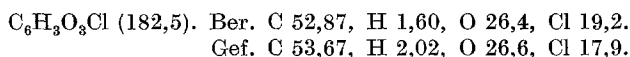
*n-Hexan:* n-Hexan und Chlor 1 : 6 mit  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]/\text{SiO}_2$  bei 200° liefert in der Hauptsache Monochlorhexan und in geringen Mengen Di- und Trichlorhexan. Eine HCl-Abspaltung tritt unter diesen Bedingungen nicht ein.

Die Chlorierung flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ist also sehr gut möglich. Durch Ausarbeitung bestimmter Reaktionsbedingungen — Katalysator, Temperatur, Mengenverhältnis der Substanz zu Chlor — dürfte sich diese Reaktion noch weiter ausbauen lassen.

<sup>2</sup> Auf diese Weise kann auch Tetrachlor-o-xylochlorid hergestellt werden, das durch Oxydation in Tetrachlorphthalsäure übergeführt werden kann, die für die Herstellung von Alkydharzen sowie von Weichmachern von Bedeutung ist.

*Phthalsäureanhydrid*: Die katalytische Chlorierung von Phthalsäureanhydrid führt je nach den Reaktionsbedingungen zu Monochlorphthalsäureanhydrid oder zum 4,5-Dichlorphthalylchlorid oder zu Hexachlorbenzol. Die Darstellung von Tri- oder Tetrachlorphthalsäureanhydrid auf diesem Wege gelang bis jetzt noch nicht. Wenn sie überhaupt möglich ist, dann sicherlich nur innerhalb ganz bestimmter und enger Grenzen der Reaktionsbedingungen.

Leitet man Phthalsäureanhydrid und Chlor (1 : 4) bei 380 bis 400° über  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ , so erhält man ein festes, gelbliches Produkt, das im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 160° einheitlich überdestilliert, einen Schmp. von 72,5° hat und nach der Analyse ein Monochlorphthalsäureanhydrid ist. Die Stellung des Chlors wurde zunächst noch nicht festgestellt.



Führt man dagegen beide Gase (1 : 4) bei 400° über  $\text{MnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , so erhält man das oben schon beschriebene 4,5-Dichlorphthalylchlorid.

Mit demselben Katalysator und bei derselben Temperatur, aber einem Molverhältnis von 1 : 8, wird Hexachlorbenzol erhalten, dasselbe auch mit  $\text{MnCl}_2$ /Aktivkohle bei 400° und 1 : 2,4, mit Aktivkohle bei 300° und 1 : 8, mit Silikagel bei 250° und 1 : 8, mit  $\text{ThCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 360° und 1 : 8, mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 380° und 1 : 8. Durch Eisen, Eisenchlorid,  $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{SiO}_2$  wurde dagegen keine Umsetzung erreicht, mit geglühtem Rotschlamm und 1 : 8 erst bei Temperaturen über 500°.

Die Möglichkeit der katalytischen Darstellung von Monochlorphthalsäureanhydrid und von 4,5-Dichlorphthalylchlorid bzw. 4,5-Dichlorphthalsäure ist interessant im Hinblick auf die Herstellung von Pigmenten der Phthalocyaningruppe u. a.

Bei der Bildung von Hexachlorbenzol erfolgt die Abspaltung der Säureanhydridgruppe zweifellos unter intermediärer Phosgenbildung. Dies wird sowohl durch den charakteristischen Geruch als auch durch die Bildung von  $\text{AlCl}_3$  bei der Verwendung von Tonerde und Tonerdeträgern sowie des Tonerde enthaltenden Rotschlammes bestätigt.  $\text{AlCl}_3$  bildet sich aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Chlor bekanntlich nur bei Gegenwart von Kohlenoxyd.

*Hydrochinon*: Mit Aktivkohle als Katalysator geben Hydrochinon und Chlor im Verhältnis 1 : 4 bei 400° goldgelbe Flitter, die nach dem Schmp. (284° im zugeschmolzenen Röhrchen) und Analyse Chloranil,  $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ , sind. Alle Wasserstoffatome des Hydrochinons, auch die der Hydroxylgruppen, treten also mit dem Chlor in Reaktion, wobei ein Übergang der Verbindung ins chinoid System erfolgt.

Die Oxydation der Hydroxylgruppen kann nur durch das Chlor erfolgt sein, da als Trägergas sauerstofffreier Stickstoff angewandt wurde. Auch Chinon liefert unter ähnlichen Bedingungen, sowie auch mit Platinmetallchloriden auf aktiver Tonerde bei niedrigen Temperaturen Chloranil.

*$\beta$ -Naphthol*: Beim Versuch,  $\beta$ -Naphthol bei 230° mit  $\text{FeCl}_3$ /Aktivkohle (Molverh.: 1 : 4) zu chlorieren, entsteht ein gelbes Weichharz, das zum

großen Teil im Katalysator bleibt und aus diesem mit Äther extrahiert werden muß.

Vermutlich erfolgt hier zunächst die Substitution eines oder mehrerer der aufgelockerten Wasserstoffatome des  $\beta$ -Naphthols und dann die kondensierende HCl-Abspaltung mit einem aufgelockerten Wasserstoffatom eines anderen Moleküls, wobei eine mehr oder weniger große Anzahl von Molekülen auf diese Weise zu einem Weichharz polykondensieren. Durch die Anwendung von  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ist eine niedrigere Chlorierungstemperatur möglich, so daß definierte Chlornaphthole herstellbar sein dürften, die für die Gewinnung chlorierter Naphtholfarbstoffe interessant sind.

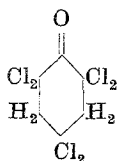
*Cyclohexanon*: Cyclohexanon mit seinen 6 aufgelockerten Wasserstoffatomen in o- und p-Stellung läßt sich gut katalytisch chlorieren, wobei je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte entstehen.

Mit  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator, der auf 130 bis 150° gehalten wird, und einem Verhältnis der Reaktionsteilnehmer von 1:10 entstehen gelbe Kristallnadeln, die, aus Alkohol umkristallisiert, farblos erhalten werden, einen Schmp. von 92° haben und sich durch die Analyse (59,9% Cl, ber. 60,2% Cl) als Tetrachlorcyclohexanon erweisen. Die Stellung der 4 Chloratome im Molekül wurde zunächst noch nicht ermittelt.

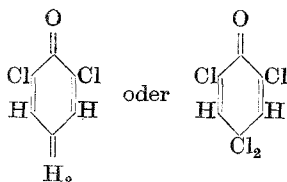
Bei nur 100°, demselben Molverhältnis 1:10, aber  $\text{JrCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator, geht die Chlorierung zum Teil noch weiter. Es wird ein gelbliches Produkt erhalten, das aus Alkohol 3 Kristallisationsfraktionen gibt, nämlich

1. farblose Nadeln, Schmp. 92°, Cl 59,9% (ber. 60,2% für Tetrachlorcyclohexanon),
2. farblose Würfel, Schmp. 110°, Cl 69,6% (ber. 69,4% für Hexachlorcyclohexanon),
3. gelbe, pyramidale Kristalle, Schmp. 275°, in Spuren, die eine Analyse nicht ermöglichten.

Die erste Fraktion ist also wieder Tetrachlorcyclohexanon, während die zweite Kristallfraktion Hexachlorcyclohexanon ist, wahrscheinlich



Die gelben, pyramidalen Kristalle könnten möglicherweise eine chinoide Verbindung, etwa



sein, die unter intramolekularer HCl-Abspaltung aus einer der beiden angegebenen Verbindungen entstehen könnte.

Arbeitet man mit einem Molverhältnis 1:1 bei 130 bis 150° und  $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator mit dem Ziel, ein Monochlorcyclohexanon herzustellen, so



entsteht eine weinrote Flüssigkeit, die bei der Vakuumdestillation verschiedene Fraktionen ergibt.

Die Hauptfraktion besteht aus Monochlorcyclohexanon (27,2% Cl, ber. 26,8%). Die Stellung des Chloratoms ist noch nicht festgestellt.

Mit steigendem Sdp. nimmt der Chlorgehalt wieder ab, was auf eine HCl-Abspaltung schließen läßt. In der Tat ist der recht beträchtliche Destillationsrückstand verharzt. Dieses Weichharz ist gelb, in Alkohol löslich und bildet beim Ausgießen auf Glasplatten einen weichen, elastischen und festhaftenden Film.

Die Entstehung dieses Harzes läßt sich durch polykondensierende HCl-Abspaltung aus einer größeren Zahl von Monochlorcyclohexanonmolekülen erklären.

Während beim AW2-Harz die Verknüpfung der Moleküle durch Wasserabspaltung geschieht, erfolgt sie hier durch HCl-Abspaltung.

*Anilin*: Mit Aktivkohle, einem Molverhältnis 1 : 5 und bei 400° erhält man ein leichtes, gelbliches Pulver, das, aus Wasser oder Äthylenglykol umkristallisiert, farblos wird und bei 232° schmilzt.

Aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids wird mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers erhält man ein farbloses Öl, aus dessen Brechungsindex und Analyse hervorgeht, daß o-Chloranilin vorliegt.