

## 160. Über das Verhalten einfacher aliphatischer Ketone bei der vollständigen Chlorierung

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

(24. V. 51.)

Die durchgreifende Chlorierung aliphatischer Ketone ist mit Ausnahme der des Acetons, soweit aus der Literatur zu ersehen ist, nicht untersucht worden. Nachdem wir unter den chlorierten Acetonen einige interessante, mit aromatischen Körpern kondensierbare Verbindungstypen gefunden hatten<sup>1)</sup>, beschäftigte uns die Frage, ob sich auch die nächst höheren Homologen des Acetons in hochchlorierte Typen überführen lassen, die eine ähnliche Reaktionsfähigkeit gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen. Unsere Erwartung erfüllte sich zwar nicht, doch haben wir bei diesen Arbeiten einige interessante Beobachtungen gemacht, über die wir hier berichten wollen.

Bei der energischen Chlorierung von reinem Chloraceton haben wir früher festgestellt, dass diese trotz Belichtung und Zusätzen von Katalysatoren, wie Jod, Antimonpentachlorid usw., im wesentlichen nicht über die Tetrachlorstufe hinausgeht, während bei Gegenwart von Essigsäure leicht Penta- und Hexachloraceton erhalten werden<sup>2)</sup>. Überraschenderweise lassen sich Methyläthylketon mit sehr guter Ausbeute und Diäthylketon quantitativ ohne Katalysatoren relativ leicht zu den entsprechenden Perchlorkörpern chlorieren. Bei den nächsten Homologen, insbesondere solchen mit verzweigten Ketten, wurden jedoch vorerst keine einheitlichen Produkte erhalten. Wir vermuteten, dass unvollständig chlorierte Stufen zu einem uneinheitlichen Chlorierungsgemisch führten, worauf wir durch Anwendung energischerer Chlorierungsbedingungen hofften, die Perchlorstufe erreichen zu können. Doch geschah gerade das Gegenteil: Bei längerer Dauer der Chloreinwirkung und bei Steigerung der Temperatur sank der Siedebereich der entstehenden Chlorierungsprodukte. Durch sorgfältiges, wiederholtes Fraktionieren gelang es dann, aus dem Reaktionsgemisch einheitliche Stoffe zu isolieren. Diese zeigten jedoch niedrigere Siedepunkte als erwartet, und sie erwiesen sich teilweise als identisch mit Perchlorketonen, die durch Chlorieren niedriger molekularer Ketone erhalten worden waren. Das ursprüngliche Keton musste also während der Einwirkung des Chlors unter Aufspaltung einer oder mehrerer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gespalten

<sup>1)</sup> Ch. Gränacher, E. Usteri & M. Geiger, *Helv.* **32**, 703 (1949).

<sup>2)</sup> Vgl. Edwards, Evans & Watson, *Soc.* **1937**, 1944.

worden sein. Ähnliche Beobachtungen sind schon 1875 von *Krafft & Merz*<sup>1)</sup> gemacht worden, indem sie festgestellt haben, dass bei der energischen Chlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen dieselben bis zu Hexachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff abgebaut werden.

Aus dem Chlorierungsprodukt von Methylisopropylketon haben wir in sehr guter Ausbeute Octachlormethyläthylketon (I) erhalten. Ein kleiner höhersiedender Anteil lieferte beim Aufarbeiten eine kristallisierte Substanz vom Smp. 64–65°, deren Analysenwerte auf die Formel  $C_8H_8OCl_8$  stimmen, also auf ein Methylisopropylketon, bei dem 9 von den 10 Wasserstoffatomen durch Chlor ersetzt sind (II). An welcher Stelle der Molekel das übriggebliebene H-Atom sitzt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden, doch ist sehr wahrscheinlich, dass es das tertiäre H-Atom der Isopropylgruppe ist. Das Perchlor-methylisopropylketon konnte nicht aufgefunden werden, es scheint, dass es unter den angewendeten Reaktionsbedingungen (Chlorieren unter Belichtung bei 130–150°) unmittelbar unter Bildung von Perchlor-methyläthylketon (I) zerfällt.

Das Methyl-n-propylketon verhält sich bei der energischen Chlorierung anders als Methylisopropylketon und zwar in dem Sinn, dass sich das Perchlor-methylpropylketon (III) in beträchtlichen Mengen bildet und in kristallisierter Form isoliert werden kann. Die Abspaltung der endständigen perchlorierten Methylgruppe des Propylrestes findet jedoch unter energischen Versuchsbedingungen ebenfalls statt; so wird beim Chlorieren von Methyl-n-propylketon während 72 Stunden bei 130–140° 30% reines Perchlor-methyläthylketon (I) neben 40% reinem Perchlor-methylpropylketon (III) erhalten.

Im Falle des Methylisobutylketons wurden zur Hauptsache zwei einheitlich destillierende, doch nicht kristallisierbare Fraktionen erhalten, denen wir aber auf Grund ihrer Siedepunkte die Formel des Perchlor-methylpropylketons (III) bzw. des Perchlor-methylisobutylketons (IV) zusprechen.

Bei intensiver Chlorierung von Methyl-tert.-butylketon (140 Stunden bei 150°) erhielten wir mit 70% Ausbeute ein bei 142–144°/0,05 mm siedendes Öl. Die Analysenzahlen stimmen zwar nicht genau für Perchlor-methyl-tert.-butylketon und eine weitere Reinigung durch Fraktionierung war erfolglos. Dennoch zweifeln wir nicht, dass es sich um das perchlorierte Methyl-tert.-butylketon handelt, das mit einer kleinen Menge einer schwer entfernbaren Substanz verunreinigt ist.

Aus dem Chlorierungsgemisch des Methyl-sek.-butylketons gelang die Abtrennung von drei kristallisierten Abbauprodukten, während das perchlorierte Keton wohl als einheitlich siedendes Öl, jedoch nicht in analysenreinem Zustand gewonnen werden konnte.

<sup>1)</sup> B. 8, 1296 (1875).

Als kristallisierte Verbindung wurde Perchlor-methylpropylketon (III) erhalten, das unter Abspaltung einer Methylgruppe entstanden war, neben Perchlor-methyläthylketon (I), das sich durch zweimalige Abspaltung einer Methylgruppe oder aber durch Ablösung einer Äthylgruppe gebildet haben kann. Dass die Spaltung zu einem wesentlichen Teil nach der zweitgenannten Art erfolgt, kann aus der Bildung der beträchtlichen Mengen von Hexachloräthan bei der Chlorierung geschlossen werden.

Das Diisopropylketon liefert beim Chlorieren als Hauptprodukt Perchlor-diäthylketon (VII); daneben bildet sich ein Gemisch von mehreren andern Stoffen, die jedoch nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnten.

Die Zerlegung der Chlorierungsgemische in einheitliche Fraktionen und deren Aufarbeitung zu einheitlichen Substanzen stösst auf erhebliche Schwierigkeiten, indem verschiedene Chlorierungsprodukte einheitlich siedende Gemische zu bilden scheinen, die durch Destillation nicht getrennt werden können. Sofern die Produkte nicht zur Kristallisation gebracht werden können, erscheint die Reinigung äusserst schwierig.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass allgemein die perchlorierten Ketone bei weiterer Einwirkung von Chlor in der Hitze unbeständig sind und so lange chlorierte Alkylgruppen abspalten, bis sie zu den stabilen Endstufen Perchlor-methyläthylketon bzw. Perchlor-diäthylketon abgebaut sind.

Neben dieser abbauenden Wirkung bei der energischen Chlorierung einfacher aliphatischer Ketone haben wir noch eine entgegengesetzte, aufbauende Reaktionsweise, nämlich eine Verknüpfung von zwei Methylketon-Molekeln zu dem entsprechenden Diketon beobachten können. Bei der intensiven Chlorierung von Chloraceton unter Zusatz von Essigsäure als Katalysator bei 150–160° entsteht neben Penta- und Hexachloraceton ein beträchtlicher Anteil einer bei 135°/0,05 mm siedenden und bei 45–46° schmelzenden Substanz, deren Analysenwerte genau auf die Formel des perchlorierten Acetonylacetons (VIII) stimmen. Die Bildung dieses perchlorierten Diketons findet aber nur statt, wenn die Chlorierung in Gegenwart von Essigsäure und bei über 110° durchgeführt wird. Wird die Chlorierung des Chloracetons allein oder in Gegenwart von Jod, Antimonpentachlorid oder Aluminiumchlorid durchgeführt, so entstehen, wie früher erwähnt, nur die höher chlorierten Acetonderivate, aber keine Spur des Diketons.

Zur Abklärung der Frage, bei welcher Chlorierungsstufe des Acetons die Vereinigung der zwei Molekel stattfindet, wurden reines Hexachlor-, Pentachlor- und Tetrachloraceton unter Zusatz von Eisessig oder Trichloressigsäure der Chlorierung bei 150–160° unterworfen. Hexachloraceton veränderte sich dabei nicht, wogegen die

weniger hoch chlorierten Acetone das erwartete Diketon in beträchtlicher Menge lieferten.

Die direkte Herstellung des Decachlorhexandions-(2,5) durch Chlorieren von Acetylaceton gelang nicht, da stets Verharzung eintrat. Dies war auch dann der Fall, wenn wir von bereits vorchlorierten Stufen, die durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart einer wässrigen Kreidesuspension auf Acetylaceton erhältlich sind, ausgingen.

Das sauer und neutral sehr beständige Decachloracetylaceton zerfällt unter Einwirkung von starken Alkalien in eine Reihe von Spaltprodukten, wie Trichloressigsäure, Trichloräthylen, Chloroform und Kohlendioxyd, die auf die Konstitution der Ausgangsverbindung keinen Rückschluss erlauben.

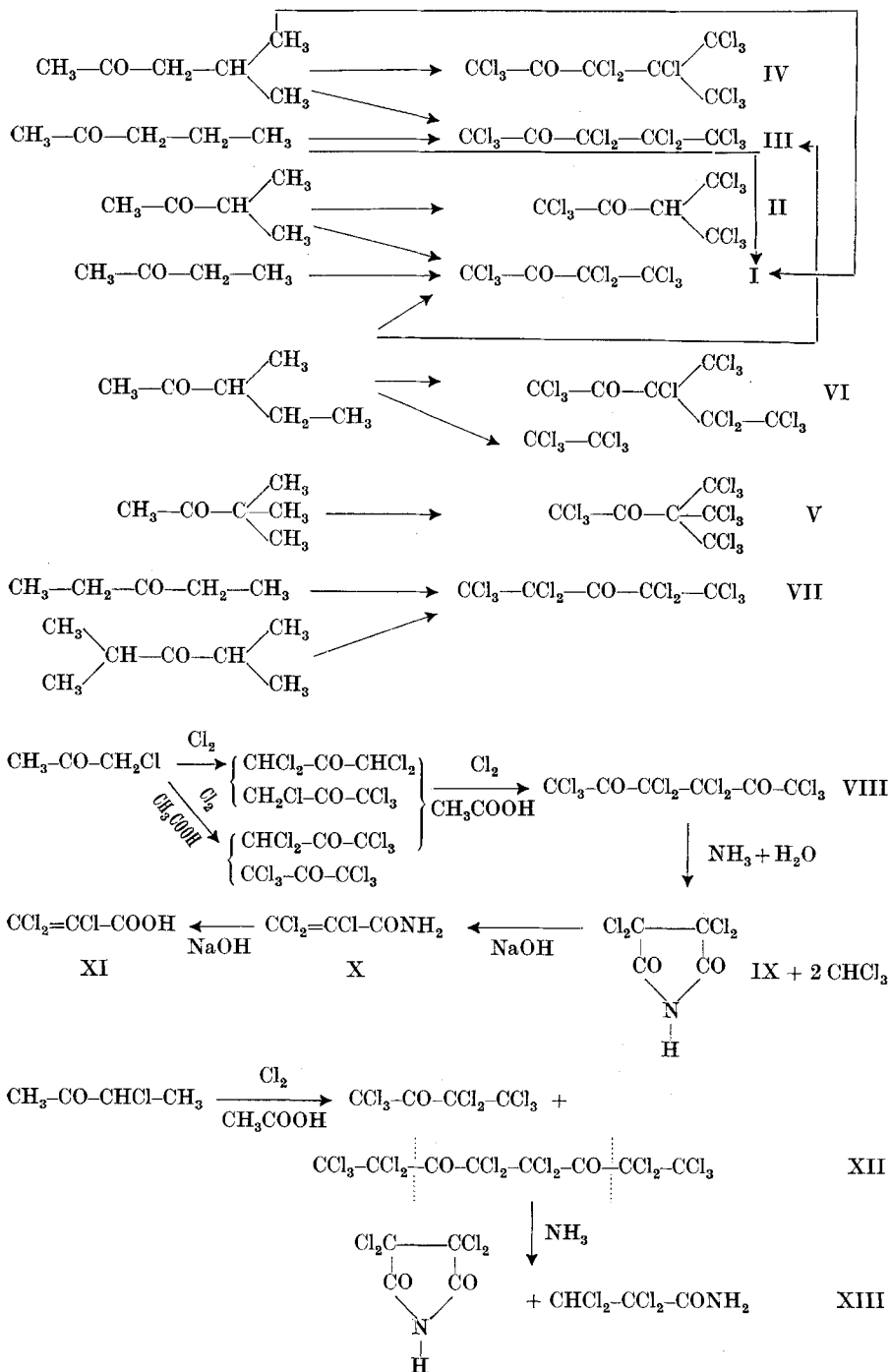
Mit verdünntem wässrigem Ammoniak dagegen gelang uns die Aufspaltung der Molekel in 2 Mol Chloroform und in das Imid der Tetrachlorbernsteinsäure (IX), wodurch die Formulierung des Diketons als Decachlorhexandion-(2,5) einwandfrei bewiesen ist. Das Tetrachlorsuccinimid ist schon seit etwa 100 Jahren bekannt<sup>1)</sup>, doch gelang es erst vor kurzem<sup>2)</sup>, die freie Tetrachlorbernsteinsäure präparativ herzustellen. Unsere Versuche, das Imid mit Alkali zur Dicarbonsäure zu verseifen, führten zunächst unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff zur Bildung von Trichloracrylamid (X), das bei stärkerer Einwirkung von Natriumhydroxyd zur Trichloracrylsäure (XI) verseift wurde.

Bei der energischen Chlorierung von 3-Chlorbutanon-(2) in Gegenwart von Essigsäure wurde ebenfalls, jedoch nur mit kleiner Ausbeute, das entsprechende Diketon gefasst, das bei 200–210°/0,03 mm siedet und bei 112–113° schmilzt. Die gefundenen Analysenwerte stimmen genau auf die Formel eines Tetradechachloroctandions. Im Gegensatz zur Bildung des Decachlorhexandions könnten hier mehrere Isomere in Betracht fallen. Im Hinblick auf die analoge Bildungsweise und besonders auf die vorstehend erwähnten Stabilitätsverhältnisse bei den längerkettigen perchlorierten Ketonen, glauben wir, die Verbindung  $C_8O_2Cl_{14}$  als Tetradechachloroctandion-(3,6) (XII) ansprechen zu dürfen.

Diese Annahme wird indirekt auch dadurch gestützt, dass die energische Chlorierung von Diäthylketon in Gegenwart von Essigsäure bei 150–160° zu keiner Verknüpfung führt und quantitativ Decachlordiäthylketon liefert. Die eindeutige Bestätigung der Richtigkeit unserer Formulierung des Diketons als Tetradechachloroctandion-(3,6) lieferte wiederum der Abbau, in diesem Fall mit gasförmigem Ammoniak. Wir erhielten neben einem Tetrachlor-propionsäureamid XIII ebenfalls Tetrachlorsuccinimid (IX), wodurch die 3,6-Stellung der beiden Ketogruppen bewiesen ist.

<sup>1)</sup> Vgl. H. W. Doughty & B. Freeman, Am. Soc. **44**, 639 (1922).

<sup>2)</sup> M. S. Kharasch, A.P. 2426224 (1947).



Im Anschluss an unsere Versuche über die Bildung hochchlorierter Ketone haben wir auch die Reduzierbarkeit einiger der erhaltenen Typen untersucht. *Meerwein* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> reduzierten 1,1,1-Trichloraceton und die beiden isomeren Tetrachloracetone unter Verwendung von Aluminium-alkoholaten und Alkoholen mit gutem Erfolg zu den entsprechenden Isopropanolen. Unsere analogen Versuche ergaben ebenfalls recht gute Ausbeuten, doch sank diese beim Pentachlorisopropanol sehr stark, und die Bildung von Hexachlorisopropanol konnte nur spurenweise nachgewiesen werden. Wir versuchten in der Folge die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, die zu unserer Überraschung bei hochchlorierten Ketonen, die mit Aluminiumisopropylat und Isopropanol nicht reduziert werden konnten, spielend leicht und unter nur sehr geringfügiger Chlorabspaltung die gesuchten sekundären Alkohole lieferte. So wurden aus Hexachloraceton Hexachlorisopropanol vom Smp. 87—87,5° und aus Perchloräthyl-methylketon Octachlor-sek.-butanol vom Smp. 43—44° in guter Ausbeute erhalten. Dagegen zeigte sich das Decachlorpentanon-(3) gegen Lithiumaluminiumhydrid im Vergleich zu den vorerwähnten Ketonen sehr beständig; bei der energischen Einwirkung fand unter Bildung unbestimmter Reaktionsprodukte hauptsächlich Chlorabspaltung statt.

### Experimenteller Teil.

Chlorierung von Methyläthylketon: 200 g 3-Chlormethyläthylketon wurden unter Belichtung mit einer starken Glühlampe mit Chlor behandelt, wobei die Temperatur von selbst auf 120—130° stieg. Nach einigen Stunden begann sie jedoch wieder zu sinken, sie wurde durch Erwärmung mit einem Ölbad auf 130—140° gehalten. Die entweichenden Gase wurden von Zeit zu Zeit in Wasser geleitet, um die abgehende Salzsäure zu bestimmen, und damit den Endpunkt der Chlorierung festzustellen. Dieser war nach 72 Stunden erreicht. Das hellgelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde in einer mit *Raschig*-Ringen gefüllten Kolonne fraktioniert. Zu 90% wurde ein farbloses, bei 142—143°/13 mm siedendes Öl erhalten, welches nach nochmaligem Destillieren (Sdp.<sub>0,03</sub> 90—92°) und Kühlen auf 0° kristallinisch erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz, das Perchlor-methyläthylketon, bei 21,5—22°.

$C_4OCl_8$  Ber. C 13,81 Cl 81,59% Gef. C 14,05 Cl 81,10%

Chlorierung von Diäthylketon: 60 g Diäthylketon wurden unter Belichtung bei 120—130° der Chlorierung unterworfen, welche nach 40 Stunden beendet war. Um im Reaktionsgemisch noch gelöstes Chlor auszutreiben, wurde kurze Zeit ein Luftstrom durchgeblasen, wobei die ganze Masse kristallinisch erstarrte. Sie destillierte restlos bei 127—130°/0,02 mm und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 100—101°. Ausbeute an Perchlor-diäthylketon quantitativ.

$C_5OCl_{10}$  Ber. C 13,94 Cl 82,35% Gef. C 14,02 Cl 82,44%

Chlorierung von Methylisopropylketon: 70 g Methylisopropylketon wurden in üblicher Weise bei 130—145° während 72 Stunden chloriert; nach dieser Zeit entwichen nur noch sehr geringe Mengen Chlorwasserstoff. Aus dem rohen Chlorierungsgemisch (260 g) konnten durch einmaliges Fraktionieren 195 g eines einheitlich bei 90—93°/0,04 mm siedenden Öles gewonnen werden, das beim Kühlen und Impfen mit Perchlor-methyläthylketon gänzlich erstarrte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther lagen Schmelz- und Mischschmelzpunkt bei 20—21°.

<sup>1)</sup> A. 444, 221 (1925); J. pr. 147, 211 (1937).

Eine höher siedende Fraktion (120—127°/0,02 mm) kristallisierte z. T. nach längerem Stehen. Die Kristalle wurden durch Umlösen aus Petroläther und Methanol gereinigt, zeigten den konstanten Schmelzpunkt 64—65° und bestanden aus Nonachlor-methylisopropylketon.

$C_9HOC l_9$  Ber. C 15,15 H 0,25 Cl 80,56%  
Gef. „ 15,36 „ 0,24 „ 80,58%

Chlorierung von Methyl-n-propylketon: 50 g Methyl-n-propylketon wurden wie oben bei 120—130° während 72 Stunden chloriert. Dabei wurden 202 g rohes Gemisch erhalten, das durch Fraktionieren zur Hauptsache in zwei Teile zerlegt werden konnte, und zwar in Perchlor-methyläthylketon (Sdp.<sub>0,03</sub> 90—93°) und in ein höher siedendes Öl, aus dem durch nochmaliges Fraktionieren 54 g Decachlor-methylpropylketon vom Sdp.<sub>0,03</sub> 122—123° abgetrennt werden konnten. Das farblose Öl erstarrte im Eiskochsalz-Gemisch und liess sich aus Methanol umkristallisieren; konstanter Smp. 28°.

$C_{10}OCl_{10}$  Ber. C 13,94 Cl 82,35% Gef. C 14,00 Cl 82,23%

Chlorierung von Methylisobutylketon: Die Chlorierung von Methylisobutylketon ging anfangs völlig normal vor sich, indem sich das Gemisch auf 130° erhitzte und die Flüssigkeit vom Chlor gelb gefärbt war. Nach einigen Stunden begann sie sich aber dunkel zu färben, und nach 48 Stunden war die ganze Masse zu einem schwarzen, spröden Harz erstarrt. Ein zweiter Ansatz von 100 g Methylisobutylketon wurde nun in 100 cm<sup>3</sup> Wasser unter allmählichem Zusatz von 100 g Schlemmkreide so lange mit Chlor behandelt, bis unter Rühren alle Schlemmkreide gelöst war. Dann wurde von der wässrigen Schicht abgetrennt, neutral gewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen. 115 g, zwischen 150 und 200° siedend, wurden in gewohnter Weise weiterchloriert, diesmal ohne jede Dunkelfärbung. Nach 72 Stunden war die Chlorkwasserstoffabgabe fast beendet, das Rohprodukt wog 305 g. Durch wiederholtes Fraktionieren wurde nun versucht, die im Gemisch enthaltenen Komponenten rein darzustellen. Perchlor-methyläthylketon wurde nur in geringer Menge festgestellt. Dagegen liessen sich zwei scheinbar einheitliche Hauptfraktionen isolieren. Eine derselben siedete bei 123—125°/0,02 mm, die dem Perchlor-methylpropylketon entspricht. Sie liess sich aber nicht kristallisieren und gab bei der Analyse Werte, die nicht auf ein reines Perchlor-methylpropylketon hinwiesen, sondern eher einen Gehalt an nicht vollständig chloriertem Methylisobutylketon vermuten liessen. Die andere, höher siedende Fraktion (137—138°/0,03 mm) konnte ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden; die Analysendaten wichen hier bei Kohlenstoff und Chlor je ca. 2% von den für Perchlor-methylisobutylketon berechneten ab.

Chlorierung von Methyl-tert.-butylketon: Pinakolin wurde nach *Hill & Kropa*<sup>1)</sup> in 1,1-Dichlorpinakolin übergeführt. 92 g Dichlorpinakolin wurden bei 140—150° unter Belichtung 144 Stunden chloriert. Nach dieser Zeit hatte die HCl-Entwicklung noch nicht ganz aufgehört. Das Reaktionsprodukt, 220 g, wurde zweimal fraktioniert, wobei 140 g als ein bei 142—144°/0,05 mm siedendes, farbloses Öl erhalten wurden, während sich die restlichen 80 g auf mehrere kleine Fraktionen verteilten. Das Öl liess sich auf keine Art zur Kristallisation bringen. Demgemäss fiel auch die Analyse schlecht aus, indem der C-Wert 3% über und der Cl-Wert 1% unter dem für Perchlor-pinakolin berechneten lagen.

Chlorierung von Methyl-sek.-butylketon: 57 g Methyl-sek.-butylketon wurden unter Belichtung bei 140—150° chloriert. Nach 120 Stunden war die Salzsäureabgabe sehr gering geworden. Das rohe Reaktionsgemisch wog 200 g. Im aufgesetzten Kühler, wo die durch die austretenden Gase mitgerissenen Substanzmengen zurückgehalten werden sollten, hatten sich 16 g weisse Kristalle niedergeschlagen, die herausgelöst und durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther gereinigt wurden. Die Substanz zeigte einen intensiven Geruch und sublimierte sehr leicht, schon merklich beim Liegen an der Luft. Sie schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 185° und erwies sich als Hexachloräthan.

Durch zweimaliges Fraktionieren gewann man aus dem rohen Chlorierungsgemisch 51 g Perchlor-methyläthylketon vom Sdp.<sub>0,01</sub> 90—92°, das beim Abkühlen erstarrte und nach Umkristallisieren, auch im Gemisch mit aus Methyläthylketon erhaltenem Per-

<sup>1)</sup> Am. Soc. 55, 2510 (1933).

chlor-methyläthylketon, bei 20—21° schmolz. Des weiteren wurden 32 g vom Sdp.<sub>0,02</sub> 124—126° abgetrennt. Das wasserhelle Öl kristallisierte sofort beim Abkühlen im Eisbad und Impfen mit Perchlor-methylpropylketon, schmolz nach dem Umkristallisieren bei 28° und zeigte mit analysenreinem Perchlor-methylpropylketon keine Smp.-Depression.

Chlorierung von Diisopropylketon: 30 g Diisopropylketon wurden bei 130—140° unter Belichtung während 72 Stunden chloriert. Trotzdem die HCl-Entwicklung nicht gänzlich nachgelassen hatte, wurde die Chlorierung unterbrochen und das Reaktionsgemisch im Hochvakuum destilliert. Fast die gesamte Menge des viskosen Öles (80 g) destillierte bei 143—157°/0,08 mm. Ein Teil davon konnte aus Methanol und aus Petroläther kristallisiert werden. Auf diese Weise gelang die Abtrennung und Reindartstellung von Decachlordiäthylketon (ca. 10 g), während im übrigen nur uneinheitliche Fraktionen erhalten wurden.

Decachlor-hexandion-(2,5): In eine Lösung von 20 g 90-proz. Essigsäure in 50 g reinem Chloracetone wurde unter Belichtung mit einer starken Glühlampe ein kräftiger Chlorstrom eingeblasen. Nach kurzer Zeit entfärbte sich das anfangs stark gelb gewordene Gemisch unter raschem Steigen der Temperatur auf 100° und reichlicher Salzsäurebildung. Nachdem sich die stark exotherme Reaktion gemildert hatte, wurde mit einem Luftbad allmählich die Temperatur gesteigert, bis die Temperatur des Chlorierungsgemisches 140° erreicht hatte (Abdestillieren von Wasser). Bei dieser Temperatur wurde die Chlorierung nun während 24 Stunden in Gang gehalten und anschliessend Chlorwasserstoff und Chlor aus dem Reaktionsgemisch mit Luft ausgeblasen. Die chlorierten Acetone (80 g) wurden sodann mit Wasserdampf abdestilliert und der ölige Rückstand (27 g) von der wässrigen Phase, worin Trichloressigsäure gelöst zurückbleibt, abgetrennt. Durch zweimaliges Fraktionieren wurden 17 g Decachlorhexandion als farbloses, schweres Öl vom Sdp.<sub>0,05</sub> 135° erhalten, das spontan in Nadeln kristallisierte. Der konstante Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan bei 45—46°.

$C_6O_2Cl_{10}$  Ber. C 15,70 Cl 77,31% Gef. C 15,85 Cl 77,29%

Bei der Behandlung von 100 g Pentachloracetone und 50 g Trichloressigsäure mit Chlor während 24 Stunden bei 150—160° wurden nach analoger Aufarbeitung 13,8 g eines Öles erhalten, das nach erfolgter Reinigung mit Decachlorhexandion identisch war.

Die Chlorierung von 60 g Hexachloracetone im Gemisch mit 30 g Trichloressigsäure während 24 Stunden bei 150—160° lieferte bei der Wasserdampfdestillation neben einer Spur eines schweren Öles nur leichtflüchtiges Hexachloracetone zurück.

Abbau des Decachlorhexandions: 5 g reines Decachlorhexandion wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Ammoniak geschüttelt, wobei durch Kühlung eine stärkere Erwärmung verhindert wurde. Die Kristalle lösten sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung einer schweren, leicht beweglichen Flüssigkeit. Diese wurde nach 15 Minuten Schütteln abgetrennt, mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und destilliert. Die ganze Menge von 1,95 g ging konstant bei 61° über und erwies sich als Chloroform. Die wässrige, ammoniakalische Phase wurde mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Spuren dunklen Harzes entfernt wurden. Dann wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und das ausgeschiedene Öl, das bereits z.T. kristallisierte, mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde sodann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand (2,9 g) kristallisierte vollständig, erwies sich aber als nicht einheitlich. Er wurde deshalb im Vakuum destilliert, wobei nach einem kurzen Vorlauf von Trichloressigsäure ca. 2 g bei 150—170° destillierten. Das Destillat wurde aus Hexan umkristallisiert; die farblosen Kristallnadeln schmolzen konstant bei 208—210°. Sie liessen sich leicht sublimieren, zeigten kongosaure Reaktion und lösten sich unter starker CO<sub>2</sub>-Entwicklung in Hydrogencarbonat-Lösung. Die Analyse des sublimierten Produktes stimmte auf die Formel des Tetrachlorsuccinimids<sup>1)</sup>.

$C_4HO_2NCl_4$  Ber. C 20,27 H 0,43 Cl 59,88 N 5,91%  
Gef. „ 20,20 „ 0,29 „ 59,96 „ 6,18%

2 g reines Tetrachlorsuccinimid wurden in 10 cm<sup>3</sup> normaler Natronlauge kalt gelöst und die Lösung anschliessend zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich ein farbloses Öl aus,

<sup>1)</sup> Vgl. Blst. 4. Aufl. 2, 620.

das beim Abkühlen spontan kristallisierte (ca. 0,5 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolzen die weissen Nadelchen bei 95°. Beim Erwärmen mit überschüssiger 2-n. Natronlauge lösten sie sich unter Abspaltung von Ammoniak und lieferten nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure ein schweres Öl, das, mit Äther extrahiert, eine in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche, kristallisierte Säure darstellte. Diese liess sich bei 150°/12 mm unzersetzt destillieren und zeigte den konstanten Smp. 73°. Die Titration mit Natronlauge ergab ein Äquivalentgewicht von 177; berechnet für Trichloracrylsäure 175,5. Die Elementaranalyse stimmte auf die Formel  $C_3HO_2Cl_3$ .

$C_3HO_2Cl_3$  Ber. C 20,53 H 0,57 Cl 60,65%  
Gef. „ 19,67 „ 0,70 „ 60,73%

Das Zwischenprodukt vom Smp. 95° stellte somit das Amid der Trichloracrylsäure dar, dessen Schmelzpunkt von *Fritsch*<sup>1)</sup> mit 96–97° angegeben wird.

Tetradecachlorooctandion-(3,6): 50 g 3-Chlormethyläthylketon wurden unter Zusatz von 20 g 90-proz. Essigsäure, in gleicher Weise wie Chloracetone zur Darstellung von Decachlorhexandion-(2,5), chloriert. Bei der analogen Aufarbeitung wurden 7,5 g nicht wasserdampfvlüchtiges Öl erhalten, wovon 5 g bei 200–210°/0,03 mm destillierten. Dieses gereinigte Tetradecachlorooctandion kristallisierte beim Stehen in farblosen Nadelchen und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan bei 112–113°.

$C_8O_2Cl_{14}$  Ber. C 15,38 Cl 79,50% Gef. C 15,69 Cl 79,76%

Abbau des Tetradecachlorooctandions: Tetradecachlorooctandion wurde durch wässriges Ammoniak auch beim Kochen nicht verändert. Dagegen erfolgte eine Umsetzung beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Lösung des Diketons bei Raumtemperatur. Dabei bildeten sich zuerst weisse Flocken, die sich nach mehreren Stunden als farblose, klebrige Masse abschieden, während sich die ätherische Schicht klärte. Durch Zugabe von Wasser wurde der Niederschlag gelöst und ging in die wässrige Schicht über, die darauf abgezogen und nochmals mit frischem Äther gewaschen wurde. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schieden sich daraus weisse Kristalle ab, die durch Ausschütteln mit Äther isoliert wurden. Sie schmolzen nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Hexan bei 208–209° und erwiesen sich als mit aus Decachlorhexandion erhaltenem Tetrachlorsuccinimid identisch.

Die ätherische Lösung des Reaktionsgemisches wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisierte spontan und schmolz nach Umkristallisieren aus Hexan konstant bei 132–133°.

$C_3H_3ONCl_4$  Ber. C 17,08 H 1,43 N 6,64 Cl 67,26%  
Gef. „ 17,05 „ 1,28 „ 6,72 „ 68,01%

Dieses Spaltprodukt stellt  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor-propionsäureamid dar, das durch Erwärmen mit 2-n. Natronlauge leicht in die Trichloracrylsäure vom Smp. 73° übergeführt werden konnte.

Hexachlorisopropanol: 26,5 g Hexachloracetone (0,1 Mol) in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung und gutem Rühren so langsam mit einer Lösung von 1,20 g  $LiAlH_4$  (0,025 Mol + 20%) in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther versetzt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nie wesentlich über –5° stieg. Nach beendigem Eintragen wurde noch ¼ Stunde bei –10° stehengelassen und darauf das Reaktionsgemisch auf eine Mischung von ½ kg zerstoßenem Eis und 100 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure gegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zweimal mit 2-n. Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand spontan (25,9 g). Dieses Hexachlorisopropanol liess sich aus Hexan sehr leicht in Form langer, flacher Nadeln vom konstanten Smp. 86–87° erhalten.

$C_3H_2OCl_6$  Ber. C 13,50 H 0,76 Cl 79,75%  
Gef. „ 12,98 „ 1,13 „ 79,71%

<sup>1)</sup> A. 297, 318 (1897).

Octachlor-sek.-butanol: 34,8 g Octachlormethyläthylketon (0,1 Mol) wurden in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und langsam unter gutem Rühren und sorgfältiger Kühlung auf  $-5^{\circ}$  mit 1,20 g LiAlH<sub>4</sub> (0,03 Mol) in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther versetzt. Nach beendigtem Eintragen wurde noch 10 Minuten weitergerührt, auf Eis und Schwefelsäure ausgegossen und die Ölschicht mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit 2-n. Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorealcium getrocknet. Der Äther wurde sodann abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. 24 g farbloses Öl gingen bei 107–111°/0,03 mm über und kristallisierten beim Abkühlen auf 0°. Mehrmals aus Petroläther umkristallisiert schmolzen die farblosen Nadelchen von Octachlor-sek.-butanol bei 44–45°.

|                                                |              |        |           |
|------------------------------------------------|--------------|--------|-----------|
| C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> OCl <sub>8</sub> | Ber. C 13,73 | H 0,58 | Cl 81,12% |
|                                                | Gef. „ 13,75 | „ 0,59 | „ 81,23%  |

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gubser durchgeführt.

### Zusammenfassung.

1. Die energische Chlorierung von aliphatischen Ketonen, die neben der Carbonylgruppe aliphatische Reste von mehr als 2 C-Atomen enthalten, führt unter Abspaltung chlorierter Kohlenwasserstoffe zu den stabilen Endprodukten Octachlormethyläthylketon oder Decachlordiäthylketon.

2. Methylketone, wie Aceton und Methyläthylketon, kondensieren beim energischen Chlorieren teilweise zu linearen  $\gamma$ -Diketonen.

3. Perchlorketone, wie Hexachloraceton und Perchlor-methyläthylketon, lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid ohne Chlorabspaltung zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduzieren.

Wissenschaftl. Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel,  
Farbendepartement.

## 161. Der Salzeffekt bei der Strömungsdoppelbrechung von Natrium-thymonucleinat

von H. Schwander und R. Signer.

(23. V. 51.)

Kürzlich wurden Messungen der Strömungsdoppelbrechung von Natrium-thymonucleinat in Lösungsmitteln verschiedener Viskosität mitgeteilt und aus den Messungen auf Starrheit der Thymonucleinat-Molekeln geschlossen<sup>1)</sup>. Eine weitere Möglichkeit, die Frage der Starrheit abzuklären, scheint sich aus der Tatsache zu ergeben, dass Thymonucleinat zu den Polyelektrolyten gehört.

<sup>1)</sup> H. Schwander & R. Cerf, *Helv.* **34**, 436 (1951).