

291. H. Lohfert: Umlagerungen bromierter Naphthaline durch Aluminiumchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Juni 1930.)

Es ist allbekannt, daß Reaktionen, die in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufen, zu Konstitutions-Bestimmungen nicht benutzt werden können, da jenes Agens leicht Wanderungen der Substituenten hervorruft. So weiß man, daß α -Chlor- und α -Brom-naphthalin mit Aluminiumchlorid schon bei gelinder Wärme in die β -Verbindungen (neben Naphthalin) umgewandelt werden¹⁾.

Bei den Di-halogen-naphthalinen, die ja als Bezugssubstanzen bei der relativen Ortsbestimmung der C_{10} -Disubstitutionsprodukte dienen, sind bisher Umlagerungen durch Aluminiumchlorid nicht in der Literatur beschrieben worden. Einen solchen Fall beobachtete ich gelegentlich des Versuches, 1,2-Dibrom-naphthalin (in CS_2) mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts in Aceto-1,2-dibrom-naphthalin zu verwandeln. Die gewünschte Verbindung (Schmp. 146°) entstand indessen nur in geringer Menge; vielmehr bilden sich je nach den Versuchs-Bedingungen (s. u.) entweder 1,4-Dibrom-naphthalin (Schmp. 83°) in 20–30% Ausbeute der Theorie neben Aceto-1,2-dibrom-naphthalin oder 1,5-Dibrom-naphthalin (Schmp. 131°) (50% Ausbeute) neben der unveränderten 1,2-Dibromverbindung. Es hat also eine Wanderung des 2-Brom-Atoms im Kern in eine α -Stellung stattgefunden. Die beiden Umlagerungsprodukte wurden mit den bekannten Verbindungen²⁾ durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Es hat sich weiterhin zeigen lassen, daß das Acetylchlorid bei der Reaktion nur durch die daraus entstehende Salzsäure wirkt, daß also allein durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Salzsäure eine Umlagerung des 1,2-Dibrom-naphthalins herbeigeführt werden kann. Armstrong und Wynne³⁾ haben früher einmal das 1,8-Dichlor-naphthalin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250–290° in 1,5-Dichlor-naphthalin verwandelt, also unter recht extremen Bedingungen, wobei ein Wechsel eines Cl-Atoms von $\alpha(8)$ -Stellung zu $\alpha(5)$ -Stellung vor sich ging. Hier bei 1,2-Dibrom-naphthalin genügt es, trocknes Salzsäuregas in die siedende Schwefelkohlenstoff-Lösung der Verbindung, in welcher Aluminiumchlorid suspendiert ist, einzuleiten, um das β -ständige Bromatom in die $\alpha(5)$ -Stellung, oder aber das α -ständige in die $\beta(6)$ -Stellung überzuführen. In der Mehrzahl der Versuche bildete sich das 2,6-Disubstitutionsprodukt; in einigen Fällen wurde nur 1,5-Dibrom-naphthalin beobachtet.

Versuche, durch Variation der Versuchsbedingungen die Bromatome bewußt in die α - α - oder β - β -Stellung zu dirigieren, waren ohne Erfolg.

Beschreibung der Versuche.

Das benutzte 1,2-Dibrom-naphthalin wurde nach Guareschi durch Eintropfen von Brom in eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von Naphtha-

¹⁾ Roux, Ann. Chim. Phys. [6] **12**, 349 [1887].

²⁾ Guareschi, A. **222**, 265, 267 [1884]; Glaser, A. **135**, 42 [1865]; Darmstädter, A. **152**, 303 [1869].

³⁾ Wynne, Chem. News **71**, 255 [1895].

lin dargestellt und von dem gleichzeitig entstehenden 1.4-Derivat sorgfältig durch fraktionierte Vakuum-Destillation und nachfolgendes häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt. Es schmolz bei 68°.

Darstellung des 1.4-Dibrom-naphthalins (Schmp. 83°).

30 g 1.2-Dibrom-naphthalin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 30 g Aluminiumchlorid und 30 g Acetylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde erhitzt, 24 Stdn. stehen gelassen, und dann die Reaktion durch Erhitzen zu Ende gebracht. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen und der Schwefelkohlenstoff vom Wasser getrennt und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand im Vakuum destilliert (Kp₁₃ 220°). Das erstarrte Destillat wurde auf Ton von den öligen Beimengungen befreit und aus Alkohol, dann aus Essigester und zum Schluß öfters aus Eisessig krystallisiert. Es wurden so zwei verschiedene Körper erhalten, die bei 83° und 146° schmolzen. Ersterer war identisch mit nach Guareschi⁴⁾ dargestelltem 1.4-Dibrom-naphthalin, letzter war Aceto-1.2-dibrom-naphthalin.

Analyse des bei 83° schmelzenden Produktes.

0.1863 g Sbst.: 0.2875 g CO₂, 0.0411 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0357 g H₂O. — 0.2505 g Sbst.: 0.3304 g AgBr. — 0.1698 g Sbst.: 0.2230 g AgBr.

C₁₀H₈Br₂ (286). Ber. C 41.96, H 2.10, Br 55.94.
Gef. „ 42.09, 41.94, „ 2.47, 2.25, „ 56.13, 55.89.

Analyse des bei 146° schmelzenden Produktes.

5.066 mg Sbst.: 8.155 mg CO₂, 1.10 mg H₂O, 0.008 mg Rest. — 8.820 mg Sbst.: 4.205 mg Br.

C₁₂H₈OBr₂ (328). Ber. C 43.93, H 2.44, Br 48.75.
Gef. „ 43.97, „ 2.41, „ 47.67.

Darstellung des 1.5-Dibrom-naphthalins (Schmp. 131°).

5 g 1.2-Dibrom-naphthalin (Schmp. 65°) wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, 5 g Aluminiumchlorid und 3 g Acetylchlorid hinzugesetzt. Schon bei Zimmer-Temperatur fand eine Salzsäure-Entwicklung statt. Die Reaktion wurde durch Erhitzen zu Ende gebracht. Dann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die Schwefelkohlenstoff-Schicht mehrfach ausgewaschen und der Schwefelkohlenstoff verdampft. Es blieb ein gelbes festes Produkt zurück, das aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisierte, in reinem Zustand bei 131° schmolz und das identisch war mit dem nach Guareschi dargestellten 1.5-Dibrom-naphthalin (Misch-Schmp. 131°). Die Mutterlauge enthielt das unveränderte Ausgangsmaterial.

4.940 mg Sbst.: 7.620 mg CO₂, 1.10 mg H₂O. — 3.185 mg Sbst.: 1.753 mg AgBr.

C₁₀H₈Br₂ (286). Ber. C 41.96, H 2.10, Br 55.94.
Gef. „ 42.07, „ 2.49, „ 55.04.

Darstellung des 2.6-Dibrom-naphthalins durch Einleiten von Salzsäure.

20 g 1.2-Dibrom-naphthalin (Schmp. 68°) wurden in 150 g Schwefelkohlenstoff gelöst, 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und

⁴⁾ Guareschi, A. 222, 269 [1884].

unter Kochen 8 Stdn. trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt färbte sich nach kurzer Zeit braun, die Farbe wurde allmählich immer dunkler. Die Lösung wurde nach Beendigung des Versuches auf Eiswasser gegossen, die Schwefelkohlenstoff-Schicht abgetrennt, ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein dunkles Öl zurück, das bald erstarrte. Die weiche Masse wurde auf Ton von den öligen Beimengungen befreit und dann in Alkohol gelöst. Es blieb eine kleine Menge Harz zurück, die nicht weiter untersucht wurde. Beim Erkalten schieden sich goldgelbe Blättchen aus, die in analysenreinem Zustand bei 158° schmolzen. Die Ausbeute betrug 50–60% d. Th. Auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen deckt sich das Produkt mit dem 2.6-Dibrom-naphthalin (Schmp. 158°⁵). Es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und schwer löslich in Alkohol und Wasser.

4.902, 2.088 mg Sbst.: 7.520, 3.150 mg CO₂, 0.95, 0.41 mg H₂O, 0.006, 0.028 mg Rest. — 0.061, 8.800 mg Sbst.: 0.034, 4.919 mg Br.

C₁₀H₆Br₂ (286). Ber. C 41.96, H 2.10, Br 55.94.
Gef. „ 41.89, 41.70, „ 2.16, 2.23, „ 55.74, 55.90.

Darstellung des 1.5-Dibrom-naphthalins durch Einleiten von Salzsäure.

Unter denselben Versuchs-Bedingungen, wie sie beim 2.6-Dibrom-Substitutionsprodukt beschrieben wurden, konnte in mehreren Fällen ein in weißen Nadeln krystallisierendes Produkt erhalten werden, das bei 131° schmolz und durch Misch-Schmelzpunkt mit dem nach Guareschi dargestellten 1.5-Dibrom-naphthalin (Schmp. 131°) identifiziert werden konnte. Von dem durch Umlagerung aus dem 1.2-Dibrom-naphthalin erhaltenen Körper (Schmp. 131°) unterscheidet es sich in keiner Weise.

292. Erwin Ott, Walter Ottemeyer und Kurt Packendorff: Über das Dichlor-acetylen.

[Aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 23. Juni 1930.)

In der Reihe der einfachen Halogen-acetylene fehlt bisher nur noch eine genaue Beschreibung der Eigenschaften des Dichlor-acetylen¹⁾. Wie K. A. Hofmann und H. Kirmreuther²⁾ schon 1908 nachgewiesen haben, bildet sich aus Trichloräthylen und alkoholischer Kalilauge nicht das erwartete Dichlor-acetylen, sondern im wesentlichen Monochlor-acetylen, indem die alkoholische Kalilauge nicht nur halogen-entziehend, sondern auch reduzierend wirkt. Wir haben nun festgestellt, daß man aus Trichlor-äthylen in einer Ausbeute von 65% d. Th. das Dichlor-acetylen

⁵⁾ Forsling, B. 22, 1401 [1889].

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung über das auf einem anderen Wege erhaltene Dichlor-acetylen von J. Böeseken und I. F. Carrière (Verslag Akad. Wetenschappen 22, 1186 [Amsterdam 1914]) enthält nur eine sehr mangelhafte Beschreibung nebst einer Warnung an die Fachgenossen vor dem Arbeiten mit der gefährlichen Verbindung. ²⁾ K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, B. 41, 317 [1908].