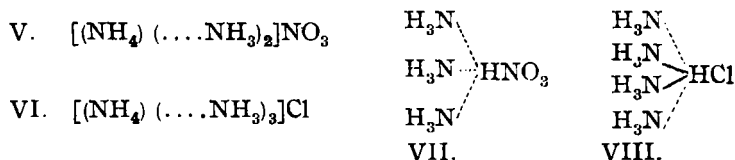


z. B. V und VI; während nach der von A. Werner angeregten und jetzt üblichen Formulierung ein Wasserstoffatom für alle Ammoniak-Moleküle gleichmäßig Zentralatom ist⁶⁾ (VII und VIII).



Beschreibung der Versuche.

Salicylsaures Dibenzyl-dipyridylum + 4H₂O: Krystallisiert aus der tief orangefarbenen Lösung von 5 g Dipyridyl-Dibrom-benzylat und 4 g salicylsaurem Barium in wenig Wasser. Umkrystallisieren aus Wasser. Rautenförmige Blättchen von der Farbe des Kaliumbichromats.

Anthranilsaures Dibenzyl-dipyridylum + 4H₂O: Darstellung ähnlich wie bei der vorhergehenden Substanz aus ungefähr gleichen Gewichtsmengen Dipyridyl Dibrom-benzylat und anthranilsaurem Barium. Violette, derbe Prismen.

Die Darstellungsweise der anderen Substanzen ist in der Tabelle auf S. 952 angedeutet, welche auch deren wichtigste Eigenschaften enthält.

140. J. Salkind und Z. Stetzuro: Umlagerungen der Dibrom-naphthaline durch Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 7. Februar 1931).

Im September-Heft der vorjährigen Berichte¹⁾ ist eine Abhandlung von H. Lohfert erschienen („Umlagerungen bromierter Naphthaline durch Aluminiumchlorid“), die, unserer Ansicht nach, einiger Berichtigungen bedarf.

H. Lohfert nimmt nämlich an, mit 1.2-Dibrom-naphthalin gearbeitet zu haben. Dieses Dibromid wurde von ihm nach Guareschi²⁾ durch Eintropfen von Brom in eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von Naphthalin dargestellt. Nun ist aber das Produkt vom Schmp. 68°, das auf diese Weise erhalten werden kann, gar nicht 1.2-Dibrom-naphthalin, sondern ein Gemisch von 1.4- und 1.5-Dibrom-naphthalin, wie zuerst schon Armstrong und Rossiter³⁾ erkannt haben und unlängst⁴⁾ in unserem Laboratorium eingehend geprüft und bestätigt wurde. Dieses Gemisch läßt sich allerdings nicht durch Krystallisation aus Alkohol in seine Komponenten zerlegen, kann aber, z. B. durch Krystallisation aus Petroläther, gespalten werden.

Die Herkunft von 1.4- und 1.5-Dibrom-naphthalin, die H. Lohfert beim Erwärmen des Gemisches von Schmp. 68° mit Aluminiumchlorid erhalten hat, bleibt also unbewiesen: das Ausgangsprodukt enthält schon beide

⁶⁾ vergl. auch P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 11 [1927].

¹⁾ B. 63, 1939 [1930].

²⁾ A. 222, 265.

³⁾ Chem. News 65, 59.

⁴⁾ J. Salkind u. S. Faermann, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 62, 1028; C. 1930, II 3282.

Dibromide, und wenn die Menge von einem sich infolge einer Reaktion ändert, läßt sich nun das zweite in reinem Zustande isolieren. Es ist allerdings möglich, daß nebenbei auch Umlagerung stattfindet. Die großen Ausbeuten an 1.5-Dibrom-naphthalin (bis 50%) machen es wahrscheinlich, daß eine gewisse Menge von 1.4-Dibrom-naphthalin sich in das 1.5-Derivat umlagern kann.

Auch die Struktur des von H. Lohfert erhaltenen Aceto-dibrom-naphthalins (Schmp. 146°) bleibt unbestimmt; jedenfalls kann es kaum Aceto-1.2-dibrom-naphthalin sein.

Uns interessierte am meisten die Umlagerung in das Dibrom-naphthalin von Schmp. 159°, die H. Lohfert beobachtet hat. Dieses Produkt konnte entweder aus 1.4-Dibrom-naphthalin oder aus 1.5-Dibrom-naphthalin, oder auch aus den beiden entstanden sein. Um diese Frage aufzuklären, haben wir Versuche mit dem reinen (1.4- und 1.5-) Dibromid angestellt. Wir konnten in beiden Fällen ein Dibrom-naphthalin von Schmp. 159° isolieren. Um sicher zu sein, daß es wirklich 2.6-Dibrom-naphthalin war, haben wir diese Verbindung nach Fosling⁵⁾ dargestellt, und mittelst Mischprobe die Identität von diesem Präparat mit dem durch Umlagerung gewonnenen Dibrom-naphthalin festgestellt. 1.4-Dibrom-naphthalin, wie auch 1.5-Dibrom-naphthalin verwandeln sich also beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in einen Strom von Salzsäuregas in dasselbe 2.6-Dibrom-naphthalin.

Beschreibung der Versuche.

1. 10 g 1.4-Dibrom-naphthalin (Schmp. 81°), 25 g Aluminiumchlorid und 75 g Schwefelkohlenstoff wurden 7 Stdn. auf dem Wasserbade bis zum Sieden unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas erwärmt. Die Lösung wurde abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand, der ziemlich viel Harz enthielt, zuerst aus Petroläther und dann aus Alkohol mit etwas Knochenkohle umkrystallisiert. Es resultierten weiße, glänzende Tafeln, Schmp. 159.5—160.5°.

0,2155 g Sbst.: 0,1197 g Br.—0,2068 g Sbst. in 14,555 g Benzol (kryoskop): $\Delta = 0,255^\circ$.

$C_{10}H_6Br_2$. Ber. Br 55,91, Mol.-Gew. 285,9. Gef. Br. 55,54, Mol.-Gew. 284,1.

2. 10 g 1.5-Dibrom-naphthalin wurden unter denselben Bedingungen wie bei 1 6 $\frac{1}{2}$ Stdn. erwärmt und in derselben Weise weiter verarbeitet. Das erhaltene Dibromid zeigte denselben Schmp. Mischproben mit nach 1 dargestelltem Dibromid, sowie mit dem nach Fosling erhaltenen 2.6-Dibrom-naphthalin hatten denselben Schmp.

Die Ausbeuten an 2.6-Dibrom-naphthalin betragen etwa 20—30% d. Th. Die Verharzung ließe sich wahrscheinlich abschwächen, wenn man die Umlagerung unter mildereren Bedingungen sich abspielen ließe.

Leningrad, 25. Januar 1931

⁵⁾ B. 22, 1401 [1889].