

Wasser als schokoladenbrauner Niederschlag gefällt (2.7 g). Das pulverisierte, trockene Rohprodukt wird nach Auskochen mit 10 ccm Aceton (schwarzer Rückstand des Chinons) aus Aceton-Äthylenbromid umkristallisiert. Nach dem Verdunsten des Acetons in einer Schale erhält man das Chinon in schwarzen, mikrokristallinen Nadelchen, die größtenteils zu Aggregaten vereinigt sind. Ausb. 0.4 g. Schmp. 246° (Sintern bei 242°), Misch-Schmp. mit krist. β -Dinaphthylidichinhydrone: 236°. Es wird von Salpetersäure nicht zum Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') oxydiert. Näheres über die Konstitution dieser Verbindung wird in der angekündigten Publikation berichtet. — Das Chinon löst sich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln mit der gleichen gelbbraunen Farbe (vgl. I).



Phenazin: 100 mg *XIX* werden mit 100 mg *o-Phenyldiamin* in 5 ccm Eisessig 3 Min. gekocht. Ausb. 120 mg. Aus Eisessig gelbe Stäbchen, Schmp. 264—265° (255° Sintern). Sie enthalten Kristall-Eisessig. Nach 3 stdg. Trocknen bei 180° Schmp. 264—265°.



4.4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1') (α -Dinaphthol) (XX): 50 g α -Naphthol werden, wie in der Literatur²¹⁾ angegeben, mit 75—80 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ oxydiert. Das graue Produkt wird nacheinander mit 3 l Wasser und 100 ccm Chloroform ausgekocht⁴⁾. Das so erhaltene unreine Rohprodukt wird mit 60 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung kristallisieren beim Abkühlen ca. 15 g weißes 4.4'-Diacetoxy-dinaphthyl-(1.1') (Schmp. 222° aus Eisessig) in Nadelchen aus. Es wird mit methanol. Kalilauge oder besser mit methanol. Salzsäure zu α -Dinaphthol verseift. Ausb. 10—12.5 g eines fast weißen Dinaphthols. Aus Äthylenbromid-Alkohol Plättchen, Schmp. 295—296°, nach vorherigem Sintern.

Die Dehydrasewirkung wurde im Warburg-Apparat nach der Standard-Methode²²⁾ gemessen.

LUDVIK CENCELJ

DIREKTE CHLORIERUNG DES NAPHTHALINS BEI GEGENWART VON ANTIMON¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien
(Eingegangen am 30. November 1956)

In vier Versuchsreihen wurde die direkte Chlorierung des Naphthalins bei Gegenwart von Antimon in den Stufen von Di- bis Tetra-chlornaphthalinen genauer untersucht und die Zusammensetzung der Reaktionsgemische analysiert. Die Trennung der Isomeren geschah mittels Säulenchromatographie, die Identifizierung infrarotspektroskopisch.

Die Substitutionsprodukte, die man bei der direkten Chlorierung des Naphthalins bei Gegenwart von Katalysatoren erhält, sind trotz deren jahrzehntelangem Gebrauch

²¹⁾ JULIUS, Chem. Industrie **10**, 98 (Beilsteins Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., Hauptwerk VI, 1053).

²²⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermen-ten, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1949.

¹⁾ Teil der Dissertation. L. CENCELJ, Ljubljana 1956.

als elektrische Isoliermittel²⁾ sowie als insekticide und fungicide Mittel³⁾, z. B. im Holzschutz usw., chemisch nur wenig untersucht worden. Bisher sind lediglich die Produkte der Anfangs-⁴⁾ und End-Phase⁵⁾ intensiver studiert, die dazwischen liegenden Produkte, wegen der Mannigfaltigkeit der möglichen Isomeren, als untrennbare Gemische angesehen worden⁶⁾.

Wir haben es nun unternommen, solche Gemische chromatographisch zu trennen; es gelang uns, einige isomere Polychlornaphthaline rein und weitere als einfachere Gemische zu isolieren. Die getrennten Produkte wurden durch die Infrarotspektren identifiziert⁷⁾ bzw. in den Mischfraktionen die Zusammensetzung angenähert ermittelt.

Die direkte Chlorierung des Naphthalins unter denselben Bedingungen, d. i. bei 90° und in Gegenwart von 1% Antimon, wurde in vier Versuchsreihen durchgeführt; dabei wurde lediglich die Chlormenge variiert. Bei Versuch I haben wir einige Prozente weniger als durchschnittlich 2 Atome Chlor, bei Versuch II 2 1/2, bei Versuch III 3 und bei Versuch IV 3 1/2 Atome Chlor pro Naphthalin-Moleköl eingeführt.

Der entstandene Chlorwasserstoff wurde in Wasser aufgenommen und titrimetrisch bestimmt. Aus der Menge des in das geschmolzene Naphthalin eingeleiteten Chlors und aus der Menge der entstandenen Salzsäure ergab sich, daß Naphthalin unter diesen Bedingungen praktisch nur Substitutionsprodukte bildet. Das Reaktionsgemisch wurde nach Waschen mit Lauge und Wasser getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei ca. 90% der Reaktionsprodukte übergingen.

Ungefähr 0.5 g des Destillates wurden in Petroläther an einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. Da die Chlornaphthaline farblos sind, haben wir das Eluat in etwa 120 Fraktionen geteilt und deren Rückstand gewogen. Von jedem Rückstand wurde das Infrarotspektrum aufgenommen. Bei den Fraktionen die nur ein isomeres Chlornaphthalin enthielten, gab das Gewicht unmittelbar dessen Menge an. Bei den Fraktionen, die noch zwei oder drei Isomere enthielten, wurde deren Mengenverhältnis aus der Intensität der entsprechenden Absorptionsbanden abgeschätzt, die aus den Spektren der reinen Chlornaphthaline, bei gleicher Konzentration und gleicher Schichtdicke aufgenommen, ermittelt wurden.

Dabei wurde beobachtet, daß die Intensitäten einiger Banden im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 700 cm⁻¹ bei verschiedenen Fraktionen in erster Annäherung gleich waren. Daraus

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 570 460 [1925]; C. 1933 I, 2770; Engl. Pat. 308 701 [1927]; C. 1931 I, 1220; Franz. Pat. 647 656 [1928]; C. 1929 I, 2215; Amer. Pat. 1839 868 [1929]; C. 1932 I, 2361; Amer. Pat. 2026 316 [1930]; C. 1937 I, 1216.

³⁾ Amer. Pat. 1613 402 [1925]; C. 1927 I, 1732; Engl. Pat. 261 055 [1925]; C. 1927 I, 1732; Amer. Pat. 2136 020 [1936]; C. 1939 I, 1064.

⁴⁾ P. FERRERO und R. WUNENBURGER, Helv. chim. Acta 11, 416 [1928]; P. FERRERO und M. FEHLMANN, Helv. chim. Acta 12, 583 [1929]; J. prakt. Chem. [2] 122, 340 [1929]; P. FERRERO und J. CORBAZ, Helv. chim. Acta 13, 1009 [1930].

⁵⁾ V. ŠVEMBERGER und V. GORDON, J. allg. Chem. [russ.] 2, 921 [1932]; V. ŠVEMBERGER und V. GORDON, ebenda 4, 529 [1934].

⁶⁾ F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 7, S. 789, Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin 1931.

⁷⁾ L. CENCELJ und D. HADŽI, Spectrochim. Acta [London] 7, 274 [1955].

schlossen wir, daß in solchen Fraktionen zwei isomere Chlornaphthaline in angenähert gleicher Konzentration vorliegen, was sich auch an den Spektren von uns bereiteter Gemische aus reinem 1- und 2-Chlor-naphthalin sowie aus reinem 1.4- und 1.5-Dichlor-naphthalin bestätigen ließ. Wegen der beschränkten Genauigkeit der Bestimmungsmethode auf dieser Basis haben wir in solchen Fällen die Werte mit einer Fehlerbreite von $\pm 30\%$ in die Endresultate eingefügt.

In der Tabelle 1 ist die so ermittelte Zusammensetzung der Chlornaphthalin-Fraktionen aus den Versuchsreihen I, II, III und IV angegeben.

Tab. 1. Prozentuale Mengenverhältnisse der isomeren Chlornaphthaline in den Reaktionsgemischen der Versuche I—IV

Chlorsubstitution in Stellung	Vers. I	Vers. II	Vers. III	Vers. IV
1	14—18	—	—	—
1.2	2—3	—	—	—
1.4	20—36	22—36	12—22	7—12
1.5	20—36	16—30	4—6	—
1.7	4—8	6—8	—	—
1.2.5	—	2—4	2—3	1—2
1.2.6	—	—	3—5	1—2
1.3.5	1—3	8—13	15—18	11—14
1.4.5	0.5—2	9—11	7—12	10—16
1.4.6	2—4	10—18	18—33	34—43
1.3.5.7	0.2—1	0.5—1	1—2	5—6
1.3.5.8	—	—	1—2	3—5
1.4.5.8	—	—	1—2	4—5
1.4.6.7	—	—	—	2—4

Außer den angegebenen Chlornaphthalinen enthielten die genannten Reaktionsgemische noch geringe Mengen anderer Stoffe, die bisher noch nicht identifiziert werden konnten. Besonders gilt das für das Gemisch aus dem Versuch IV, aus dem noch zwei isomere Polychlornaphthaline in den Mengen von 2—4% (x) bzw. 4—5% (y) chromatographisch isoliert, aber mangels entsprechender Testsubstanzen noch nicht identifiziert werden konnten.

Bemerkenswert ist noch die Reihenfolge, in der die isomeren Chlornaphthaline beim Eluieren aus der chromatographischen Säule anfallen. In Tab. 2 sind sie in dieser Folge, also mit zunehmender Affinität zum Aluminiumoxyd nach unten hin, angegeben. Man ersieht, daß die Polychlornaphthaline mit Chloratomen in *ortho*- und *peri*-Lagen eine größere Adsorptionsaffinität zum Aluminiumoxyd (aus Petroläther) haben als die Polychlornaphthaline mit isolierter Verteilung der Chloratome. So kommt 1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalin, in welchem beide *peri*-Lagen mit Chloratomen besetzt sind, immer als letztes aus der Säule. Die Zahl der Chloratome hat, wie man der Tab. 2 entnimmt, einen geringeren Einfluß auf die Adsorptionsaffinität als ihre Stellung.

Tab. 2. Reihenfolge der Chlornaphthaline (durch die Substitutionsstellen bezeichnet) beim Eluieren mit Petroläther aus der Al_2O_3 -Säule.
Die Adsorptionsaffinität nimmt nach unten hin zu.

Vers. I	Vers. II	Vers. III	Vers. IV
1.3.5.7	1.3.5.7	1.3.5.7	1.3.5.7
1.3.5	1.3.5	1.3.5	1.3.5
1.4	1.4	1.4	1.4
1.5	1.5	1.5	1.4.6
1.4.6	1.4.6	1.4.6	1.4.6.7
1	1.2.5	1.2.5	1.2.5
1.7	1.7	1.3.5.8	1.3.5.8
1.2	1.4.5	1.4.5	x
1.4.5		1.2.6	1.4.5
		1.4.5.8	y
			1.2.6
			1.4.5.8

Frau Prof. Dr. M. PERPAR danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. D. HADŽI für die zahlreichen Diskussionen und Bemerkungen. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. M. SAMEC für die Möglichkeit, in seinem Institut IR-Messungen durchzuführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chlorierung des Naphthalins: In das Gemisch von 192 g (1.5 Mol) geschmolzenen Naphthalins und 2 g Antimonstaubs wurde unter gutem Rühren Chlor eingeleitet. Die Temperatur des Gemisches wurde dabei auf $90 \pm 2^\circ$, die Geschwindigkeit der Chloreinleitung auf 25–30 g pro Stde. gehalten. Bei der Reaktion entstandener Chlorwasserstoff wurde in drei Absorptionsgefäße mit destilliertem Wasser geleitet und durch Titration mit NaOH bestimmt. Ein Teil des unverändert passierten Chlors löste sich in diesem salzauren Wasser, der Rest wurde in zwei weiteren Gaswaschflaschen mit 20-proz. Kalilauge absorbiert. Die Chlormenge wurde nach Zugabe von Kaliumjodid durch Titration mit $n/10$ Natriumthiosulfat ermittelt. Die Menge des eingeleiteten Chlors wurde aus dem Gewichtsverlust der Chlorbombe ($1/2$ -l-Stahlflasche) bestimmt. Tab. 3 zeigt Daten aus den Chlorierungsversuchen.

Tab. 3. Übersicht über die Versuchsbedingungen bei den Chlorierungsversuchen an
- Naphthalin

Versuch Nr.	Chlor- einleitungs- dauer in Stdn.	Menge des eingeleit. Chlors in g	Gewichts- zunahme des Reakt.-Gemisch. in g	Menge des entstand. Chlor- wasserstoffs in g	Menge des unumgesetz- ten Chlors in g
I	8.15	203	96.5	101	0.3
II	9.45	257	121	127	1.2
III	11.15	317	146	153	3.0
IV	13.00	368	163	172	22.5

Reinigung der Reaktionsprodukte: Die entstandenen dunkelgefärbten Reaktionsprodukte wurden noch warm mit 100 ccm 20-proz. Natronlauge neutralisiert und mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf dem Ölbadet bei 120 – 130° unter gutem Rühren getrocknet und schließlich bei 1–2 Torr destilliert (s. Tab. 4).

Tab. 4. Ergebnisse der destillativen Aufarbeitung aus den Versuchsreihen I bis IV

Versuch Nr.	Für die Destil- lation verwen- dete Menge in g	Gewicht des Destillates in g	Gewicht des Rückstandes in g	Verluste in g	Temperaturbe- reich der De- stillation
I	282.7	264.2	17.8	0.7	94—143°
II	308.5	290.0	18.0	0.5	105—165°
III	314.0	282.3	31.0	0.7	138—180°
IV	306.6	271.0	35.0	0.6	140—190°

Das flüssige Destillat aus Versuch I schied nach mehreren Std. einen Niederschlag von ungefähr 1/5 der Gesamtmenge ab. Er wurde abgetrennt und geschmolzen; das nach Stehenlassen in der Kälte wieder fallende Kristallisat wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Gemäß Infrarotspektrum und Schmp. von 107° handelte es sich um reines *1,5-Dichlor-naphthalin*. Das Destillat des Versuches II war bei Zimmertemperatur größtenteils kristallinisch, die Destillate der Versuche III und IV bei Zimmertemperatur wachsartig.

Chromatographische Trennung der Reaktionsgemische

Aluminiumoxyd: Wegen des hohen Preises und Mangels an standardisiertem Aluminiumoxyd, welches sich bei den Vorversuchen als bestes Adsorptionsmittel bewährt hatte, wurde es aus technischem Aluminiumhydroxyd (Erzeugnis: *Kemicna tovarna, Ljubljana-Moste*) bereitet: Man siebte das trockene Produkt durch das Sieb DIN Nr. 40 und wusch mit Leitungswasser der Härte etwa 11° DH bis zur neutralen Reaktion⁸⁾. Die feinsten Teilchen entfernte man durch wiederholtes Schlämmen von ungefähr 500 g Aluminiumhydroxyd mit Wasser im 2-l-Becherglas und Abdekantieren nach 5 Min., bis das Wasser über dem Aluminiumhydroxyd nach 5 Min. langsam Stehenlassen fast klar blieb. Den Bodensatz trocknete man im Trockenschrank und erhitzte ihn dann 4 Std. in einem elektrischen Heizofen auf 450 bis 500°. Nach der BROCKMANNSchen Methode⁹⁾ geprüft, zeigte es die Aktivitätsstufe II.

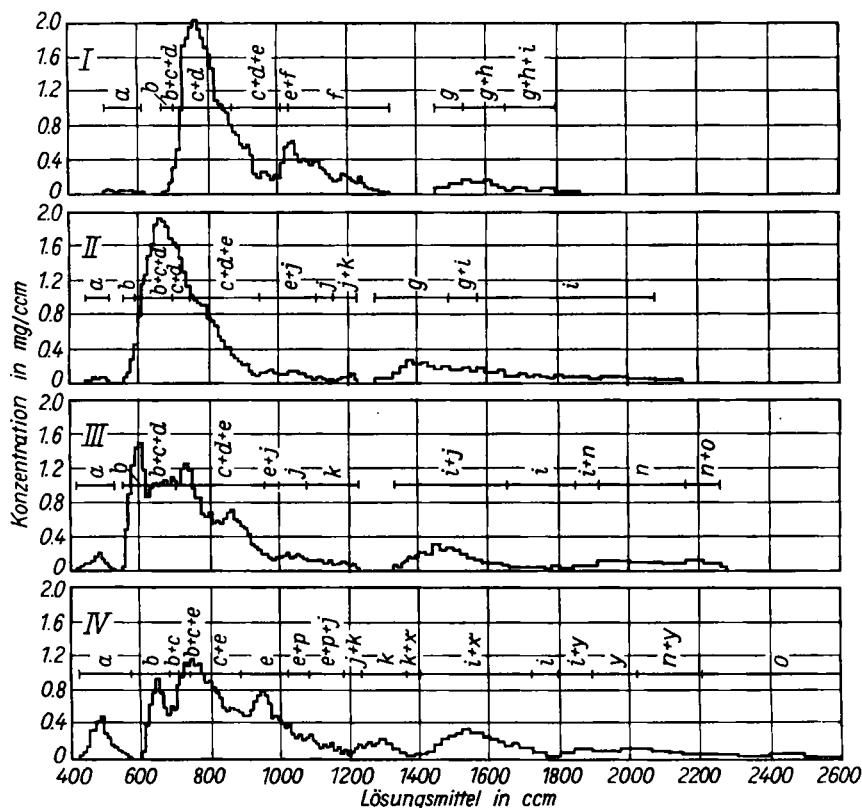
Petroläther: Technischer Petroläther wurde zweimal je 15 Min. mit 10-proz. Oleum, dann mit konz. Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid wurde fraktioniert und die Fraktion vom Sdp. 50—70° verwendet.

Benzol: Verwendet wurde „gereinigtes Benzol“ der Firma RIEDEL-DE HAEN.

Säulenchromatographie der Chlornaphthaline: Eine Säule (700 × 40 mm) aus Glas wurde mit ungefähr 700 g trockenem Aluminiumoxyd gefüllt, dieses mit 20 ccm Petroläther benetzt, und dann wurden sofort die in Petroläther gelösten Chlornaphthaline aufgetragen. Von dem Reaktionsgemisch I wurde 0.4500 g abgewogen und in 5 ccm Petroläther gelöst. Analog wurden vom Reaktionsprodukt II 0.4600 g und von den Produkten III und IV je 0.5000 g Substanz eingewogen und in je 5 ccm Petroläther gelöst. Die Entwicklung des Chromatogrammes erfolgte mit Petroläther unter Zugabe von 1% Benzol; das Eluat fing man in ungefähr 120 Fraktionen auf, die am Anfang je 10 ccm, gegen Ende, als das Eluat schon sehr verdünnt war, je 20, 50 und 100 ccm ausmachten. Die ersten 500 ccm waren praktisch rückstands frei. Dann folgten die Lösungen der isomeren Chlornaphthaline, wie die Abbildung zeigt. Nach vollständiger Elution wurde das Lösungsmittel aus den Fraktionen durch Abdestillieren und 1/2 stdg. Erwärmen auf 100° entfernt und das Gewicht der Chlornaphthaline in einzelnen

8) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 879, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

9) H. BROCKMANN und H. SCHODDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 73 [1941].



Elutionsdiagramme der Chlornaphthalin-Gemische aus den Versuchen I—IV.
 a=1.3.5.7-Tetrachlor-, b=1.3.5-Trichlor-, c=1.4-Dichlor-, d=1.5-Dichlor-, e=1.4.6-Tri-chlor-, f=1-Chlor-, g=1.7-Dichlor-, h=1.2-Dichlor-, i=1.4.5-Trichlor-, j=1.2.5-Trichlor-, k=1.3.5.8-Tetrachlor-, n=1.2.6-Trichlor-, o=1.4.5.8-Tetrachlor-, p=1.4.6.7-Tetrachlor-naphthalin; x und y sind Polychlornaphthaline, die noch nicht identifiziert werden konnten.

Fraktionen ermittelt. Von jedem Rückstand wurde dann das IR-Spektrum in Paraffinöl aufgenommen. Durch Vergleich mit den IR-Spektren der reinen isomeren Chlornaphthaline wurden die Isomeren identifiziert und die Zusammensetzung der Fraktionen auf angegebene Weise abgeschätzt.

Die Messungen wurden mit dem registrierenden Doppelstrahlspektrophotometer, Modell 21, der Firma PERKIN-ELMER durchgeführt.