

Frankfurt a. Main

BAG Target

3414 30/4.17

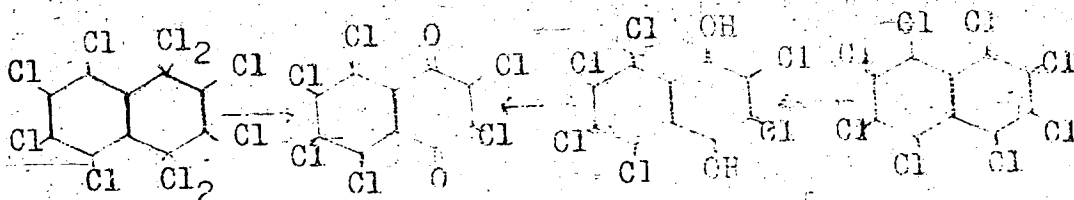
Dr. W/F.1379

Krefeld-Uerdingen, den 30. Mai 1944

Verfahren zur Herstellung von Hexachlor- α -naphthochinon.

Nach dem Verfahren von W. Schwemberger und W. Gordon (vgl. C. 1935, 11, 514) wird Hexachlor- α -naphthochinon durch Erhitzen von Oktachlornaphthalin mit konz. Salpetersäure unter Druck im Einschliessrohr erhalten. Das gleiche Verfahren wurde bereits von Ad. Claus (vgl. B. 19, 1165) zur Überführung von Heptachlornaphthalin in Pentachlornaphthochinon angewandt. Für die Durchführung im techn. Masstab ist das Verfahren naturgemäss nicht geeignet.

Es wurde nun gefunden, dass man Hexachlor- α -naphthochinon in technisch einfacher Weise mit ausgezeichneter Ausbeute erhält, wenn man Oktachlornaphthalin oder das daraus nach Patent ... (Patentmeldung ...) durch Chloraddition erhältliche 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin unter normalem Druck bei Temperaturen unterhalb 150° mit nichtwässrigen Mineralsäuren behandelt.



Als Säuren der genannten Art sind ausser Salpetersäure namentlich Schwefelsäure, Oleum und Chlorsulfonsäure geeignet.

Eine Weiteroxydation des Hexachlorchinons zu Tetrachlorphthalsäure wird unter den erwähnten Bedingungen praktisch vollkommen vermieden. Besonders bemerkenswert ist die glatte Bildung des Hexachlornaphthochinons bei der Einwirkung von Oleum und Schwefelsäure auf Oktachlornaphthalin, da man bisher bei der Durchführung dieses Verfahrens bei Temperaturen von 180-200 nicht zu dem genannten Chinon, sondern zu einem violetten Beizenfarbstoff gelangte (vgl. B.P. 66 111).

Das nach den vorliegenden Verfahren hergestellte, ausgezeichnet kristallisierende Hexachlor- α -naphthochinon kann als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Beispiel 1. 475 Gewichtsteile Dihydro-dekachlornaphthalin (Fp. 208°) werden in fein gepulverter Form in 6000 Gewichtsteile rauchende Schwefelsäure mit 20% SO₂-gehalt unter Rühren eingetragen. Die anfangs schwach violette Suspension geht beim Erwärmen auf 110° allmählich mit rotoraniger Farbe in Lösung. Nach etwa einstündigem Erwärmen ist die Lösung klar und kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Man verdünnt nun allmählich mit 1350 Gewichtsteilen 80%iger Schwefelsäure, wobei die Chlorsulfonsäure, welche aus dem durch Hydrolyse entstandenen HCl und dem vorhandenen SO₂ gebildet wurde unter HCl-Entwicklung zerlegt wird. Gleichzeitig kristallisiert das Chlorchinon in glänzenden gelben Blättchen aus. Durch Absaugen auf einer Steinmutsche und Waschen mit Schwefelsäure sowie anschliessend mit Wasser erhält man 300 Gewichtsteile reines Hexachlor- α -naphthochinon (Fp. 216-217°), entsprechend einer Ausbeute von 82% d.Th. Durch Eingiessen des Filtrates in Wasser können weitere 40 Gewichtsteile weniger reines Chlorchinon isoliert werden.

Beispiel 2. 175 Gewichtsteile Oktachlornaphthalin (Fp. 195-196°) werden in guter Verteilung mit der 10-fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 65% SO₂-Gehalt während etwa 15-20 Stunden bei 50° verrührt, wobei sich eine erst blau-violette, später violettrote Lösung bildet. Zu dieser lässt man nun bei einer Temperatur von 50-60° 1900 Gewichtsteile konz. Schwefelsäure zulaufen, wobei sich das entstandene Chinon in gelben, glänzenden Blättchen (Fp. 216°) abscheidet. Ausbeute 75-85% d.Th. Wesentlich höhere Temperaturen sind hierbei zu vermeiden, da sonst weiteres Chlor unter Hydrolyse abgespalten wird.

Aus dem Filtrat werden durch Zusatz von Wasser dunkelrote Flocken abgeschieden, welche in Alkali teilweise mit violetter Farbe löslich sind. In diesem nicht einheitlichen Produkt liegen Oxy- bzw. Polyoxychloronaphthochinone vor.

Beispiel 3. 300 Gewichtsteile fein gepulvertes Oktachlornaphthalin werden in 4500 Gewichtsteilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) bei 50° eingerührt. Dann wird die Temperatur noch während 10 Minuten auf 70° gesteigert. Man wird auf einer Steinmutsche abgesaugt, wobei etwa 50 Gewichtsteile unverändertes Ausgangsmaterial abfiltriert werden. Die klare Lösung wird solange mit Wasser gefüllt, bis sich die hierbei entstehende kristalline Fällung noch vermehrt. Dann wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 217 Gewichtsteile etwa 95% d.Th. bez. auf unangewandtes Oktachlornaphthalin. Das gewonnene Hexachlorchinon (Fp. 216°) ist praktisch völlig rein.

Man kann auch die Salpetersäurebehandlung bei 70-90° solange weiterführen bis das Ausgangsprodukt restlos gelöst ist (etwa 30 Min.) und die klare Lösung wie beschrieben weiter aufarbeiten. Die Ausbeute liegt dann immer noch über 85% d.Th.

Beispiel 4. 20 Gewichtsteile Oktachlornaphthalin werden in feiner Verteilung mit 400 Gewichtsteilen Chlorsulfonsäure verrührt. Man lässt nun 20 Gewichtsteile Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) zutropfen, wobei ein Farbumschlag von violett nach braun erfolgt und die Temperatur auf etwa 60° ansteigt. Man heizt auf 90° weiter, bis die Lösung klar gelbbrot erscheint. Durch Eingiessen in Wasser erhält man 21 Gewichtsteile hellgelbliches Hexachlornaphthachinon (Fp. 212-214°).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Hexachlor- α -naphthochinon durch Einwirkung nichtwässriger Mineralsäure auf entsprechend hochchloriertes Naphthalin, dadurch gekennzeichnet, dass man Oktachlornaphthalin oder 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin bei normalem Druck mit nichtwässrigen Mineralsäuren in der Wärme bei Temperaturen unter 150° behandelt.