

Die methanol. Lösung des nicht krist. Destillationsrückstandes wurde mit 30 ccm Wasser gefällt; aus der entstandenen sauren Lösung wurden die Basen mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach starkem Einengen mit äther. Pikrinsäure versetzt; es schieden sich 175 mg *p*-Toluidin-pikrat vom Schmp. 180° ab.

Ein (von W. Grill) in gleicher Weise mit 2.5 g Schwefeltrioxyd (31 mMol) und 7.3 ccm Toluisonitril (60 mMol) durchgeführter Ansatz wurde nach Beendigung der eigentlichen Reaktion an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, und sämtliche flüchtigen Reaktionsprodukte i. Hochvak. (zum Schluß 2 Stdn. aus einem kochenden Wasserbad) in eine mit verd. Natronlauge beschickte und mit flüss. Stickstoff gekühlte Falle abdestilliert. Hier schieden sich nach dem Auftauen innerhalb mehrerer Tage bis zu 0.5 g Di-*p*-tolyl-harnstoff (3.5 mMol) ab, dessen Anteil am Reaktionsprodukt jedoch noch etwas höher angesetzt werden muß, da der Destillationsrückstand noch nach Isocyanat roch. Aus der wäßr. Phase fielen nach Oxydation mit konz. Salpetersäure und Zusatz von Bariumchlorid 4.9 g Bariumsulfat (21 mMol) aus, während eine Blindprobe ohne Salpetersäure-Zusatz nahezu keine Bariumsulfat-Fällung ergab. Danach waren etwa  $\frac{2}{3}$  des eingesetzten Schwefeltrioxyds in flüchtiges Schwefeldioxyd übergegangen.

*p*-Toluisonitril und Phenylisocyanat: Auf 3.21 ccm *p*-Toluisonitril wurden nach kurzem Trocknen und Entgasen i. Hochvak. 3.24 ccm Phenylisocyanat destilliert. Abgesehen von einer über Nacht erfolgenden Abscheidung von 0.1 g *N*-Phenyl-*N'*-*p*-tolyl-harnstoff, der nach Aufnahme mit Äther ungelöst zurückblieb, trat keine Reaktion ein. Die Entstehung des Harnstoff-Derivates ist auch hier zweifellos auf eine geringfügige Verunreinigung des eingesetzten *p*-Toluisonitrils mit (2%) *p*-Toluidin zurückzuführen.

Versucht man, die Umsetzung in äther. Lösung durch Zusatz von Borfluorid, das auf die eingefrorene Lösung destilliert wird, zu aktivieren, so tritt sofort die in der vorstehenden Abhandlung\*\*) beschriebene Verkohlung bzw. Polymerisation des Toluisonitrils ein.

## 21. Franz Schütz † und Kurt Hahnfeld: Über Chloradditionsprodukte des Naphthalins

[Aus dem Zentrallaboratorium der Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke Akt. Ges., Lülsdorf/Rhein]

(Eingegangen am 14. November 1951)

Beim Behandeln von Naphthalin mit flüssigem Chlor entstehen zwei bisher noch nicht bekannte Tetrachlornaphthalintetrahydride; ihr Verhalten bei der thermischen und alkalischen Zersetzung sowie bei der Oxydation mit Salpetersäure wird beschrieben.

Wie von verschiedenen Autoren<sup>1,2,3,4,5</sup>) gefunden worden ist, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Naphthalin unter Ausschluß von Substitutionskatalysatoren stets als kristallisiertes Hauptprodukt das 1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalintetrahydrid-(1.2.3.4) („ $\alpha$ -Naphthalintetrachlorid“) vom Schmp. 182°. Daneben entstehen teils durch Substitution, teils durch Addition verschiedene z. Tl. flüssige Chlor-Derivate des Naphthalins.

A. Laurent<sup>1</sup>) und E. Fischer<sup>4</sup>) beschreiben noch ein zweites, sog.  $\beta$ -Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 116–118°, das von anderen Autoren<sup>6,7</sup>) jedoch nicht aufgefunden werden konnte.

1) Ann. Chim. Phys. [2] 52, 275 [1833].    2) A. Faust u. E. Saame, A. 160, 65 [1871].

3) E. Schwarzer, B. 10, 379 [1877].    4) E. Fischer, B. 11, 735 [1878].

5) P. u. E. Depouilly, Bull. Soc. chim. Paris IV, 10 [1865].

6) A. R. Leeds u. E. Everhart, Journ. Amer. chem. Soc. 2, 208 [1880].

7) W. R. Orndorff u. C. B. Moyer, Journ. Amer. chem. Soc. 19, 262 [1897].

Bei unseren Versuchen, in denen wir Chlorgas auf Naphthalin, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, einwirken ließen, konnten wir die Ergebnisse der oben angeführten Autoren insofern bestätigen, als wir als kristallisierte Substanz in der Hauptsache Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 182° (etwa 30% des Gewichts des eingesetzten Naphthalins) und in geringerer Menge  $\alpha$ -Chlor-naphthalin-tetrachlorid,  $C_{10}H_7Cl_4$ , vom Schmp. 129° und 1.4-Dichlor-naphthalin,  $C_{10}H_6Cl_2$ , vom Schmp. 68° isolieren konnten. In ebenfalls geringer Menge konnte noch eine Substanz vom Schmp. 131–132° und der Zusammensetzung  $C_{10}H_8Cl_4$  isoliert werden.

In besserer Ausbeute entsteht diese Substanz – im folgenden „ $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid“ genannt –, wenn man Naphthalin mit flüssigem Chlor zur Reaktion bringt. Auf diese Weise erhielten wir als kristallisiertes Hauptprodukt  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid (etwa 55% des Gewichts des angewandten Naphthalins) neben einem Gemisch z. Tl. flüssiger Reaktionsprodukte.

Das  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid kristallisiert aus Äthanol in derben Nadeln, die bei 131–132° unter Chlorwasserstoff-Entwicklung schmelzen. Erhitzt man das  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid über den Schmelzpunkt hinaus bis zum Nachlassen der HCl-Entwicklung auf etwa 250° so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt 2.3-Dichlor-naphthalin vom Schmp. 119° isolieren. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht das  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid vorwiegend in 1.4-Dichlor-naphthalin vom Schmp. 68° über, während das  $\alpha$ -Naphthalintetrachlorid bei dieser Behandlung das als „ $\alpha$ -Dichlornaphthalin“ beschriebene<sup>8)</sup> Gemisch (Schmp. 39°) von 1.3- und 1.4-Dichlor-naphthalin liefert.

Während verschiedene Autoren<sup>9)</sup> das bei 39° schmelzende sog. „ $\alpha$ -Dichlor-naphthalin“ als eine einheitliche Substanz bezeichnen, halten es Armstrong und Wynne für ein Gemisch von 1.3- und 1.4-Dichlor-naphthalin. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnten wir bestätigen, da es gelang, durch gemeinsame Kristallisation gleicher Mengen von 1.3- und 1.4-Dichlor-naphthalin aus Methanol eine in feinen Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmp. 39° zu erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Zersetzung von  $\alpha$ -Naphthalintetrachlorid gewonnenen  $\alpha$ -Dichlornaphthalin zeigte keine Erniedrigung.

Das 1.4-Dichlor-naphthalin war durch alkalische Zersetzung von  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid erhalten worden, während das 1.3-Dichlor-naphthalin nach H. Erdmann<sup>10)</sup> und P. T. Cleve<sup>11)</sup> durch Chlorierung von acetyliertem  $\alpha$ -Naphthylamin, anschließende Abspaltung der Acetylgruppe, Diazotierung und Verkochen mit Alkohol gewonnen worden war.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid ebenso wie die  $\alpha$ -Verbindung Phthalsäure.

Hinsichtlich der Konstitution des  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorids folgt aus der Bildung von Phthalsäure, daß sich die 4 Chloratome in demselben Ring des Naphthalinkerns befinden. Die Bildung von 1.4- und 2.3-Dichlor-naphthalin bei der Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff spricht gleichfalls

<sup>8)</sup> H. E. Armstrong u. W. P. Wynne, Chem. News 58, 264, 61, 273, 284 [1890]; Proceed., chem. Soc. London 4, 106 [1888]. <sup>9)</sup> z. B. O. Wideman, B. 15, 2100 [1882].

<sup>10)</sup> A. 275, 255 [1893]. <sup>11)</sup> B. 23, 954 [1890].

dafür, daß die Chloratome in der 1-, 2-, 3- und 4-Stellung addiert sind. Das  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 131–132° stellt somit ein 1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), d.h. ein Stereoisomeres des bisher bekannten  $\alpha$ -Naphthalintetrachlorids vom Schmp. 182° dar.

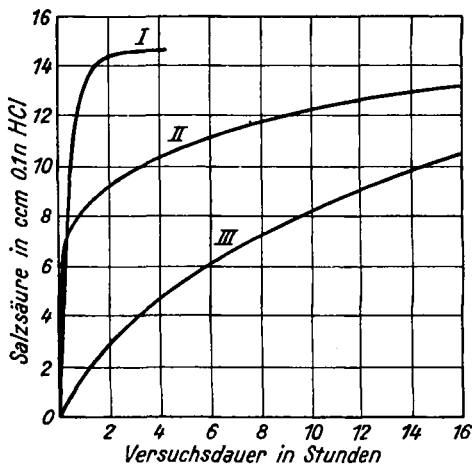
In wesentlich geringerer Menge läßt sich aus dem Gemisch, das bei der Einwirkung von flüssigem Chlor auf Naphthalin entsteht, noch eine zweite Verbindung der Zusammensetzung  $C_{10}H_8Cl_4$  – im folgenden als „ $\delta$ -Naphthalintetrachlorid“ bezeichnet – in Form von schuppenförmigen Kristallen vom Schmp. 95–96° isolieren. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert diese Verbindung ebenfalls Phthalsäure; sie geht bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydroxyd zu mindestens 60% in 2.3-Dichlor-naphthalin über. Dem  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid kommt daher – ebenso wie dem  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid – die Struktur eines 1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) zu.

Tafel 1. Löslichkeit der Naphthalintetrachloride bei 20°

Lösungsmittel	g Naphthalintetrachlorid/100 g Lösgam.		
	$\alpha$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -
Aceton .....	7.4	19.3	118.0
Benzol .....	4.7	16.1	63.0
Methanol .....	0.5	1.4	7.8

Die 3 isomeren Naphthalintetrachloride unterscheiden sich in ihren Löslichkeiten deutlich voneinander, wie aus der Tafel I ersichtlich ist. Durchgängig zeigt das  $\alpha$ -Isomere die geringste und das  $\delta$ -Isomere die größte Löslichkeit.

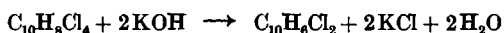
Bei der Behandlung mit Alkali geben die Naphthalintetrachloride nicht nur verschiedene Reaktionsprodukte, sondern zeigen bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen (niedrige Konzentration und niedrige Temperatur) deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus der Abbildung ersichtlich ist.



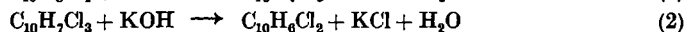
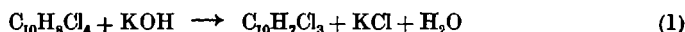
Abbild. Abspaltung von HCl aus  $\alpha$ - (I),  $\gamma$ - (III) und  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid (II) mittels Kaliumhydroxyds bei 20°. Ansatz: 0.200 g  $C_{10}H_8Cl_4$ , 20.1 ccm 0.1 n KOH in 50 ccm Methanol + Aceton

Für das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere läßt sich aus dem Alkaliverbrauch mit hinreichender Konstanz für eine Reaktion zweiter Ordnung eine Konstante berechnen, wenn man den Alkaliverbrauch nur mit der Hälfte seines Wertes in die Rechnung einsetzt. Dieses Verfahren

erweist sich als notwendig, wenn man von der Annahme ausgeht, daß von den beiden Reaktionen, in die sich die Gesamtreaktion



formal zerlegen läßt:



die Reaktion (1) wesentlich langsamer als die Reaktion (2) verläuft und somit geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>12</sup>).

Aus den Tafeln 2 und 3 ist der Wert der Reaktionskonstanten für das  $\alpha$ -Isomere zu  $K=3.00$  und für das  $\gamma$ -Isomere zu  $K=0.088$  zu entnehmen.

Tafel 2. Alkalische Zersetzung des  $\alpha$ -Naphthalintetrachlorids  
(Schmp. 183°,  $14.81 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4/l$  (b),  $20.10 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{KOH}/l$  (a))

Reakt.-Zeit Min. (t)	0	5	15	20	25	30	40	90
Mol $\text{KOH}/l$ verbr. (x)	0.00	3.55	7.60	8.67	9.48	10.30	11.35	13.72
$\frac{t}{t(a-b)} \times \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$	—	3.02	3.13	2.99	2.90	2.97	2.94	3.07
							(i. Mittel 3.00)	

Tafel 3. Alkalische Zersetzung des  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorids  
(Schmp. 131–132°,  $14.81 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4/l$  (b),  $20.10 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{KOH}/l$  (a))

Reakt.-Zeit Min. (t)	0	120	180	240	300	360	420	480	540
Mol $\text{KOH}/l$ verbr. (x)	0.00	2.84	3.61	4.66	5.10	6.25	6.45	7.35	7.69
$\frac{t}{t(a-b)} \times \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$	—	0.095	0.086	0.090	0.082	0.092	0.083	0.091	0.088
							(i. Mittel 0.088)		

Es ist nun nicht möglich, nach dem geschilderten Verfahren für das  $\delta$ -Isomere ebenfalls eine Reaktionskonstante zu bestimmen. Dies gelingt erst, wenn man die Annahme macht, daß die Reaktion (1) wesentlich schneller als die Reaktion (2) verläuft. In diesem Falle können für den Beginn und das Ende der Reaktion aus dem Alkaliverbrauch je eine Konstante für eine Reaktion 2. Ordnung bestimmt werden.  $K_1$  — aus dem Alkaliverbrauch in den ersten 10 Min. der gesamten Versuchsdauer errechnet — entspricht dann der Reaktion (1) und  $K_2$  — aus dem Alkaliverbrauch nach der 60. Min. errechnet — entspricht dann der Reaktion (2).

Tafel 4. Alkalische Zersetzung des  $\delta$ -Naphthalintetrachlorids  
(Schmp. 96°,  $14.81 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4/l$  (b),  $40.20 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{KOH}/l$  (a))

Reakt.-Zeit Min. (t)	0	5	10	
Mol $\text{KOH}/l$ verbr. (x)	0.00	9.40	12.60	
$\frac{t}{t(a-b)} \times \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$	—	5.8	6.0	(i. Mittel 5.9)

Als Beginn der Reaktionszeit für die Reaktion (2) wurde die 60. Minute der gesamten Versuchsdauer angenommen. Aus dem Alkaliverbrauch bis zu diesem Zeitpunkt wurde unter der Annahme, daß die Reaktion (1) praktisch zu Ende abgelaufen ist, die Ausgangskonzentration b für das hypothetische Zwischenprodukt  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$  und a für das Kaliumhydroxyd errechnet.

<sup>12</sup>) Vergl. St. J. Cristol, Journ. Amer. chem. Soc. 69, 338 [1947].

Tafel 5. Alkalische Zersetzung des  $\delta$ -Naphthalintetrachlorids  
(Schmp. 96°,  $12.8 \times 10^{-3}$  Mol  $C_{10}H_6Cl_4/l$  (b),  $23.36 \times 10^{-3}$  Mol KOH/l (a))

Reakt.-Zeit Min. (t)	60	120	180	240	300	360	420	480	720	1020
Mol KOH/l verbr. (x)	1.64	2.74	3.86	4.62	5.52	5.98	6.56	7.26	9.54	9.98
$\frac{t}{t(a-b)} \times \ln \frac{K_2(a-x)b}{(b-x)a}$	0.102	0.092	0.094	0.090	0.093	0.088	0.088	0.092	0.111	0.086

(im Mittel 0.094)

Aus den Tafeln 4 und 5 ergeben sich für die alkalische Zersetzung des  $\delta$ -Naphthalintetrachlorids im Mittel die Werte  $K_1=5.9$  und  $K_2=0.094$ .

Falls dem angedeuteten Reaktionsschema mehr als formale Bedeutung zukommt, müßte es auf Grund des Unterschiedes der Reaktionskonstanten möglich sein, eine entsprechend der Reaktion (1) entstehende Verbindung  $C_{10}H_6Cl_3$  oder deren Umwandlungsprodukte zu isolieren.

Cristol<sup>12)</sup> und Luther u. Mitarbb.<sup>13)</sup> ziehen aus der Geschwindigkeit der Salzsäure-Abspaltung bei den stereoisomeren Hexachlorcyclohexanen Schlüsse hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Chlor- und Wasserstoffatome im Hexachlorcyclohexan-Molekül. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß die HCl-Abspaltung bevorzugt an zwei benachbarten C-Atomen erfolgt, bei denen sich das Cl- und H-Atom in Transstellung befinden. Die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung verläuft dann parallel der Anzahl der Transabspaltungsmöglichkeiten. Überträgt man diese Gedankengänge auf die Naphthalintetrachloride, so würden sich für das  $\alpha$ -Isomere 2, für das  $\delta$ -Isomere 1 und für das  $\gamma$ -Isomere 0 Transabspaltungsmöglichkeiten ergeben. Wenn man in erster Annäherung den hydroaromatischen Ring als eben betrachtet, würden sich die im folgenden angegebenen Anordnungsmöglichkeiten für die Cl-Atome bezogen auf die Ringebene ergeben:

Tafel 6. Anordnungsmöglichkeiten für die Cl-Atome in den Naphthalintetrachloriden

$C_{10}H_6Cl_4$	Zahl der möglichen Transabspaltungen	Mögliche Anordnungen der Cl-Atome
$\alpha$	2	$\frac{1\ 2\ 3\ 4}{\quad\quad\quad}$ $\frac{1\ 2}{\quad\quad\quad}$ <span style="margin-left: 200px;"><math>\quad\quad\quad 3\ 4</math></span>
$\delta$	1	$\frac{1\ 2\ 3}{\quad\quad\quad}$ $\frac{1\ 2\ 4}{\quad\quad\quad}$ <span style="margin-left: 100px;"><math>\quad\quad\quad 4</math></span> <span style="margin-left: 100px;"><math>\quad\quad\quad 3</math></span>
$\gamma$	0	$\frac{1\ 3}{\quad\quad\quad}$ $\frac{1\ 4}{\quad\quad\quad}$ <span style="margin-left: 50px;"><math>\quad\quad\quad 2\ 4</math></span> <span style="margin-left: 50px;"><math>\quad\quad\quad 2\ 3</math></span>

Welche Anordnung den einzelnen Isomeren tatsächlich zukommt, wird sich wahrscheinlich auf Grund physikalischer Untersuchungen angeben lassen, wie es bereits bei den stereoisomeren Hexachlorcyclohexanen geschehen ist<sup>14)</sup>.

<sup>13)</sup> H. Luther, H. Koelbel, E. Ruschenburg u. F. Lampe, Ztschr. Naturforsch. 4b, 133 [1949].

<sup>14)</sup> Vergl. H. Luther, F. Lampe, J. Goubeau u. B. W. Rodewald, Ztschr. Naturforsch. 5a, 34 [1950].

Wie einige orientierende Versuche zeigten, gehen die drei Naphthalintetrachloride bei der Einwirkung von flüssigem Chlor in drei verschiedene Verbindungen der Zusammensetzung  $C_{10}H_8Cl_{10}$  über, deren Verhalten Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

### Beschreibung der Versuche<sup>15)</sup>

Chlorierung des Naphthalins mittels flüssigen Chlors: 140 g getrocknetes und gepulvertes Naphthalin wurden in kleinen Anteilen in 1.5 l flüss. Chlor eingetragen. Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß das Chlor eisenfrei sein; es ist daher zweckmäßig, das aus einer Stahlflasche entnommene flüss. Chlor durch Destillation zu reinigen. Das Naphthalin ging unter geringer Temperaturerhöhung in Lösung. Nach beendetem Eintragen ließ man das Chlor langsam abdunsten. Es hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Reaktionsprodukt von butterartiger Konsistenz (385 g).

$\gamma$ -1.2.3.4-Tetrachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin ( $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid): Von diesem Reaktionsprodukt wurden 298 g mit 50 ccm Benzol bei Zimmertemperatur verrührt; es wurde dann abgesaugt und auf der Nutsche noch zweimal mit wenig Benzol nachgewaschen. Es hinterblieben 70 g feste Substanz, aus der durch einmaliges Kristallisieren aus 708 g Äthanol (92-proz.) 55 g nadelförmige Kristalle vom Schmp. 131–132° gewonnen wurden.

$C_{10}H_8Cl_4$  (270.0) Ber. C 44.48 H 2.99 Cl 52.52

Gef. C 44.44 H 3.30 Cl 52.32 Mol.-Gew. 274

Abspaltung von Chlor durch KOH: Ber. für den Übergang  $C_{10}H_8Cl_4 \rightarrow C_{10}H_6Cl_2 + 2HCl$  Cl 26.3 Gef. Cl 26.4.

Das  $\alpha$ -Naphthalintetrachlorid konnte bei dem hier beschriebenen Versuch nicht isoliert werden. Es bildet sich jedoch zu einem erheblichen Teil, wenn man das Naphthalin zu rasch in das flüss. Chlor einträgt.

Die Trennung von Gemischen, die etwa gleiche Mengen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid enthalten, läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus nicht zu konzentrierter Acetonlösung erreichen.

Setzt man geringe Mengen eines in organ. Lösungsmitteln löslichen Farbstoffes zu, so wird nur die  $\gamma$ -Verbindung angefärbt. Dieser Effekt konnte bei der Trennung der beiden Isomeren ausgenutzt werden.

2.3-Dichlor-naphthalin aus  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid durch thermische Zersetzung: Eine kleine Probe  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid wurde auf 250–260° erhitzt, bis die HCl-Entwicklung nachließ. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzin in der Kälte verrührt, wobei sich ein Niederschlag von 2.3-Dichlor-naphthalin abschied, der aus Äthanol in Blättchen vom Schmp. 119° kristallisierte<sup>6)</sup>.

$C_{10}H_6Cl_2$  (197.1) Ber. C 60.94 H 3.07 Cl 35.98 Gef. C 60.90 H 3.36 Cl 36.02

$\alpha$ -Naphthalintetrachlorid lieferte bei gleicher Behandlung ebenfalls 2.3-Dichlor-naphthalin.

1.4-Dichlor-naphthalin aus  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid durch Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge: 50 g  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid wurden mit 300 ccm Methanol zum Sieden erhitzt, worauf insgesamt 450 ccm methylalkohol. Kalilauge (49 g/l) anteilweise zugesetzt wurden. Nach 40 Min., als etwa die ber. Menge Alkali verbraucht war und ein weiterer Verbrauch nicht mehr festzustellen war, wurde abgekühlt. Hierbei schieden sich neben Kaliumchlorid 16 g nadelförmige Kristalle vom Schmp. 67–68° ab. Aus dem Filtrat wurden nach dem Eindampfen, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Methanol nochmals 14 g Kristalle erhalten, die mit den

<sup>15)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

oben angeführten 16 g identisch waren. Diese 30 g 1.4-Dichlor-naphthalin<sup>16)</sup> (Schmp. 68°) stellen etwa 80% der nach der S. 134 wiedergegebenen Gesamt-Gleichung möglichen Menge Dichlornaphthalin dar.

$C_{10}H_6Cl_2$  (197.1) Ber. C 60.94 H 3.07 Cl 35.98 Gef. C 60.88 H 3.45 Cl 36.05

Phthalsäure aus  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid: 25 g  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid wurden mit 250 g Salpetersäure (d 1.45), die allmählich zugesetzt wurden, 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurden 10 g schuppenförmige Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Kohle den Schmp. 197° zeigten.

$C_8H_6O_4$  (166.1) Ber. C 57.83 H 3.64 Äquiv.-Gew. 83.0

Gef. C 57.81 H 3.85 Äquiv.-Gew. 83.8 (titrimetr. mit Alkali)

$\delta$ -1.2.3.4-Tetrachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin ( $\delta$ -Naphthalintetrachlorid), Schmp. 95–96°: 1200 g Naphthalin wurden, wie oben beschrieben, mit flüss. Chlor zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Nach Abscheidung der bereits oben erwähnten krist. Stoffe wurden 1600 g eines öligen Produktes erhalten. Dieses wurde mit 340 g Pyridin versetzt, worauf sich nach einigen Tagen ein teigiges Gemisch abschied. Aus diesem wurden nach Schütteln mit Benzin, wobei Pyridinhydrochlorid und ölige Verunreinigungen abgetrennt wurden, 170 g feste Substanz erhalten. Diese wurde mehrmals umkristallisiert, wobei sich ein Gemisch von 6 Voll. Benzin und 4 Voll. Chloroform als vorteilhaft erwies. Es wurden hierbei 29 g  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid in Form von feinen Schuppen vom Schmp. 95–96° erhalten.

$C_{10}H_6Cl_4$  (270.0) Ber. C 44.48 H 2.99 Cl 52.52

Gef. C 44.10 H 3.06 Cl 52.55 Mol.-Gew. 264

Abspaltung von Chlor durch KOH: Ber. für den Übergang  $C_{10}H_6Cl_4 \rightarrow C_{10}H_6Cl_2 + 2HCl$  Cl 26.3 Gef. Cl 26.1.

2.3-Dichlor-naphthalin aus  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid: 5.4 g  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid wurden mit 23 ccm methylalkohol. Kalilauge — wie bei der Zersetzung des  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorids — zur Reaktion gebracht. Es wurden 2.4 g schuppenförmige Kristalle der Zusammensetzung  $C_{10}H_6Cl_2$  vom Schmp. 119° erhalten, die sich auf Grund des Misch-Schmelzpunktes als identisch mit dem bei der thermischen Zersetzung des  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorids erhaltenen 2.3-Dichlor-naphthalin erwiesen.

$C_{10}H_6Cl_2$  (197.1) Ber. C 60.94 H 3.07 Cl 35.98 Gef. C 60.59 H 2.84 Cl 36.46

Phthalsäure aus  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid: 5 g  $\delta$ -Naphthalintetrachlorid wurden mit 50 ccm Salpetersäure (d 1.45) zur Reaktion gebracht, wie bereits beim  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorid beschrieben. Bei entsprechender Aufarbeitung wurden 1.5 g Kristalle vom Schmp. 197° erhalten, die sich auf Grund des Misch-Schmelzpunktes als identisch mit der bei der Oxydation des  $\gamma$ -Naphthalintetrachlorids erhaltenen Phthalsäure erwiesen.

$C_8H_6O_4$  (166.1) Ber. C 57.84 H 3.64 Äquiv.-Gew. 83.0

Gef. C 57.59 H 3.72 Äquiv.-Gew. 83.9 (titrimetr. mit Alkali)

Bestimmung des Alkaliverbrauchs als Grundlage für die Berechnung der Konstanten für die Reaktion zwischen den Naphthalintetrachloriden und Alkali: Jeweils 0.200 g der zu untersuchenden Naphthalintetrachloride wurden in 10 ccm Aceton und 20 ccm Methanol gelöst und mit 20 ccm 0.1 n methylalkohol. KOH versetzt. Die Reaktionsmischungen wurden im Thermostaten bei 20° aufbewahrt und die nicht verbrauchte Kalilauge nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeiten bestimmt.

Bestimmung der insgesamt durch Alkali abspaltbaren Salzsäure: 100 bis 200 mg Substanz wurden mit 30 ccm 0.5 n äthylalkohol. KOH 45 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde u. U. abgeschiedenes Kaliumchlorid mit wenig dest. Wasser in Lösung gebracht und das gebildete Chlorid nach Volhard titriert.

<sup>16)</sup> H. Erdmann, A. 247, 351 [1888].