

Wasserstoffperoxyd beschickt. Nach dem Zutropfen von 30 ccm halbkonz. HCl wird 1 Stde. auf 70° erwärmt und Luft durchgesaugt. Anschließend wird der Anteil des in den Waschgefäßen zersetzenen flüchtigen Eisens sowie dessen Menge aus dem ausgefallenen gewaschenen Tetracarbonyl bestimmt; letzteres wird zur Analyse mit methanol. KOH und H₂O₂ zerstört. Das Filtrat vom Tetracarbonyl wird mit dem Waschwasser vereinigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zur Stickstoff- (Abschn. 3a), ein adäquater Teil davon zur Fe^{II}-Bestimmung verwendet.

Gef. Fe als Tetracarbonyl: 86.3 mg Fe₂O₃, entspr. 39.2 % d. Ges.-Fe
 Fe als Fe(CO)₅, Vorlage: 41.4 mg Fe₂O₃, entspr. 18.8 % d. Ges.-Fe
 Fe(II), ber. 92.4 mg Fe₂O₃, entspr. 42.0 % d. Ges.-Fe

β) von $[NH_4J_2(Fe_4(CO)_{13})]$: In der eben beschriebenen Weise werden 1.2385 g des frisch dargestellten Ammoniumsalzes nach der unter Stickstoff erfolgten Einwaage mit halbkonz. Salzsäure zersetzt.

Gef. Fe als Tetracarbonyl: 308.5 mg Fe₂O₃, entspr. 49.5 % d. Ges.-Fe
 Fe als Fe(CO)₅, Vorlage: 148.2 mg Fe₂O₃, entspr. 23.8 % d. Ges.-Fe
 Fe(II): 166.1 mg Fe₂O₃, entspr. 26.7 % d. Ges.-Fe
 insges. 622.8 mg Fe₂O₃, entspr. 35.2 % Fe.

Infolge teilweiser Zersetzung des Pentacarbonyls wird der Anteil Fe²⁺ zu hoch gefunden.

RUDOLF STEPHAN

NOTIZ ÜBER DIE SYNTHESE DES 1.5-DIVINYL-NAPHTHALINS

Aus dem Anorganischen Laboratorium der Farbenfabrik Wolfen
 (Eingegangen am 9. November 1956)

Polyvinylverbindungen der aromatischen Reihe haben als Vernetzer in letzter Zeit eine gewisse Bedeutung erlangt. Es ist lange bekannt, daß man bei der Polymerisation von Styrol mit Divinylbenzol zu quellungsfähigen, aber unlöslichen Produkten gelangt, welche z. B. zur Synthese von Ionenaustauschern Verwendung finden können. Auch das 1.3.5-Trivinyl-benzol¹⁾ ist beschrieben und kann als Vernetzer verwendet werden.

Das 1.4-Divinyl-naphthalin wird in zwei Patenten²⁾ als Copolymerisationskomponente angeführt, über seine Synthese ist jedoch nichts bekannt geworden. Wir entschieden uns zunächst für die Darstellung des 1.5-Divinyl-naphthalins über das von G. LOCK³⁾ durch Acetylierung des Naphthalins mittels Acetylchlorids dargestellte 1.5-Diacetyl-naphthalin. Die 1.5-Stellung der Acetylgruppen ist durch den von Lock geführten Konstitutionsbeweis für das 1.5-Dicyan-naphthalin gesichert, welches er durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in 1.5-Diacetyl-naphthalin umwandelte. Im wesentlichen hielten wir uns an die Vorschrift von Lock.

Die Reduktion des 1.5-Diacetyl-naphthalins zum 1.5-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin vom Schmp. 218° gelang sowohl mit Raney-Nickel als Katalysator bei Zimmer-

1) D. P. MOWRY und E. L. RINGWALD, J. Amer. chem. Soc. 72, 2037 [1950].

2) DESTILLERS CO. LTD., Engl. Pat. 499969, 506812; C. 1939 II, 1783, 1940 I, 2517.

3) Mh. Chem. 81, 850 [1950].

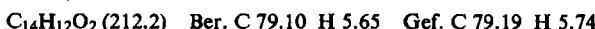
temperatur und Normaldruck als auch mit Lithiumaluminiumhydrid. Es ist unwahrscheinlich, daß dabei auch der Naphthalinkern mit angegriffen wird, da L. PALFRAY⁴⁾ bei der Reduktion des Monoacetyl-naphthalins mit Wasserstoff und Raney-Nickel erst bei Temperaturen von 80° auch Tetrahydronaphthalin-Verbindungen unter den Hydrierungsprodukten fand. Die Bildung des gleichen Reduktionsproduktes bei der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid, welches den bei katalytischen Hydrierungen verhältnismäßig leicht angreifbaren Naphthalinkern unverändert läßt, und die Analyse beweisen, daß bei der katalytischen Hydrierung des 1.5-Diacetyl-naphthalins nur die Ketongruppen und nicht das Naphthalingerüst angegriffen wurden. Die Einwirkung von Phosphortribromid auf den aus Chloroform umkristallisierten, bei 222° schmelzenden Alkohol führte zu 1.5-Bis-[α -brom-äthyl]-naphthalin.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung des 1.5-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalins erfolgte bei etwa 200° manchmal eine spontane Wasserabspaltung unter Bildung eines hochpolymeren Stoffes, der nur Poly-1.5-divinyl-naphthalin sein konnte. Jedoch ließ sich der zweiwertige Alkohol bei 400°/40 Torr an Tonerdegel als Kontakt in 1.5-Divinyl-naphthalin überführen.

Den Herren Prof. Dr. W. LANGENBECK und Prof. Dr. R. GRIESSBACH danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.5-Diacetyl-naphthalin: In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 4-l-Rundkolben wurden unter kräftigem Rühren 600 g pulv. AlCl₃ mit 2 l trockenem Schwefelkohlenstoff versetzt und anschließend 1 Stde. gerührt. Nach erfolgter Zugabe von 128 g Naphthalin (in 5 Portionen) wurde noch eine weitere Stunde gerührt. Während 2 Stdn. tropften dann 200 g Acetylchlorid unter dauerndem Rühren in den Kolben. Die Reaktion erwärmte dabei den ganzen Ansatz auf etwa 55°. Nach Zugabe des Acetylchlorids wurde noch 2 Stdn. weitergerührt und anschließend 24 Stdn. auf dem Dampfbad gehalten. Den erkaltenen Ansatz goß man in ein Eis-Salzsäure-Gemisch, zerdrückte etwa entstandene Klumpen, trennte das Wasser vom Schwefelkohlenstoff und schüttelte ersteres fünfmal mit je 2 l Benzol aus. Die Benzolauszüge wurden mit der Schwefelkohlenstofflösung vereinigt, auf 2 l eingedampft, anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das restliche Benzol abdestilliert und bis 130° weiter destilliert. Die anschließende Vakuumdestillation ergab als Hauptfraktion bei 7–10 Torr/215–225° 75 g eines in der Vorlage erstarrenden gelblichen Öls. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol konnten 69 g schwach gelber Kristalle erhalten werden (32%). Durch Umkristallisieren mit Hilfe von Aktivkohle fallen rein weiße Kristalle an, die bei 132.8° schmelzen.



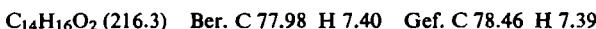
1.5-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin

Reduktion mit Wasserstoff und Raney-Nickel: Die Lösung von 10 g 1.5-Diacetyl-naphthalin in 500 ccm Äthanol, mit 10 g aktiviertem Raney-Nickel und 1 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, war in einer Schüttelente nach 2.5 Stdn. mit Wasserstoff gesättigt. Die Hydrierungsgeschwindigkeit ist von der Intensität des Schüttelns abhängig. Das anschließend erwärmte Äthanol wurde vom Katalysator abfiltriert und verdampft. Es hinterblieben 10 g eines weißen Rückstandes, Schmp. (aus Dioxan) 218–219°.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 7, 417 [1940].

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid: Eine Lösung von 100 g *1.5-Diacetyl-naphthalin* in 3 l Äther und 2 l absol. Benzol wurde langsam mit einer Lösung von 19 g LiAlH₄ in 500 ccm absol. Äther versetzt. Die stark exotherme Reaktion vollzog sich unter Ausscheidung einer weißen Masse. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 1/2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen und anschließend durch vorsichtige Zugabe von 200 ccm Wasser zersetzt. Nach der Filtration trennte sich die organische Phase vom Wasser. Der Filterrückstand wurde mit Dioxan ausgekocht, filtriert, mit dem Äther-Benzol-Gemisch vereint und anschließend eingedampft. Es hinterblieben 95 g eines weißen Rückstandes, Schmp. 218° (aus Dioxan).

Folgendes Verfahren hat sich auch gut bewährt: LiAlH₄ in äther. Lösung wurde zur Lösung des *1.5-Diacetyl-naphthalins* in absol. Tetrahydrofuran gegeben. In üblicher Weise wurde nun mit Wasser zersetzt, vom Hydroxydnerschlag abgesaugt und letzterer in 15-proz. Salzsäure aufgelöst. Dabei blieb das *1.5-Bis-[α-hydroxy-äthyl]-naphthalin* ungelöst zurück und konnte abfiltriert werden.

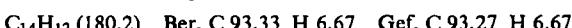


Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus der katalyt. Hydrierung stammenden Produkt war ohne Depression.

1.5-Bis-[α-brom-äthyl]-naphthalin: 6.5 g *1.5-Bis-[α-hydroxy-äthyl]-naphthalin*, in 200 ccm Chloroform gelöst, wurden langsam mit 5.5 g *Phosphortribromid* versetzt. Die entstandene klare Lösung wurde dreimal mit je 500 ccm Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Es hinterblieben 10 g einer weißen Kristallmasse; Schmp. 175° (aus Chloroform).



1.5-Divinyl-naphthalin: 10.8 g *1.5-Bis-[α-hydroxy-äthyl]-naphthalin*, in 250 ccm Pyridin heiß gelöst, wurden im Zeitraum von 40 Min. bei 400° und 40 Torr über Ludwigshafener Tonerdegel (Korndurchmesser 0.5 cm) gegeben. Nach dem Durchsatz wurde der Kontakt noch mit weiteren 100 ccm reinen Pyridins gespült. Das Dehydratisierungsprodukt wurde in 2 l Wasser gegossen. Nach einiger Zeit erschienen in der dabei entstandenen milchigen Flüssigkeit glänzende, farblose Kristallflitter, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 2.7 g (30% d. Th.). Schmp. 56°. In Chloroformlösung entfärbten sie sofort elementares Brom. Im Schmelzpunkttröhrchen längere Zeit erhitzt, polymerisierten sie zu einer gelblichen, glasigen Masse, die in Toluol etwas quoll, jedoch sich darin nicht löste.



1.5-Bis-[1.2-dibrom-äthyl]-naphthalin: Eine Spatelspitze des *1.5-Divinyl-naphthalins* in 10 ccm Chloroform wurde mit einer 50-proz. Lösung von *Brom* in Chloroform versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde aus Chloroform umkristallisiert, Schmp. 200°.



© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigeteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3. Fernsprecher: Sammelnnummer 36 35. Fernschreiber 046 381 chemieverl wnb.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.