

Art. Z.
Einger.

Frankfurt a. Main

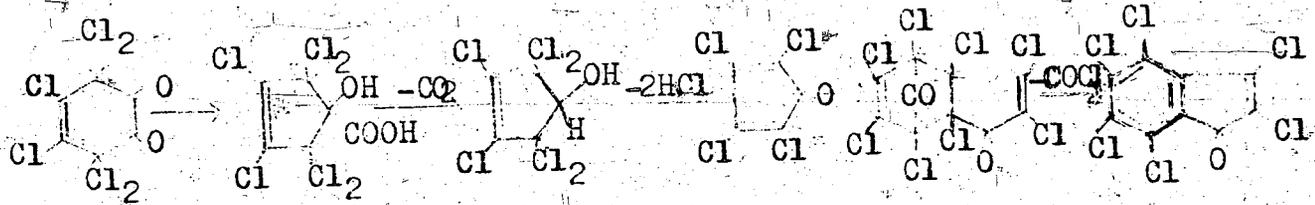
Dr. W/F. 1386

B.A.G. Target
3414 30/4.17

Krefeld-Uerdingen, den 27. Juli 1944

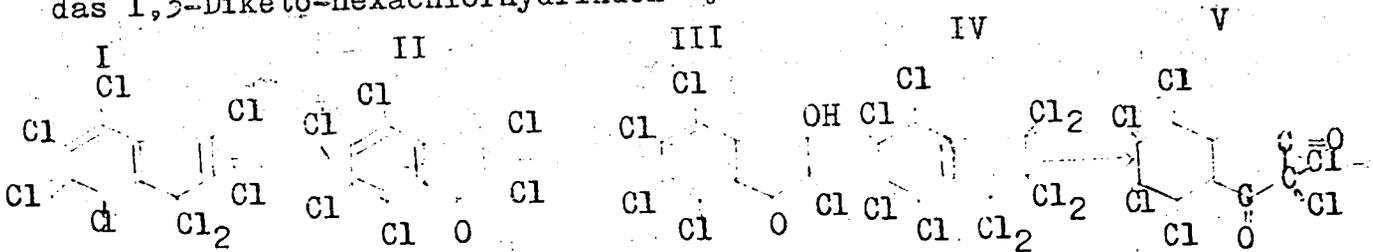
Verfahren zur Herstellung von Polychlorketonen der Indenreihe.

Perchlorindenone und Perchlorindanone wurden bisher aus Hexachlor-o-diketocyclohexen über zahlreiche aus der nachfolgenden Formelreihe ersichtlichen Zwischenstufen hergestellt:



Es wurde nun gefunden, dass man Polychlorketone der Indenreihe in technischer einfacher Weise erhält, wenn man das durch spaltende Chlorierung von Naphthalin leicht zugängliche Dekachlorhydrinden oder das daraus nach Patent ... (Patentanmeldung I.) erhältliche Octachlorinden mit nicht wässrigen Mineralsäuren behandelt.

Auf diese Weise erhält man z.B. aus Octachlorinden^I mit guter Ausbeute das Hexachlorindenon^{II} oder durch weitere Hydrolyse das Pentachloroxyindenon^{III}. In entsprechender Weise liefert Dekachlorhydrinden^{IV} z.B. das 1,3-Diketo-hexachlorhydrinden^V.



Unter den zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens geeigneten Mineralsäuren sind namentlich starke nichtwässrige Säuren dieser Art, wie Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure und Mischungen von Salpetersäure mit Chlorsulfonsäure zu nennen.

Beispiel 1. 150 Gewichtsteile fein gepulvertes Octachlorinden werden in 2000 Gewichtsteilen rauchende Schwefelsäure von 20% SO_2 -Gehalt eingerührt. Dann wird die Mischung auf 80° erwärmt. Es bildet sich zunächst eine klare fuchsinrote Lösung, welche in der Wärme allmählich zu einem grünstichigen Gelb umschlägt. In dicker Schicht ist die Lösungsfarbe olivgrün. Man rührt 10 Minuten bei 80° nach und saugt dann ab, wobei unangegriffenes Ausgangsprodukt zurückbleibt (5 Gewichtsteile). Die olivgrüne Lösung wird auf Eis gerührt und der neilgelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 112 Gewichtsteile = 90 % d.Th. berechnet auf verbrauchtes Octachlorinden. Das erhaltene Hexachlorindenon schmilzt als Rohprodukt bei $140-144^\circ$. Es kann durch Destillation bei $205-210^\circ$ unter 2 mm Druck gereinigt werden und kristallisiert aus Cyclohexan in goldgelben glänzenden Prismen (Fp. 149°). Das so dargestellte Hexachlorindenon ist identisch mit dem von Zincke u. Gunther (A. 272, 253) beschriebenen Hexachlorindenon.

Beispiel 2. 200 Gewichtsteile Octachlorinden werden mit 2000 Gewichtsteilen 65%igem Oleum verrührt. Nach mehreren Stunden ist bei Raumtemperatur eine tiefrote Lösung entstanden. Man verdünnt nun mit 2000 Gewichtsteilen Schwefelsäure und erwärmt, bis der Farbumschlag nach gelbgrün erfolgt. Beim Aufarbeiten, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man goldgelbes Hexachlorindenon. Erwärmt man nach Verdünnung mit Schwefelsäure auf $130-150^\circ$ so erfolgt weitergehende Verseifung. Beim Eingießen in Wasser fallen lachsfarbene Flocken aus. Ausbeute etwa 160 Gewichtsteile, Rohschmelzpunkt $165-170^\circ$. Das Produkt ist im Gegensatz zum Hexachlorindenon in warmem Äthanol oder Methanol leicht löslich und gibt ein rotbraunes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz. Auch nach allen übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es identisch mit dem bekannten Perchlor-Cay-keto-Inden (A. 272, 257).

Beispiel 3. 46 Gewichtsteile Dekachlorhydrinden werden mit 300 Gewichtsteilen 20%igem Oleum erwärmt. Bei $150-160^\circ$ geht das vorher geschmolzene Dekachlorhydrinden sehr rasch in Lösung. Beim Abkühlen kristallisieren schwach gelbliche glänzende flache Nadeln aus. Man saugt den Kristallbrei ab und wäscht zuerst mit konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser. Ausbeute 20 Gewichtsteile 1,3-Diketo-hexachlorhydrinden (Fp. $160-161^\circ$). Durch Umkristallisieren aus Eisessig wird der Schmelzpunkt nicht mehr erhöht. Beim Eingießen in Wasser werden weitere 7 Gewichtsteile des Verseifungsproduktes abgeschieden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polychlorketonen der Indenreihe, dadurch gekennzeichnet, dass man Octachlorinden oder Dekachlorhydrinden mit nichtwässrigen Mineralsäuren behandelt.