

p-Toluolsulfonsäureester: *cis*- und *trans*-Verb. sind nicht krystallin zu erhalten. Zersetzung: Ungefähr 4 g Ester wurden mit einer Mischung von 20 ccm Methanol und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach gemessener Zeit wurde mit kaltem Wasser auf das 10-fache verdünnt und ausgeäthert, von der getrockneten Lösung wurden der Äther und die flüchtigen Bestandteile, zuletzt i. Vak., bei 60° abdestilliert. Der im Kolben zurückgebliebene unveränderte Ester wurde gewogen.

cis-Ester 4.125 g; nach 20 Min. noch 2.068 g = 50% zersetzt, nach 40 Min. 0.035 g = 99% zersetzt. *trans*-Ester 4.370 g; nach 30 Min. noch 3.781 g, nach 1 Stde. 2.470 g, nach 2 Stdn. 0.943 g, nach 3 Stdn. 0.068 g, entspr. 13.7, 43.5, 78.4, 98.5% Zersetzung.

34. Alfred Roedig: Über Polyhalogenverbindungen*), I. Mitteil.: Über den oxydierenden und äthoxylierenden Abbau des Perchlorhydrindens.

[Aus der Abteilung für allgemeine Chemie der Chem.-Technischen Reichsanstalt, Berlin.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1946.)

Durch oxydierenden und äthoxylierenden Abbau des Perchlorhydrindens wird dessen Konstitution erhärtet. Rauchende Salpetersäure oxydiert zur 2.3.4.5-Tetrachlor-6-dichloracetyl-benzoessäure. Zwischenstufen dieser Oxydation sind das Perchlor- α -keto- und das Perchlor- α,γ -diketo-hydrinden. Die in der α,β - und γ -Stellung gehäuftten Halogenatome des Perchlorhydrindens sind viel lockerer gebunden als die des aromatischen Kerns. Alkoholische Kalilauge bewirkt im Perchlor- α,β,γ -triäthoxy-hydrinden eine maximal dreifache Äthoxylierung des Fünfrings und gleichzeitig eine Aufspaltung desselben zu Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoessäure. Der Mechanismus dieser Ringspaltung wird ausgehend von dem als Zwischenstufe isolierten Perchlor- β -äthoxy-hydrinden besprochen.

Bei der erschöpfenden Chlorierung des Naphthalins in Gegenwart von Eisen und Jod hat W. I. Schwemberger¹⁾ eine unter Sprengung eines Benzolkerns und Abspaltung von Tetrachlorkohlenstoff entstandene Polyhalogenverbindung C_9Cl_{10} erhalten, die mit dem früher von Th. Zincke und K. H. Meyer²⁾ beschriebenen Produkt gleicher Zusammensetzung identisch war. Schon die letztgenannten Autoren hatten dieser Verbindung die Konstitution des Perchlorhydrindens (I) zuerteilt und zweifellos spricht hierfür auch die Möglichkeit, diesen Stoff vom Naphthalin her aufzubauen.

Da das Perchlorhydrinden durch das präparativ sehr gute Verfahren von Schwemberger zu den wenigen auch in größerem Maßstabe leicht zugänglichen Polyhalogenverbindungen gehört, war eine Möglichkeit gegeben, diesen Stoff eingehender zu untersuchen, wobei ein Vergleich hinsichtlich der Bindungsfestigkeit und Substituierbarkeit der Halogenatome mit rein aromatischen und rein aliphatischen Perchlorkohlenstoffverbindungen von Interesse erschien. Zu diesem Zweck wurde das Perchlorhydrinden der Einwirkung von

*) Für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeiten bin ich dem verstorbenen Abteilungsvorstand, Oberregierungsrat Dr. Ludwig Metz, zu großem Dank verpflichtet.

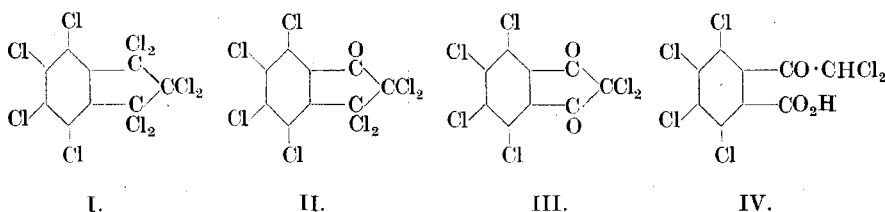
¹⁾ Chem. Journ. Ser. A., Journ. allg. Chem. 8 (70), 1353 [1938].

²⁾ A. 337, 12 [1909].

rauchender Salpetersäure und halogenabspaltenden Mitteln wie alkoholischer Kalilauge bzw. Natriumäthylat unterworfen.

I. Abbau des Perchlorhydrindens durch Oxydation.

Durch rauchende Salpetersäure hat M. Istrati³⁾ das Perchlorbenzol zum Perchlorchinon (Chloranil) oxydieren können. Von dem Perchlorhydrinden (I) war zu erwarten, daß die Oxydation leichter am Cyclopenten- als am Benzolring erfolgen und möglicherweise mit einer Sprengung des erstgenannten enden würde. Diese Vermutung bestätigte sich an den drei auf oxydativem Wege erhaltenen Abbauprodukten vollauf,



Die Oxydation beginnt mit einer Wegnahme von 2 Chloratomen in der α -Stellung des Hydrindenringsystems. Das so gebildete Perchlorhydrindon-(I) (II) tauscht in β -Stellung zur Carbonylgruppe zwei weitere Chloratome gegen Sauerstoff aus und geht so leicht in das Perchlor- α,γ -diketo-hydrinden (III) über. Dieses nimmt schließlich unter Aufspaltung des Fünfrings ein Mol. Wasser zur 2.3.4.5-Tetrachlor-6-dichloracetyl-benzoesäure (IV) auf. Eine Enthalo-genierung in der β -Stellung des Hydrindeinrings zu dem für sich schwerlich existenzfähigen Perchlortriketo-hydrinden war nicht nachweisbar. Ebenso wenig glückte es, die Oxydation der Tetrachlor-*o*-dichloracetyl-benzoesäure bis zur Tetrachlorphthalsäure weiter zu treiben.

Unter nicht ohne weiteres fixierbaren Versuchsbedingungen gelingt es zuweilen, das Perchlor- α -keto-hydrinden (II) als erste Stufe des oxydativen Abbaus abzufangen. Die Verbindung ist in Eisessig schwerer löslich als Perchlorhydrinden und Perchlor- α,γ -diketo-hydrinden und kann daher durch fraktionierte Krystallisation abgetrennt werden. Meistens erhält man jedoch unmittelbar das Tetrachlordiketo-hydrinden und die Tetrachlor-*o*-dichloracetyl-benzoesäure.

Es war nicht möglich für das eine oder andere Oxydationsprodukt reproduzierbare Bildungsbedingungen festzulegen, da die Oxydationsgeschwindigkeit starken Schwankungen unterlag. So wurde z. B. in drei Ansätzen nach 4-, 7- und 12-stdg. Erhitzen das Diketon für sich allein in guter Ausbeute gewonnen, während sich in einem anderen Fall die Carbonsäure schon nach 5 Stdn. quantitativ gebildet hatte. Gemische der Oxydationsprodukte, die seltener beobachtet werden, können durch Äther und Natriumhydrogencarbonat-Lösung unschwer getrennt werden. Von warmer Natronlauge wird auch das Diketon unter Zersetzung gelöst.

In der chemischen Literatur sind die vorstehend als Abbauprodukte des Perchlorhydrindens gekennzeichneten Verbindungen neben anderen ähnlich gebauten Verbindun-

³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 3, 184 [1890].

gen durch eine Arbeit von Th. Zincke und H. Günther⁴⁾ seit langem bekannt. Diese Autoren haben zu ihrer Darstellung grundsätzlich andere Wege eingeschlagen. Lediglich die von ihnen durchgeführte Spaltung des Perchlor- α,γ -diketo-hydrindens mit methylalkoholischer Lauge, die ebenfalls zu Tetrachlor-*o*-dichloracetyl-benzoesäure führt, bildet eine gewisse Parallele zu dem Oxydationsvorgang. Ein Vergleich der aus Perchlorhydrinden erhaltenen Produkte mit den von Zincke und Günther beschriebenen ergab einige kleine Abweichungen. So wurde der Schmelzpunkt des Perchlor- α -keto-hydrindens, obwohl mehrere Analysen gut auf die Formel C_9OCl_8 stimmten, von mir durchweg bei 106° statt bei 112—114° gefunden. Dagegen schmolz das in feinen gelben Nadeln erhältliche Perchlor- α,γ -diketo-hydrinden bei 159°, also um 4° höher als in der Literatur angegeben. Nur die Tetrachlor-*o*-dichloracetyl-benzoesäure stimmte im Schmelzpunkt (193.5°) genau mit dem beschriebenen Produkt überein. Nach den Angaben der Literatur ließ sie sich leicht zu der entsprechenden Tetrachlor-*o*-trichloracetyl-benzoesäure chlorieren. Zur weiteren Kennzeichnung des Diketons wurde dessen Umwandlung in die Tetrachlor-*o*-dichloracetyl-benzoesäure nach dem Verfahren von Zincke und Günther wiederholt. Die Säure zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus Perchlorhydrinden mit rauchender Salpetersäure direkt erhältliche Produkt, ergab jedoch im Misch-Schmelzpunkt eine starke Erniedrigung. In Benzol war sie etwas schwerer löslich als das aus Perchlorhydrinden gewonnene Präparat⁵⁾.

II) Abbau des Perchlorhydrindens durch Äthoxylierung.

Nach A. F. Holleman wird Perchlorbenzol von methylalkoholischer Lauge erst bei 180° und auch dann keineswegs vollständig in Pentachlorphenol und Pentachloranisol umgewandelt⁶⁾. Die Halogenatome sind also außerordentlich schwer ersetzbar. Perchlorhydrinden hingegen spaltet beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit alkoholischer Kalilauge leicht Chlor ab. Die quantitative Bestimmung desselben ergab, daß nicht, wie erwartet, 6 sondern 3 bis 4 Chloratome entfernt waren. Schon nach einer Stunde war die Reaktion gewöhnlich beendet, denn durch einen Überschuß von Alkali wurde die Chlorid-Abscheidung auch bei längerem Erhitzen nur ganz unwesentlich verstärkt. Die Aufarbeitung der Ansätze ergab in äquivalenten Mengenverhältnissen zwei Reaktionsprodukte, eine neutrale Verbindung und eine Carbonsäure. Die Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen beim Perchlorpropan⁷⁾ legten den Gedanken nahe, daß es sich bei dem Neutralstoff lediglich um den Äthylester der Säure handle. Der aus der Säure über ihr Chlorid dargestellte Äthylester war jedoch mit der neutralen Verbindung nicht identisch. Die Analysen dieses Esters und des entsprechenden Anilids ergaben als Bruttoformel der Säure $C_{11}H_6O_3Cl_6$, während der Neutralstoff als $C_{15}H_{15}O_3Cl_7$ erkannt wurde. Der Zuwachs der C-Zahl um 2 bzw. 6 gegenüber der des Perchlorhydrindens deutete auf den Eintritt von einer bzw. drei Äthoxygruppen hin. Die Verbindung $C_{15}H_{15}O_3Cl_7$ konnte keine Vorstufe der Carbonsäure sein, denn sie war selbst bei 12-stdg. Kochen mit alkoholischer Kalilauge völlig beständig. Ließ man aber alkoholische Kalilauge im Unterschuß auf Perchlorhydrinden einwirken, so gelang es, ein Zwischenprodukt des Abbaus zu isolieren. Diese zweite neutrale Ver-

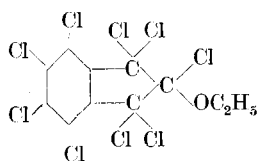
⁴⁾ A. 272, 243 [1893].

⁵⁾ Eine Aufklärung dieser Unstimmigkeiten ist z. Zt. nicht möglich, weil die betreffenden Präparate durch die Kriegsereignisse verloren gingen.

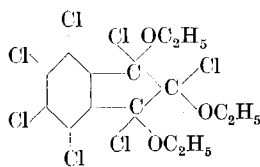
⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays Bas 39, 736 [1920].

⁷⁾ Noch unveröffentlichte Versuche.

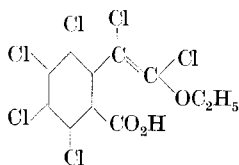
bindung hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_5OCl_9$. Sie konnte somit wie die Carbonsäure nur einfach äthoxyliert sein. Mit rauchender Salpetersäure lieferten beide Neutralkörper dasselbe Oxydationsprodukt $C_{11}H_5O_3Cl_5$ (VIII). Die Verbindung $C_{11}H_5OCl_9$ (V) hatte demnach insgesamt 4 Chloratome, die Verbindung $C_{15}H_{15}O_3Cl_7$ (VI) neben 2 Chloratomen noch 2 Äthoxygruppen gegen Sauerstoff ausgetauscht. Für die 3 Abbauprodukte des Perchlorhydrindens und das genannte Oxydationsprodukt können daraus die folgenden Konstitutionsformeln abgeleitet werden, bei denen zunächst noch die Stellung der Äthoxygruppen unbewiesen ist.



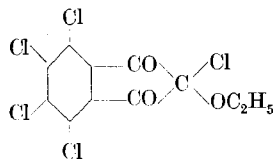
V.



VI.



VII.

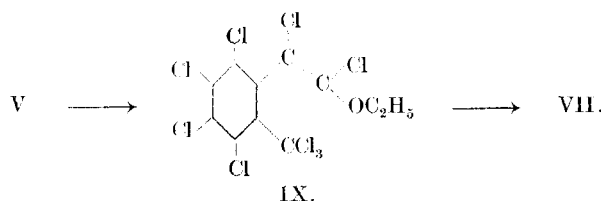


VIII.

Für das Perchlor- α,β,γ -triäthoxyhydrinden (VI) ergibt sich die regelmäßige Verteilung der OC_2H_5 -Gruppen zwanglos aus der Tatsache, daß die Verbindung von weiterer alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen wird, was bei einer Anhäufung der Äthoxygruppen auf die α,α,β - oder α,β,β -Stellung unverständlich bliebe. Für die übrigen Verbindungen ist eine andere als die angenommene Lage der Äthoxygruppen auf Grund von Überlegungen über den Reaktionsmechanismus unwahrscheinlich.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Perchlorhydrinden sind nämlich grundsätzlich zwei Vorgänge zu unterscheiden: Einmal die fortschreitende Äthoxylierung des nicht aromatischen Molekülteils, die im Perchlortriäthoxyhydrinden ihre stabile Endstufe erreicht, und zweitens davon unabhängig die Aufspaltung des Fünfrings zu der gleichfalls beständigen Carbonsäure VII. Eine Vorstufe beider Stoffe ist das Perchlor- β -äthoxyhydrinden (V). In Ansätzen, die mit einer zur vollständigen Verseifung unzureichenden Alkalimenge bereitet waren, wurde neben diesem Stoff sowohl die Carbonsäure VII als auch das Perchlortriäthoxyhydrinden (VI) in kleinen Mengen angetroffen. Nimmt man aber die Enthaloxygenierung mit Natriumäthylat vor, so wird nur die dreifache Äthoxylierung erreicht, während die Säurebildung ausbleibt. Das Perchloräthoxyhydrinden (V) wird demnach durch alkoholische Kalilauge nicht

nur weiter äthoxyliert, sondern gleichzeitig unabhängig davon auch aufgespalten. Der Gang dieser Ringspaltung läßt sich mit der Annahme einer Isomerisierung unter dem Einfluß von Alkali folgendermaßen erklären:



Die Umlagerung zu dem rasch verseifbaren und daher nicht isolierbaren Perchlor-1-methyl-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzol (IX) wird ebenso wie die weitere Äthoxylierung mit einer Wegnahme von Halogen aus der α -Stellung eingeleitet. Es ist nicht anzunehmen, daß die Dechlorierung an einem bereits äthoxylierten Ringglied einsetzen wird, solange noch andere zweifach halogensubstituierte Kohlenstoffatome vorhanden sind. Für die einfach äthoxylierten Abbauprodukte ist daher eine andere als die β -Stellung der OC_2H_5 -Gruppen äußerst unwahrscheinlich. Die Halogenabspaltung aus dem Perchlorhydrinden beginnt in der vom aromatischen Kern am weitesten entfernten β -Stellung und schreitet von dort zu den beiden kernständigen, unter sich gleichwertigen C-Atomen der α,γ -Stellung fort. Entsprechend dieser Deutung des Substitutions- und Ringspaltungsvorganges war eine zweifach äthoxylierte Zwischenstufe des Abbaus nicht nachzuweisen.

Beschreibung der Versuche.

Perchlorhydrinden (I): Als Ausgangsmaterial diente käufliches Hexachlornaphthalin (sog. Haftaxmasse) der Fa. v. Heyden, Radebeul-Dresden. Es wurde in einem Rundkolben mit 1% Eisenpulver und 0.1% Jod verschmolzen. Der mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr versehene Kolben befand sich in einem Luftbad, dessen Beheizung durch ein Kontaktthermometer zu regeln war. Das Ableitungsrohr war an eine in einer Kältemischung steckende Gasfalle angeschlossen. Dann wurde mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlor bei einer allmählichen Temperatursteigerung von 160° auf 180° solange eingeleitet, bis die Menge des in der Gasfalle sich ansammelnden Tetrachlorkohlenstoffs nicht mehr zunahm. Löste sich eine Probe in heißem Tetrachlorkohlenstoff leicht und vollständig, so war die Chlorierung beendet. Der gesamte Kolbeninhalt wurde dann mit Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von etwas Tierkohle ausgekocht, von etwaigen Resten schwer löslichen Oktachlornaphthalins abfiltriert und i. Vak. eingengt (Ausb. 70% d. Th.). Der Schmelzpunkt des noch gelblich gefärbten rohen Perchlorhydrindens steigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, Benzol oder Alkohol auf 135° an.

Perchlor- α,γ -diketo-hydrinden (III): 46.3 g Perchlorhydrinden ($\frac{1}{10}$ Mol) werden mit 50 cm rauchender Salpetersäure unter Rückfluß 5 Stdn. gekocht. Dann wird mit Wasser verdünnt, mit einem geringen Überschuß von Natriumhydrogencarbonat versetzt, schwach erwärmt und nach dem Abkühlen mit Äther aufgenommen. Hat sich Perchlor- α,γ -diketo-hydrinden gebildet, so bleibt dieses als in Äther ziemlich schwer lösliches, tief gelbes Krystallisat zurück. Die Krystalle werden erst mit Wasser, dann mit kaltem

Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Schmp. aus Eisessig 158.5—159°; Ausb. bei Abwesenheit der übrigen Oxydationsprodukte 29 g.

$C_9O_2Cl_6$ (352.7) Ber. C 30.61 H 0.00 Cl 60.31

Gef. C 31.06 H 0.27 Cl 59.86.

Perchlor- α -keto-hydrinden (II): Die Ätherlösung vom vorangehenden Ansatz wird über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Bleibt ein Rückstand, so kann dieser aus unverändertem Perchlorhydrinden, Perchlor- α -keto-hydrinden und geringen Mengen Perchlor- α - γ -diketo-hydrinden bestehen. Beim Auskochen mit Eisessig reichert sich das in diesem Lösungsmittel bedeutend schwerer lösliche Perchlor- α -keto-hydrinden stark an. Schmp. (2 mal aus Alkohol) 105—106°; Ausb. 2 g.

C_9OCl_6 (407.7) Ber. C 26.49 H 0.00 Cl 69.59

Gef. C 26.69, 26.71 H 0.11, 0.21 Cl 69.39, 69.39.

2.3.4.5-Tetrachlor-6-dichloracetyl-benzoesäure (IV): Die vom vorangehenden Versuch verbliebene Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die Ausscheidung in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird die Säure aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 191—192°; Ausb. 20.7 g bei Abwesenheit der übrigen Oxydationsprodukte. Zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates wird noch dreimal aus Benzol umkrystallisiert; Schmp. dann 193—193.5°.

$C_8H_2O_3Cl_6$ (370.7) Ber. C 29.13 H 0.55 Cl 57.38

Gef. C 29.38 H 0.66 Cl 57.03.

Perchlor- α - β - γ -triäthoxy-hydrinden (VI): 46.3 g Perchlorhydrinden ($1/10$ Mol) werden in 200 ccm absol. Alkohol gekocht und nach und nach mit einer Lösung von 14 g Natrium in 300 ccm Alkohol versetzt. Dann wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert den Alkohol größtenteils i. Vak. ab und nimmt den Rückstand mit Äther und Wasser auf. Beim Abdampfen des Äthers bleibt eine krystalline braune Masse, die nach wiederholter Reinigung aus Alkohol 27 g Perchlor-triäthoxyhydrinden liefert; Schmp. (2 mal aus Eisessig) 98—98.5°.

$C_{15}H_{15}O_3Cl_7$ (491.4) Ber. C 36.63 H 3.08 Cl 50.52

Gef. C 36.71 H 3.22 Cl 50.46.

Beim Ansäuern der wäßr.-alkal. Lösung und Ausäthern bleibt kein Rückstand.

Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoesäure (VII): 46.3 g Perchlorhydrinden werden mit 300 ccm Alkohol aufgeköcht und 400 ccm $n/10$ alkohol. Kalilauge zugefügt. Nach 3-stdg. Kochen auf dem Wasserbad ist die Reaktion noch schwach alkalisch. Der Alkohol wird im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen. Aus der Ätherlösung gewinnt man 24 g rohes Perchlor-triäthoxyhydrinden. Das Rohprodukt ist bisweilen ölig und muß dann bis zur völligen Krystallisation u. U. mehrere Wochen aufbewahrt werden; Schmp. (2 mal aus Eisessig) 96°.

Die alkal.-wäßr. Lösung wird mit verd. Salpetersäure angesäuert und erneut mit Äther ausgezogen. Beim Abdampfen des Äthers bleiben 18—25 g Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoesäure ölig zurück, die im Eisschrank nach 12—48 Stdn. krystallin erstarrten. Die Säure ist in Wasser unlöslich, aber außerordentlich leicht löslich in fast allen organ. Lösungsmitteln und aus diesen nur schwer krystallisierbar. Zur weiteren Reinigung sind Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin am besten geeignet; Schmp. 144—145°. Weniger zu empfehlen ist die Destillation bei 0.1 Torr, die ein glasig amorphes Präparat liefert.

Die Bestimmung des Umsetzungsgrades durch elektrometrische Titration mit $n/10$ $AgNO_3$ ergibt nach 3 Stdn. 11.45 g Cl' entsprechend einer durchschnittlichen Ionisierung von 3.2 Cl-Atomen. Mit einem Alkaliüberschuß behandelt wurden nach 7 Stdn. 13.30 bzw. 14.27 g Cl' gefunden, was eine Abspaltung von 3.7 bzw. 4.0 Cl-Atomen anzeigt.

Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoesäureäthylester: Zu 4 g Säure werden 10 ccm Thionylchlorid gegeben. Man kocht 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert das überschüss. Thionylchlorid i. Vak. ab. Das zurückgebliebene Öl ergibt bei der Destillation bei 210—220°/0.2 Torr etwa 3 g einer viscosen Flüssigkeit. Das Säurechlorid wird durch Alkohol nicht verestert; es reagiert aber mit Natriumalkoholat in der Kälte. 1 g wird

mit Natriumäthylatlösung im Überschuß versetzt und noch kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird in Wasser und Äther gelöst. Schmp. der aus der Ätherlösung gewonnenen Krystalle aus Alkohol 58—58.5°.

$C_{13}H_{10}O_3Cl_6$ (426.8) Ber. C 36.55 H 2.36 Cl 49.85

Gef. C 36.73 H 2.38 Cl 49.26.

Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoesäureanilid: Zu 2 g Säure gibt man 2 ccm Thionylchlorid und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Man verdünnt mit Äther und fügt tropfenweise eine äther. Anilinlösung zu. Nach dem Ausschütteln mit 2*n* HCl und Wasser wird der Äther verjagt. Der Rückstand wird zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert; Schmp. 185.5—186°.

$C_{17}H_{11}O_2Cl_6N$ (475.0) Ber. C 43.05 H 2.34 N 3.25 Cl 44.90

Gef. C 42.77 H 2.45 N 3.30 Cl 45.29.

Perchlor- β -äthoxy-hydrinden (V): Diese Verbindung wird neben Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoesäure nach dem bei der Darstellung dieser Säure beschriebenen Verfahren erhalten, wenn man einen Unterschub von alkohol. Kali anwendet. 46.3 g Perchlorhydrinden werden mit 500 ccm Alkohol und 200 ccm *n*/₁₀ Lauge 20 Min. gekocht. Die sauren Ätherauszüge liefern 5—6 g rohe Säure; Reinigung wie vorher. In der alkalisch gewonnenen Ätherlösung finden sich 35—38 g rohes Perchlor- β -äthoxy-hydrinden. Schmp. nach je 3-maliger Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol 108°.

$C_{11}H_5OCl_9$ (472.2) Ber. C 27.95 H 1.07 Cl 67.59

Gef. C 28.06 H 1.20 Cl 67.70.

Perchlor- β -äthoxy- α,γ -diketo-hydrinden (VIII): 2 bis 4 g Perchlor- β -äthoxyhydrinden oder Perchlor- α,β,γ -triäthoxy-hydrinden werden mit 8 ccm rauchender Salpetersäure erhitzt. Die Oxydation des einfach äthoxylierten Produktes ist nach 2½ Stdn., die des dreifach äthoxylierten erst nach 8 Stdn. beendet. Die salpetersaure Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und ausgeäthert; Schmp. des Diketons nach zweimaliger Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol 118—119°.

$C_{11}H_5O_3Cl_5$ (362.4) Ber. C 36.45 H 1.38 Gef. C 36.40 H 1.23.

35. Leonhard Birkofer: Chlororaphin, ein weiteres farbiges Stoffwechselprodukt des *Bacillus pyocyaneus*.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin, Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1946.)

Aus 14 Tage alten Kulturen von *Bacillus pyocyaneus* wurde sowohl Chlororaphin als auch Oxychlororaphin (Phenazin- α -carbonamid) isoliert.

Bekanntlich bildet der *Bacillus pyocyaneus* den in Chloroform löslichen blauen Farbstoff Pyocyanin, dessen Konstitution von F. Wrede¹⁾ aufgeklärt und durch Synthese bewiesen wurde.

Mehrere Wochen alte Bouillonkulturen von *Bac. pyocyaneus* enthalten nach unseren Erfahrungen praktisch kein Pyocyanin mehr. Durch Extraktion solcher Kulturen mit Äther und Auskochen des Ätherrückstandes mit Benzol erhielten wir eine Verbindung, die sich aus Benzol in schwach grünstichig hellgelben Blättchen und aus Methanol in Nadeln abschied. Sowohl der Schmelz-

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **140**, 1 [1924]; **142**, 103 [1925]; **177**, 177 [1928]; **181**, 58 [1928]; B. **62**, 2051 [1929].