

# Über die Einwirkung von Aluminium- chlorid auf Benzotrichlorid

Von der  
T e c h n i s c h e n H o c h s c h u l e  
d e r F r e i e n S t a d t D a n z i g

zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n .

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Eugen Johann Wertyporoch**  
aus Laszki Korol (Ostgalizien)

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Wohl

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 17. Dezember 1929

1 9 3 0

---

---

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10



Herrn Prof. Dr. Klemm  
erbetenst ich mich um  
Danzig 1/8 33 Ewertporoch

# Über die Einwirkung von Aluminium- chlorid auf Benzotrichlorid

Von der  
Technischen Hochschule  
der Freien Stadt Danzig

zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

## D i s s e r t a t i o n .

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Eugen Johann Wertyporoch**  
aus Laszki Korol (Ostgalizien)

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. E.h. A. Wohl

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 17. Dezember 1929

1 9 3 0

---

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10

II 38676



Sonderdruck aus „Liebigs Annalen“ Band 481, Heft 1

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

B-ka GPG

D/G-868/57

## Meiner lieben Mutter

Es lag ich in dem Krankenzimmer  
Dank für die Anwesenheit der verschieden  
Arzt und für die mannigfaltige Behandlung  
bei der Ausführung derselben zum Aus-  
druck zu bringen.



Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Wohl, meinen ergebensten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die mannigfaltige Förderung bei der Ausführung derselben zum Ausdruck zu bringen.

Die Wirkung des Aluminiumchlorids auf die in der Seitenkette chlorierten Toluole wurde bisher nur beim *Benzylchlorid* näher untersucht und beschrieben.

Benzylchlorid liefert bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, oder auch ohne Verdünnung, einen festen spröden Körper, der sich in keinem Lösungsmittel auflöst.<sup>1)</sup>

Ähnlich verhält sich auch *Benzalchlorid*, das sich weitgehend zu harzigen Stoffen kondensiert. Besser läßt sich der Vorgang in den Zwischenstufen festhalten bei der Anwendung von *Benzotrichlorid*. Die Untersuchung dieser Frage ist in der vorliegenden Arbeit durchgeführt.<sup>2)</sup>

Wenn man wie bei Benzylchlorid arbeitet, werden auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzotrichlorid poröse, dunkle und spröde Massen, die in keinem organischen Lösungsmittel löslich sind, erhalten. Die Reaktion vollzieht sich so, daß Aluminiumchlorid mit rotbrauner Farbe sich in Benzotrichlorid auflöst und bei etwa 40° die HCl-Entwicklung einsetzt. Die Masse schäumt hierbei stark auf und verdunkelt ihre Farbe.

Die Fassung der Zwischenprodukte wird erzielt durch Anwendung von Benzotrichlorid in großem Überschuß, wobei auf 1 Mol Benzotrichlorid etwa  $\frac{1}{10}$  Mol Aluminiumchlorid verwendet und die optimale Temperatur zwischen 50—60° eingehalten wird.

---

<sup>1)</sup> Friedel u. Crafts, Bl. (2), 43, 53 (1885) u. a.; B. 26, 1706 (1893); B. 27, 3237 (1894).

<sup>2)</sup> Auch bei Benzalchlorid entstehen bei geeigneter Versuchsführung Zwischenprodukte. Beim Benzylchlorid lassen sie sich nur fassen, wenn der Vorgang z. B. durch Zusatz von Nitrobenzol abgetönt wird. Beide Reaktionen werden zurzeit näher untersucht.

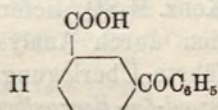
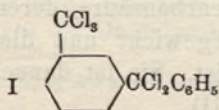


Es sind nun drei Möglichkeiten des Eingriffs eines Benzotrichloridmoleküls in ein anderes vorhanden. Der Eingriff in die ortho-Stellung könnte durch weitere Folge-reaktion zu dem 9,9',10,10'-Tetrachlor-dihydroanthracen führen. Meta- und para-Eingriff müßte primär zu Chlorverbindungen der entsprechenden Benzoylbenzoesäuren führen; der weitere Verlauf der Reaktion war zunächst nicht zu übersehen. Nach den allgemeinen Substitutionsregeln ist wegen des der Nitrogruppe oder Carboxylgruppe entsprechenden Charakters der Gruppe- $\text{CCl}_3$  (negativ gesättigtes Schlüsselatom am Kern, das nicht überträgt) anzunehmen, daß der Angriff an einer nicht substituierten Doppelbindung des Kerns erfolgt, und so vor allem in die meta-Stellung führt.

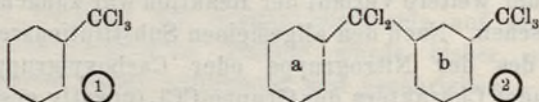
Bei der Reaktion entweicht  $\frac{2}{3}$ —1 Mol HCl. Aus der Menge des freiwerdenden HCl-Gases auf den Verlauf der Reaktion zu schließen, ist nicht möglich, weil bei der weiteren Verarbeitung des Reaktionsproduktes auch nach Entfernung des  $\text{AlCl}_3$  sich noch HCl ständig weiter entwickelt. Die fraktionierte Destillation im Hochvakuum liefert drei flüchtige Produkte und ein hochpolymeres, wenig verkohltes Harz, das nach der Destillation zurückbleibt. Die flüchtigen Produkte bestehen aus:

1. Unverändertem Benzotrichlorid, etwa 34 Proc.
2. *m*-Trichlormethyl-diphenyldichlormethan, kurz *Pentachlorprodukt* genannt, vom Schmelzp. 59—61°, etwa 40 Proc.
3. (*m*-Trichlormethyl-dichlorbenzyl) *m*-diphenyl-dichlormethan, kurz *Heptachlorprodukt* genannt, etwa 10 Proc.

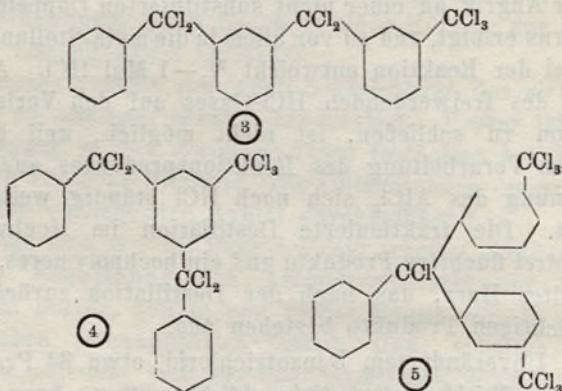
Die Konstitution des Pentachlorproduktes ergibt sich aus der Hydrolyse, entweder durch wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  und nachherigen Zusatz von Wasser, oder durch Wasser unter Druck und schließlich auch durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder konz.  $\text{HNO}_3$ , wobei in allen Fällen *m*-Benzoylbenzoesäure (II) entsteht, deren Identität durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Mischschmelzpunkt festgestellt wird:



Ein *Heptachlorprodukt* kann nur, wie auch durch besondere Versuche bestätigt wurde, aus dem Pentachlorprodukt und Benzotrichlorid entstehen, und zwar liegen folgende vier Möglichkeiten vor. Es kann ein Chloratom von 1 in a oder b von 2 eingreifen oder ein Chloratom der  $\text{Cl}_3$ - oder  $\text{Cl}_2$ -Gruppe von 2 in den Kern von 1.



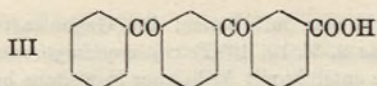
Dabei können also die folgenden drei Verbindungen entstehen:



⑤ müßte nach Verseifung zu einer Dicarbonsäure führen. Das ist durch die Zusammensetzung ihres Bariumsalzes ausgeschlossen; ④ könnte nach Verseifung zu einer Monocarbonsäure führen, aber dann müßte aus der Nitroverbindung beim Aboxydieren zweier Phenylkerne eine Mononitrotricarbonsäure entstehen, während eine Dicarbonsäure, nämlich *Nitro-isophtalsäure* (1,3,5) erhalten wird. Demnach bleibt nur die mit beiden Ergebnissen vereinbare Form ③ übrig.

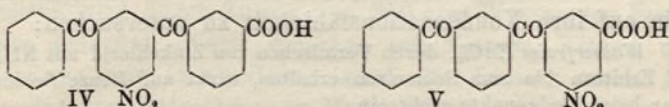
Das Heptaprodukt ist ein *m*-(*m*-Trichlormethyl-dichlorbenzyl)-diphenyl-dichlormethan.

Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert eine Monocarbonsäure, deren Konstitution durch Analyse, Molekulargewicht und die oben angeführte Überlegung klargelegt ist. Sie ist danach eine *m*-Benzoyl-(*m*-Benzoylbenzoesäure) (III).



Die erhaltene Säure läßt sich nicht abbauen. Das Kochen mit 83-proc.  $H_3PO_4$  bei  $170-190^{\circ}$ <sup>1)</sup> ist auf sie ohne Einwirkung. Kaliumpermanganat greift die Säure weder in neutraler noch in alkalischer Lösung an.

Bei Einwirkung von  $HNO_3$  auf das Heptachlorid entsteht eine Nitro-monocarbonsäure, die durch ihr Bariumsalz identifiziert wurde. Da die Verbindung sich auch weder durch 83-proc.  $H_3PO_4$  noch durch  $KMnO_4$  abbauen läßt, wurde sie, um die Lage der Nitrogruppe festzustellen, in Eisessig mit Chromsäure oxydiert, wobei 5-Nitro-1,3-Benzol-dicarbonsäure erhalten wurde. Die Nitromonocarbonsäure kann also die Formel haben:



Wasser ist auf das Heptachlorprodukt sogar bei Erwärmen im Bombenrohr auf  $200^{\circ}$  ohne Einwirkung.

Wie es nach der Zusammensetzung des Heptachlorproduktes aus dem Pentachlorprodukt und Benzotrichlorid zu erwarten war, ergab sich, daß, wenn man reines Pentachlorprodukt der weiteren Wirkung des Aluminiumchlorids unterwarf, andere Kondensationsprodukte entstehen, und das Heptachlorprodukt nur erhalten wird, wenn Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Pentachlorprodukt und Benzotrichlorid einwirkt.

Bei jeder Umsetzung des Benzotrichlorids mit Aluminiumchlorid bleibt als Destillationsrückstand ein dunkles, klebriges Harz. Es hat die Zusammensetzung  $C_{17}H_{10}Cl_4$ . Durch starke  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  wird es z. T. in chlorhaltige Produkte zerlegt, die nicht weiter untersucht wurden.

### Umsetzungen mit Benzol.

Es wurde dann auch die Umsetzung der erhaltenen Halogenverbindungen mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Benzol untersucht.

<sup>1)</sup> K. v. Auwers u. W. Mauss, B. 61, 1495 (1928).

Aus Benzotrichlorid war mit Benzol bei Gegenwart von  $\text{HgCl}_2$  und metallischem Al das 9, 9', 10, 10'-Tetraphenyldihydroanthracen erhalten worden. Dasselbe entsteht mit  $\text{AlCl}_3$  aber in weitaus besserer Ausbeute. Ein Tetraphenyldihydroanthracen kann unter diesen Bedingungen nur als Ergebnis einer ortho-Kondensation des Benzotrichlorids entstehen, denn weitere Versuche zeigen, daß eine Einwirkung von Aluminiumchlorid auf mehrfach phenylierte Chlormethane, also Diphenyldichlormethan und Triphenylchlormethan, auch bei Temperaturen von  $150^\circ$  nicht eintritt, diese also aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  nicht primär gebildet worden sind. Andererseits war es nicht gelungen, ein Tetrachlor-dihydroanthracen unter den Kondensationsprodukten bei Abwesenheit von Benzol zu fassen, so daß man annehmen muß, daß dieses Produkt einer Orthokondensation besonders leicht weiter verharzt, wenn es nicht durch Phenylieren zuvor stabilisiert wird.

Mit dem Pentachlorprodukt wurde ein chlorhaltiger Körper von der Formel  $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Cl}_2$  erhalten, der nicht weiter untersucht wurde. Das Heptachlorprodukt lieferte harzartige, weitgehend verkohlte Produkte.

Zuletzt wurde versucht, die Chloride der anderen Metalle auf ihre Kondensationsfähigkeit zu untersuchen:

*Wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$* , durch Vermischen von Zinkchlorid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Erhitzen bis zum Schmelzen erhalten, wirkt auf Benzotrichlorid sogar beim Siedepunkte nicht ein.

*Wasserfreies Berylliumchlorid  $\text{BeCl}_2$*  zeigt bei  $140^\circ$  eine schwache Wirkung.

Von den dreiwertigen Metallen reagiert wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  ganz heftig auf Benzotrichlorid. Die erhaltenen Produkte sind z. T. mannigfaltiger, als die bei der  $\text{AlCl}_3$ -Kondensation erhaltenen und werden in einer anderen Arbeit näher untersucht und beschrieben.

Von den Chloriden vierwertiger Metalle wurden wasserfreies Zinn-tetrachlorid und  $\text{SiCl}_4$  untersucht; diese wirken sogar beim Siedepunkte des Benzotrichlorids nicht ein.

Sehr verdünnte Lösungen von Aluminiumchlorid in Benzotrichlorid zeigten bereits starke Leitfähigkeit. Das gab Veranlassung auch für andere Systeme aus Halogenverbindungen und Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid mit oder ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffen die Leitfähigkeit zu prüfen. Über die so erhaltenen Ergebnisse und die daraus für den Verlauf der Vorgänge zu ziehenden Schlüsse wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

### Versuche.

490 g ( $2\frac{1}{2}$  Mol) Benzotrichlorid werden mit 50 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) gepulvertem Aluminiumchlorid allmählich versetzt. Der Kolben

steht in einem Wasserbad von 50—60° und die Flüssigkeit wird durch Rühren in lebhafter Bewegung erhalten. Das zugesetzte Aluminiumchlorid färbt sich zuerst rotbraun und löst sich schnell mit brauner Farbe im Benzotrìchlorid auf. Oberhalb 40° setzt die Salzsäuregasentwicklung ein, welche bei 50—60° sehr stürmisch wird. Man rührt vier Stunden, wobei 22—25 g Salzsäuregas (6—8 Proc.) entweichen.<sup>1)</sup>

Das abgekühlte Reaktionsprodukt wird mit 150 ccm Eisessig versetzt, wobei die braune zähe Masse in eine milchige, trübe Emulsion übergeht. Diese Emulgierung wird durch Zusatz von 15—20 ccm verdünnter Salzsäure beschleunigt. Man setzt nach Abkühlung der Flüssigkeit 200 ccm Petroläther zu, um die harzige Masse aufzulösen. Die klare hellgelbe Lösung des Harzes in dem Petroläther-Eisessiggemisch wird durch Zusatz von 350 ccm Wasser von Essigsäure getrennt. Nach Waschen mit Wasser, Klären und Trocknen mit Chlorcalcium wird die Lösung nach Abdampfen vom Petroläther im Hochvakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Es werden folgende Fraktionen bei 0,04—0,05 mm Druck erhalten:

Vorlauf bis 50° (Bad bis 100°) Benzotrìchlorid . . .	145 g.
A. Siedepunkt 140—200° (Bad bis 240°) . . .	145 g.
B. „ 220—240° (Sandbad über 360°) . . .	32 g.
C. Im Kolben bleibt verkohltes, sprödes Harz . . .	130 g.

In einer Tabelle sind die Ausbeuten an Penta- und Heptachlorprodukt und Harz zusammengestellt, die bei anderen Mengen an Aluminiumchlorid, als im Hauptversuch angewendet, pro Mol Benzotrìchlorid entstehen. Die in Proc. angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Benzotrìchlorid.

Durch zwei- bis dreimaliges Fraktionieren im Hochvakuum, lassen sich die beiden Fraktionen A und B gut voneinander trennen, und man kann auf diese Weise einheitliche Siedepunkte erzielen.

<sup>1)</sup> Ein Gegenversuch, der 17 Stunden dauerte (bis zur Gewichtskonstanz) lieferte eine ganz verkohlte, harte blasige Masse, die sich in keinem organischen Lösungsmittel auflöste.

196 g Benzotrichlorid (1 Mol) bei 60°, 4 Stunden Dauer.

	AlCl <sub>3</sub>	Benzotrichlorid		Penta-Heptachlorprodukt		Harz	HCl	Verluste
		zurückgew.	umgesetzt	A	B			
	g	g	g	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
I	1	154	42	48	16	6	12	18
II	20	58	138	42	9	39	6	4
III	40	14	182	42	5	30	14,5	8,5.

### Fraktion A.

m-Trichlormethyl-diphenyl-dichlormethan(I) kurz: Pentachlorprodukt genannt, bildet ein helles, durchsichtiges Öl, das etwa die Viscosität des Paraffinöls besitzt. Das Öl ( $D_{20} = 1,447$ ) erstarrte nach viermonatlicher Aufbewahrung zu durchsichtigen langen Krystallen. Durch Impfen mit fertigen Krystallen kann man das Öl sofort zur Krystallisation bringen.

Die Krystalle beginnen zu schmelzen bei 45°; Schmelzp. 59—61° unkorrt. Der Siedepunkt liegt bei 0,07 mm Druck bei 150—152°; bei 0,02 mm bei 147—149°; bei 0,005 mm bei 123—125°. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe siedet das Öl unter teilweiser Zersetzung bei 220 bis 222° C und färbt sich dabei grünlich oder rotviolett.

0,2037 g Subst.: 0,3504 g CO<sub>2</sub>, 0,0472 g H<sub>2</sub>O. — 0,2050 g Subst.: 0,4104 g AgCl (nach der Kalkmethode). — 1,077 g Subst.: in 15 Benzol 1,030°.

C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	Ber.	C 47,40	H 2,56	Cl 50,03	Molgew. 344
	Gef.	„ 47,10	„ 2,59	„ 49,52	„ 348.

### Umsetzungen des Pentachlorproduktes.

10,3 g ( $\frac{1}{30}$  Mol) Pentachlorprodukt werden mit 1 g FeCl<sub>3</sub> versetzt und mit der Sparflamme erhitzt, bis eine klare braune Lösung entsteht. Man setzt allmählich 2,5 ccm Wasser (je  $\frac{1}{2}$  ccm) hinzu. Es tritt eine heftige Reaktion unter lebhafter Salzsäureentwicklung ein. Durch kurzes Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade wird die Reaktion, die zur Säure II führt, vollendet.

Die trockene Masse (Ausbeute 97 Proc. der Theorie) wird mit 50-proc. Essigsäure ausgekocht, filtriert und abgekühlt, wobei gelbliche Krystalle ausfallen, Rohausbeute

6,6 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren nach dem Kochen mit Tierkohle werden die Krystalle weiß. Schmelzpt. 156—158° (unkorr.). Ausbeute 4,5 g.

Aus der Mutterlauge wird eine kleine Menge eines Stoffes vom Siedep. 149—150° uncorr. gewonnen (0,2 g), der nicht weiter untersucht wurde.

0,1328, 0,1378 g Subst.: 0,3630, 0,3768 g CO<sub>2</sub>, 0,0481, 0,0491 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 74,30	H 4,46
	Gef. „ 74,55, 74,57	„ 4,05, 4,00.

5 g Pentachlorprodukt werden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, mit oder beim Erwärmen auch ohne Zusatz von 10 ccm 20-proc. rauchender Schwefelsäure tritt vollständige Auflösung des Öls ein. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird das Reaktionsprodukt auf dem siedenden Wasserbad 1/2 Stunde erhitzt. Nach Abkühlung wird in Eiswasser gegossen; es fällt ein weißer, voluminöser Körper aus. Ausbeute 1,5 g = 70 Proc. der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus 50-proc. Essigsäure nach dem Kochen mit Tierkohle zeigt er den Schmelzpt. 147—148° uncorr. Da der Körper einen anderen Schmelzpunkt zeigt als die *m-Benzoylbenzoesäure*, wurde eine Verbrennung gemacht.

0,2034, 0,1892 g Subst.: 0,5560, 0,5148 g CO<sub>2</sub>, 0,0810, 0,0745 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 74,30	H 4,46
	Gef. „ 74,55, 74,12	„ 4,46, 4,41.

Die Verschiedenheit des Schmelzpunktes der erhaltenen Säure (147—148°) von dem der *m-Benzoylbenzoesäure* (158—159°) kann durch ganz geringe Verunreinigungen (Isophthalsäure?), die auf keine Weise sich entfernen lassen, erklärt werden. Der Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen im Verhältnis 1:1 zeigt keine Depression. Schmelzpt. 153 bis 154°.

Wird das Pentachlorprodukt 8 Stunden auf 200° mit Wasser im Bombenrohr erhitzt, so entsteht dasselbe Produkt wie durch Zersetzung des Pentachlorproduktes mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ebenso bei der Einwirkung von Salpetersäure.

### 9,9',10,10'-Tetraphenyldihydroanthracen.

In einem 250 ccm-Kolben mit Rückflußkühler werden zu 19,5 g (1/10 Mol) Benzotrichlorid, das in 48 g (3/10 Mol) Benzol gelöst, allmählich 21 g Aluminiumchlorid<sup>1)</sup> (0,15 Mol) zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser ver-

<sup>1)</sup> Inanendra Naht Ray [Soc. 117, 1435 (1920); C. 1921, I 369] hat anstatt AlCl<sub>3</sub> ein Gemisch von HgCl<sub>2</sub> + Al verwendet.

setzt und durch ein nasses Faltenfilter filtriert. Auf dem Filter erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer gelblichen Masse. Rohausbeute 22,2 g. Es wird in Ligroin mit Tierkohle gekocht und nach zweimaliger Krystallisation rein erhalten. Schmelzp. 157—158°. Ausbeute 15 g. Diese Methode liefert, im Gegensatz zur unten erwähnten Methode, in besserer Ausbeute ein sehr reines Produkt.

5 ccm Benzotrìchlorid werden im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stunde zu 15 ccm Benzol, in dem sich 1 g Aluminium und 20 g Quecksilberchlorid befindet, zugesetzt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, beträgt sein Schmelzp. 159°. Mischschmelzpunkt beider Substanzen im Verhältnis 1 : 1 ist Schmelzp. 158°.

B. Verarbeitung der Fraktion, die zwischen 220 bis 240° siedet.

*m-Trìchlormethyl-dìchlorbenzyl-m-diphenyldìchlormethan*;  
kurz Heptachlorprodukt genannt.

Das Rohprodukt, das zwischen 220—240° siedet, wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 0,2 mm Druck wurden aus 64 g Rohprodukt folgende Fraktionen erhalten:

a) Pentachlorprodukt (A) . . . .	Siedep. 152°	17,8 g	33 Proc.
b) Höheres Kondensationsprodukt (B) „	249°	35,8 g	47 „
c) Unlösliches Harz und HCl . . „	—	10,0 g	20 „

Nach dreimaliger fraktionierter Destillation im Hochvakuum (0,15—0,2 mm Druck) erhält man ein analysenreines Produkt von annähernd konstantem Siedepunkt. Es sieht weingelb aus, ist durchsichtig und sehr zähe; erst nach Erhitzen auf 100° zeigt es die Viscosität des Glykols. Nach einiger Zeit wird das klare Produkt von oben her trübe, wahrscheinlich scheiden sich sehr kleine Krystalle aus.  $D_{21} = 1,472$ . Der Siedepunkt liegt bei 249° bei 0,2 mm Druck.

0,1328 g Subst. : 0,2577 g AgCl. — 0,1919 g Subst. : 0,3463 g CO<sub>2</sub>,  
0,0489 g H<sub>2</sub>O. — 1,1584, 1,8698 g Subst. in 15,4 Benzol 0,815°, 1,280°.

C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>7</sub>	Ber. C 49,10	H 2,55	Cl 48,36	Molgew. 513
	Gef. „ 49,20	„ 2,85	„ 48,00	„ 473, 474.

*Umsetzungen des Heptachlorproduktes.*

5,1 g Substanz werden mit 10 ccm konz. und 10 ccm rauchender Salpetersäure vermischt, wobei beim Schütteln



eine heftige Reaktion eintritt. Das schwere Öl geht allmählich in Lösung. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird alles auf dem siedenden Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, dann in überschüssiges kaltes Wasser gegossen. Die Rohausbeute beträgt 3,7 g. Die gewonnene Säure wird über das Bariumsalz gereinigt. Schmelzpt. 178—179°, unkor.

Aus trockenem Bariumsalz wird mit verdünnter Salzsäure die freie Säure ausgefällt und in der Lösung das Barium bestimmt.

0,4466 g Ba-Salz: 0,1231 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Ba Ber. Ba 15,52 Gef. Ba 16,2.

Freie Säure:

0,1334 g Subst.: 0,3301 g CO<sub>2</sub>, 0,0443 g H<sub>2</sub>O. — 0,1110 g Subst.: 3,5 ccm N<sub>2</sub> (24°, 759 mm).

C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub>	Ber.	C 67,18	H 3,50	N 3,73
	Gef.	„ 67,48	„ 3,71	„ 3,62.

*Abbau der Nitro-monocarbonsäure (IV. oder V)  
durch Oxydation.*

2 g Nitro-monocarbonsäure werden in 50 ccm Eisessig aufgelöst und bei 110° im Laufe von 4 Stunden 20 g Chromsäureanhydrid zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit überschüssiger Soda alkalisch gemacht, abfiltriert, und das ausgefallene Chromhydroxyd wiederholt ausgekocht. Aus den Filtraten fällt nach Ansäuern ein weißer, flockiger Körper aus. Ausbeute 0,9 g. Zur Reinigung wird der Körper in verdünnter Lauge gelöst und mit HCl ausgefällt, schließlich aus Eisessig umkrystallisiert.

0,0936 g Subst.: 0,1580 g CO<sub>2</sub>, 0,0232 g H<sub>2</sub>O. — 0,0450 g Subst.: 2,4 ccm N<sub>2</sub> (22°, 766 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>6</sub>	Ber.	C 45,50	H 2,37	N 6,64
	Gef.	„ 46,04	„ 2,84	N 6,21.

*Hydrolyse des Hepta-chlor-produkts.*

5 g Substanz wird mit 10 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Erst nach Zusatz von 10 ccm 20-proc. rauchender Schwefelsäure färbt sich die Mischung rotbraun und das Öl löst sich auf. Das

Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Er ist schwefelfrei, und die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen 3 g.

Die Substanz ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, läßt sich aber durch viel Petroläther ausfällen; schon schwerer ist sie löslich in 50-proc. siedender Essigsäure. Ausbeute an reiner Substanz 1,8 g. Der Schmelzpunkt, der in Aceton aufgelösten und mit Ligroin gefällten Säure liegt bei 195° (unkorr.).

0,1288 g Subst.: 0,3609 g CO<sub>2</sub>, 0,0580 g H<sub>2</sub>O. — 5,5 g Subst. in 65,4 g Campher  $\Delta = 10,5^\circ$ .

C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,34	H 4,27	Molgew. 330
	Gef. „ 76,42	„ 5,04	„ 340.

Bariumsalz: 0,3359 g Subst.: 0,1003 g BaSO<sub>4</sub>.

(C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Ber. Ba 17,20	Gef. Ba 17,57.
---	---------------	----------------

*Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Pentachlorprodukt.*

Es wurden Versuche bei 50°, 80° und 100° ausgeführt.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

17,8 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Pentachlorprodukt + 1 g AlCl<sub>3</sub>, 4 Stunden Dauer.

Temp.	HCl g	Pentachlorprodukt		Höheres Kondensations- produkt	Unlös. Harz	Verluste <sup>1)</sup>
		unver- ändert	um- gesetzt			
50°	0,05	14,5	3,3	0,8	0,7	1,8
80	0,3	8,7	9,1	1,9	3,4	3,8
100	0,8	6,7	11,1	3,1	5,7	2,3

Umsetzung des Pentachlorproduktes mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es wurden drei Versuche angestellt: bei 50°, 70—80° und 100°; die Dauer betrug 4 Stunden. Die beste Ausbeute an Heptachlorprodukt liefert der Versuch bei 70 bis 80°.

<sup>1)</sup> Darunter viel HCl, die bei Hochvakuumdestillation sich entwickelt und in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage sich kondensiert.

Bei der fraktionierten Destillation werden folgende Fraktionen bei 0,6 mm Druck erhalten:

1. Siedep. 60—70° (Bad bis 110°) 5,1 g Benzotrichlorid
2. „ 140° ( „ „ 180°) 8,7 g Pentachlorprodukt
3. „ 200° ( „ „ 330°) 7,3 g Heptachlorprodukt.

Im Kolben bleiben 3,8 g unlösliches, verkohltes Harz zurück. Es entwickelt sich 1,0 g HCl; die Verluste (darunter viel HCl) betragen 1,7 g.

Die nochmalige fraktionierte Destillation liefert bei 0,18 mm Druck ein bei 237—238° (Bad 270—280°) siedendes Heptachlorprodukt.

*Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Pentachlorprodukt in Benzollösung.*

10,8 g festes Pentachlorprodukt werden in 30 ccm Benzol aufgelöst und mit 5 g gepulvertem Aluminiumchlorid allmählich versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun, indem  $\text{AlCl}_3$  sich unter HCl-Entwicklung auflöst.

Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade wird das Reaktionsprodukt nach Abkühlen mit 30 ccm Eisessig versetzt und vom ausgefallenen Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 6 g. Der Niederschlag ist unlöslich in Aceton und Benzol. Die Eisessiglösung wird mit Petroläther geschüttelt, durch Zusatz von Wasser die Petrolätherschicht abgetrennt, wobei etwa 4 g unverändertes Pentachlorprodukt erhalten werden.

Der feste Körper ist chlorhaltig und die Analyse gibt folgende Werte:

0,1840 g Subst.: 0,4847 g  $\text{CO}_2$ , 0,0827 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,2379 g Subst.: 0,1305 g AgCl.

Gef. C 71,84 H 5,03 Cl 13,57.

Empirische Formel: etwa  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_3$ . Es liegt sichtlich keine einheitliche Verbindung vor.

*Das Harz.*

Das Harz, das als Rückstand nach der Hochvakuumdestillation jeden Produktes bleibt, sieht braun-schwarz und glänzend aus; es ist zuerst weich, nach einiger Zeit wird es hart, spröde und geruchlos. Gepulvert sieht es braun aus. Es schmilzt bei etwa 120° und riecht dabei schwach nach Benzotrichlorid. In Aceton ist es unlöslich, dagegen löslich in Benzol mit brauner Farbe und läßt sich daraus als braun-gelbe voluminöse Masse durch Alkoholzusatz ausfällen. Die Verbrennung liefert folgende Werte:

0,1966 g Subst.: 0,4101 g CO<sub>2</sub>, 0,0489 g H<sub>2</sub>O. — 0,2316 g Subst.:  
0,3688 g AgCl.

Gef. C 56,89    H 2,77    Cl 39,40.

Empirische Formel: C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>.

Ein Gemisch von rauchender und konz. Schwefelsäure (1:1) zersetzt das Harz in zwei chlorhaltige Produkte, die in Lauge unlöslich sind und keine Säurenatur zeigen. Rauchende Salpetersäure baut das Harz zu einer komplizierten stickstoff- und chlorhaltigen Säure ab.

Für Unterstützung der Arbeit durch Hergabe von Apparaten sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und für die Überlassung von Ausgangsmaterial der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, zu großem Dank verbunden.

---

## Lebenslauf.

Ich, Eugen Johann Wertyporoch, bin am 17. April 1898 als Sohn des verstorbenen Volksschulrektors I. Wertyporoch zu Laszki korol. in Ostgalizien geboren. In den Jahren 1905/6—1908/9 habe ich die Volksschule, in den Jahren 1909/10—1915/16 das Gymnasium besucht und rückte am 1. Mai 1916 als Einjährig-Freiwilliger zum österreichischen Militärdienst ein. Am 30. Oktober 1916 habe ich die Reifeprüfung bei dem k. k. akademischen Gymnasium in Lemberg abgelegt. Bis Ende Oktober 1918 diente ich als österreichischer Offizier, von Mitte November 1918 bis April 1920 nahm ich an den ukrainischen Freiheitskämpfen in Ostgalizien teil.

Im November 1922 begann ich mein Studium auf der Technischen Hochschule zu Danzig-Langfuhr und legte am 22. Juli 1926 mein Diplomexamen ab. Seit Oktober 1926 war ich als Privat-, dann vom April 1928 als planmäßiger Assistent bei Herrn Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. A. Wohl tätig und führte während dieser Zeit die vorliegende Arbeit aus.

Mündliche Doktorprüfung: 14. Dezember 1929.







BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38676

Politechniki Gdańskiej