

LUDVIK CENCELJ

Synthese des 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalins

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

Es wird festgestellt, daß das von TURNER und WYNNE dargestellte 1.4.7.x-Tetrachlor-naphthalin (Schmp. 109°) und 1.2.4.6-Tetrachlor-naphthalin (Schmp. 111°) identisch sind. Durch Synthese des 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalins aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) wird die Identität mit dem 1.2.5.x-Tetrachlor-naphthalin von TURNER und WYNNE (Schmp. 114°) bewiesen.

Von 22 möglichen Tetrachlornaphthalinen sind bisher die Darstellungsmethoden für 16 Isomere bekannt¹⁾. Darunter gibt es 4 Vertreter mit unvollkommen festgestellten Stellungen der Chloratome²⁾. Allerdings sind 1.4.7.x-Tetrachlor-naphthalin (Schmp. 109°) und 1.2.4.6-Tetrachlor-naphthalin (Schmp. 111°), die von TURNER und WYNNE²⁾ synthetisiert wurden, nach Misch-Schmp. und Infrarot-Spektren identisch³⁾, obwohl für die erste Verbindung von dem letzteren Autor⁴⁾ die Konstitution des 1.2.5.8-Tetrachlor-naphthalins als wahrscheinlich vorgeschlagen wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalin berichtet, dessen Synthese und Eigenschaften bisher nicht mit Sicherheit bekannt waren. TURNER und WYNNE²⁾ stellten durch Erhitzen von 1.2.5-Trichlor-naphthalin-sulfochlorid-(x) (Schmp. 179°) mit Phosphorpentachlorid ein 1.2.5.x-Tetrachlor-naphthalin (Schmp. 114°) her, für das wir nun die von WYNNE⁵⁾ vermutete Konstitution des 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalins bestätigen konnten.

Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) wurde diazotiert und nach SANDMEYER in die 2-Chlorverbindung übergeführt. Letztere lieferte, mit Phosphorpentachlorid auf 140–150° erhitzt, rohes 2-Chlor-naphthalin-trisulfochlorid-(1.5.7), das man mit Benzol extrahierte. Nach erneutem Erhitzen dieser Substanz mit Phosphorpentachlorid auf 175–185° entstand 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalin, vorwiegend mit 1.2.3.5.7-Pentachlor-naphthalin verunreinigt.

Letzteres konnte bei Vorversuchen auf Grund seiner geringen Löslichkeit im Äthanol leicht abgetrennt und nach Misch-Schmp. sowie Infrarot-Spektrum mit einer authentischen

¹⁾ A. FAUST und E. SAAME, Liebigs Ann. Chem. 160, 66 [1871]; A. ATTERBERG und O. WIDMANN, Bull. Soc. chim. France [2] 28, 513 [1877]; O. WIDMANN, ebenda [2] 28, 505 [1877]; A. ATTERBERG und O. WIDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1841 [1877]; A. CLAUS und P. MIELCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1182 [1866]; C. A. LOBRY DE BRUYN und F. H. VAN LEENT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 15, 87 [1896]; J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2332 [1923]; E. G. TURNER und W. P. WYNNE, J. chem. Soc. [London] 1941, 243; J. CHATT und W. P. WYNNE, J. chem. Soc. [London] 1943, 33, 36; W. P. WYNNE, ebenda 1946, 61; E. CLAR und CH. MARSCHALK, Bull. Soc. chim. France 66, 443 [1950]; H. A. PIGGOT und F. H. SLINGER, J. chem. Soc. [London] 1952, 259; H. HARDY, E. R. WARD und L. A. DAY, ebenda 1956, 1979.

²⁾ E. G. TURNER und W. P. WYNNE, J. chem. Soc. [London] 1941, 243.

³⁾ L. CENCELJ und D. HADŽI, Spektrochim. Acta [London] 7, 274 [1955].

⁴⁾ Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry (F. RANDT), Vol. 12B, S. 338, Elsevier Publishing Company, Inc., New-York — Amsterdam 1948.

⁵⁾ I. c. 4), S. 336.

Probe identifiziert werden. Die Schwerlöslichkeit der Nebenprodukte machte die Reinigung des rohen 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalins durch Umkristallisieren erfolglos. Besser, wenn auch nicht befriedigend, gelingt sie durch Wasserdampfdestillation oder Sublimation, da die Verbindung leicht flüchtig ist und schon unterhalb von 100° beträchtlich sublimiert. Völlig reines 1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalin kann man nach dieser Darstellungsmethode nur durch chromatographische Reinigung an Aluminiumoxyd erhalten.

Den IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, DYESTUFFS DIVISION, Blackley, England, bin ich für die freundliche Überlassung reiner Polychlornaphthalinisomeren zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich herzlich den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für die Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmp. sind auf dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-21-Spektrophotometer mit NaCl-Optik aufgenommen.

2-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure-(1.5.7): 20 g *Naphthylamin*-(2)-*trisulfonsäure*-(1.5.7) wurden in 80 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung ließ man eine Lösung von 3.5 g *Natriumnitrit* in 15 ccm Wasser bis zur positiven Reaktion auf Kaliumjodid-Stärkepapier langsam zutropfen. Nach beendetem Diazotieren setzte man die Diazoniumsalzlösung allmählich einer Lösung von 10 g frisch bereitetem Kupfer(I)-chlorid in 30 ccm konz. Salzsäure zu, beließ 1 Stde. bei Raumtemperatur, erwärmte auf 80° und versetzte vorsichtig mit 32 g calciniertem Natriumcarbonat. Man filtrierte den gelblichbraunen Niederschlag heiß ab und verdampfte das Filtrat i. Wasserstrahlvak. auf $\frac{3}{4}$ seines Volumens. Beim Erkalten des Filtrates fielen 13.4 g, nach Filtrieren und nochmaligem Einengen auf die Hälfte weitere 10.7 g *2-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure*-(1.5.7) in farblosen Nadeln aus.

1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalin: 22 g *2-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure*-(1.5.7) und 30 g *Phosphorpentachlorid* erhitzte man im Ölbad von 140–150° 10 Stdn. unter Rückfluß und setzte dem erkalteten Reaktionsgemisch 150 g Eis zu. Hierbei schied sich eine zähe Masse ab, die in 100 ccm Benzol aufgenommen wurde. Der mit CaCl_2 getrocknete Benzolextrakt hinterließ einen Rückstand (13.1 g), der mit 25 g *Phosphorpentachlorid* erneut 3 Stdn. unter Rückfluß auf 175–185° (Innentemp.) erhitzt wurde. Nach dem Erkalten gab man 100 ccm Eis zu und destillierte mit Wasserdampf während 12 Stdn. 5.2 g rohes *1.2.5.7-Tetrachlor-naphthalin* (Schmp. 98–103°) über. Wiederholung der Wasserdampfdestillation gab 3.4 g noch nicht reiner Substanz vom Schmp. 101–108°.

1.50 g davon chromatographierte man in 20 ccm Benzol/Petroläther (50–70°) (1:1) an 490 g Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann; Akt.-St. I–II, Säulendurchmesser 24 mm). Man eluierte mit Petroläther/Benzol (49:1) folgende Fraktionen:

ccm Eluat	Menge der Substanz in mg	Schmp. °C
800	Vorlauf	—
100	108	114
100	553	114
100	388	110–113
100	206	103–109
100	115	100–107

Die Misch-Schmp. der ersten 2 Fraktionen mit dem von TURNER und WYNNE synthetisierten 1.2.5.x-Tetrachlor-naphthalin waren ohne Depression. Ebenso beweisen die IR-Spektren des erwähnten 1.2.5.x-Tetrachlor-naphthalins und der fraktionierten Substanzen die Identität.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4$ (265.9) Ber. Cl 53.33 Gef. Cl 53.28