

HANS REIMLINGER und GEOFFREY KING

Über die Darstellung einiger Polychlor-naphthaline

Aus dem Labor der European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 18. Oktober 1961)

2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalin ließ sich durch Decarboxylierung der 2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalintetracarbonsäure darstellen. Im Verlauf von deren Synthese aus Pyren wurde das Tetradechchlor-1.2.6.7-tetrahydro-pyren isoliert. Aus dem 1.5-Diamino-4.8-dichlor-naphthalin entstand bei der Sandmeyer-Reaktion das 1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalin, dessen Struktur die analoge Darstellung des bekannten 1.5-Dichlor-4.8-dibrom-naphthalins beweist. Bei der Chlorierung des 1.5-Bis-tosylamino-naphthalins in Trichlorbenzol wurde das 2.4.6.8-Tetrachlor-Derivat erhalten, welches sich nach Abspaltung der Tosylgruppen über die Tetrazoniumsalze in 1.3.5.7-Tetrachlor-, 1.3.4.5.7.8-Hexachlor- und 1.3.5.7-Tetrachlor-4.8-dihydroxy-naphthalin überführen ließ.

Die Synthese der zum Teil als elektrische Isoliermittel, Insekticide und Fungicide verwendeten Polychlor-naphthaline durch direkte Chlorierung des Naphthalins liefert ein Gemisch zahlreicher Isomere, deren Trennung bis heute nur auf chromatographischem Wege gelingt¹⁾. Die partiell chlorierten Naphthaline werden auf Umwegen präparativ gewonnen. Bestimmte Stellen im Naphthalinmolekül kann man durch Substituenten blockieren und damit der Chlorierung entziehen. Die Substituenten müssen nachträglich entweder durch Wasserstoff oder durch Chlor ersetzt werden.

Für eine Zuordnung der IR-Banden des Naphthalinmoleküls sind Spektren geeignet substituierter Naphthalinderivate von Interesse, die z. B. dieselben Symmetrie-Verhältnisse wie Naphthalin aufweisen, wie das 1.4.5.8-Tetrachlor-, das 2.3.6.7-Tetrachlor- und das Octachlor-naphthalin. Von diesen Substanzen ist lediglich das 2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalin noch nicht beschrieben; nur die Struktur des Octachlor-naphthalins²⁾ ist mit Sicherheit bekannt.

SYNTHESE VON 2.3.6.7-TETRACHLOR-NAPHTHALIN

2.3.6.7-Tetrahalogen-naphthaline wurden bisher nicht beschrieben. In der Literatur findet sich jedoch eine Darstellungsmethode für das Dianhydrid der 2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalintetracarbonsäure³⁾ durch Oxydation von Decachlorpyren mit Oleum und konz. Salpetersäure. Wir versuchten daher, durch Decarboxylierung der entsprechenden Säure zum gewünschten Tetrachlorderivat des Naphthalins zu gelangen.

Die Synthese des Decachlorpyrens erfolgt aus dem Pyren über mehrere Stufen³⁾. Das Chlorierungsprodukt des intermediär auftretenden Isomeren Gemisches, des Hexachlorpyrens, konnte von den Autoren nicht identifiziert werden. Sie vermuteten auf Grund ihrer Analysen-

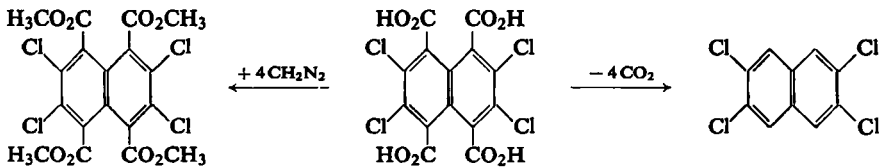
¹⁾ L. CENCELJ, Chem. Ber. 90, 346 [1957].

²⁾ A. CLAUSS und C. WENZLIK, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1169 [1886]; A. CLAUSS und P. MIELKE, ebenda 19, 118 [1886].

³⁾ H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STRECK, Liebigs Ann. Chem. 531, 1 [1937].

daten, daß ein chloriertes Pyren vorlag, welches 12—14 Chloratome neben noch 2—4 Atomen Wasserstoff enthielt. Bei Wiederholung der Reaktion unter gleichen Bedingungen, jedoch mit anschließender Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisation aus 1.2.4-Trichlorbenzol, erhielten wir eine hellgelbe Substanz vom Zers.-P. 312°. Das IR-Spektrum zeigte selbst bei größter Auflösung keine C—H-Absorption; aus der Elementaranalyse berechnet man die Bruttoformel $C_{16}Cl_{14}$. Wir nehmen an, daß es sich um ein Tetradecachlor-1.2.6.7-tetrahydro-pyren handelt, welches in der Schmelze unter Verlust von 2 Moll. Chlor in das Decachlorpyren übergeht.

Bis zum Decachlorpyren verlief die Synthese mit guten Ausbeuten; seine Oxydation lieferte 30% reines Tetracarbonsäure-dianhydrid. Aus dessen Lösung in 10-proz. Kalilauge fällt beim Ansäuern die Tetracarbonsäure aus. Mit 4 Moll. Diazomethan erhielten wir den Tetracarbonsäure-tetramethylester.



Erhitzen der Säure in Chinolin auf 240° in Gegenwart von basischem Kupfercarbonat während 45 Min. erwies sich als beste Decarboxylierungs-Methode. Die röntgenographische Untersuchung zeigte zentrosymmetrischen Bau⁴⁾. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug nur 2% d. Th.

SYNTHESE VON 1.4.5.8-TETRACHLOR-NAPHTHALIN

1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalin erhielten erstmals C. A. LOBRY DE BRUYN und F. H. VAN LEENT⁵⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von δ -Tetranitro-naphthalin mit wäbr. Salzsäure im Einschlußrohr. Die Autoren erteilten dem δ -Tetranitro-naphthalin die Struktur eines 1.2.5.8-Tetranitro-naphthalins; nach O. DIMROTH⁶⁾ und E. R. WARD⁷⁾ liegt 1.4.5.8-Tetranitro-naphthalin vor.

E. CLAR und C. MARSCHALK⁸⁾ erhielten nach der Methode von LOBRY DE BRUYN und bei der Reaktion von 1.5-Dinitro-4.8-dichlor-naphthalin mit Phosphorpentachlorid identische Produkte vom Schmp. 183°. Auf Grund der beobachteten Rotverschiebung im UV-Spektrum dieser Substanz gegenüber dem 1.4- und 1.5-Dichlor-naphthalin erteilten ihr die Autoren die Struktur eines 1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalins.

J. S. WHITEHURST⁹⁾ bromierte das 1.5-Bis-tosylamino-naphthalin in Eisessig zum 4.8-Dibrom-Deri/at, spaltete mit konz. Schwefelsäure die Tosyl-Gruppe ab und überführte die Diamino-Verbindung nach SANDMEYER in die Tetrabrom-, Dichlor-dibrom- und Dibrom-dijod-Verbindungen. Sowohl aus dem 1.5-Dibrom-4.8-diamino-naphthalin als auch aus dem 1.5-Diamino-naphthalin wurde das 1.5-Dibrom-naphthalin dargestellt, womit der Strukturbeweis für die obigen Substanzen geliefert wurde.

⁴⁾ Die IR-Spektren, die in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht werden sollen, werden an anderer Stelle eingehend diskutiert.

⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 15, 84 [1896].

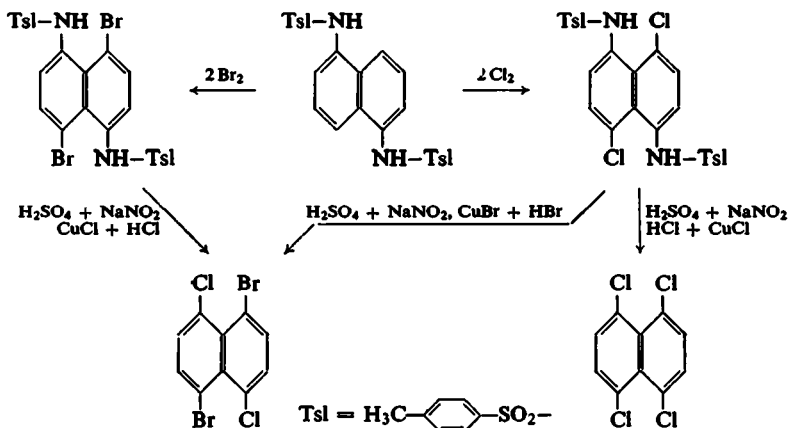
⁶⁾ O. DIMROTH und F. RUCK, Liebigs Ann. Chem. 446, 123 [1926].

⁷⁾ E. R. WARD, C. D. JOHNSON und L. A. DAY, J. chem. Soc. [London] 1959, 487.

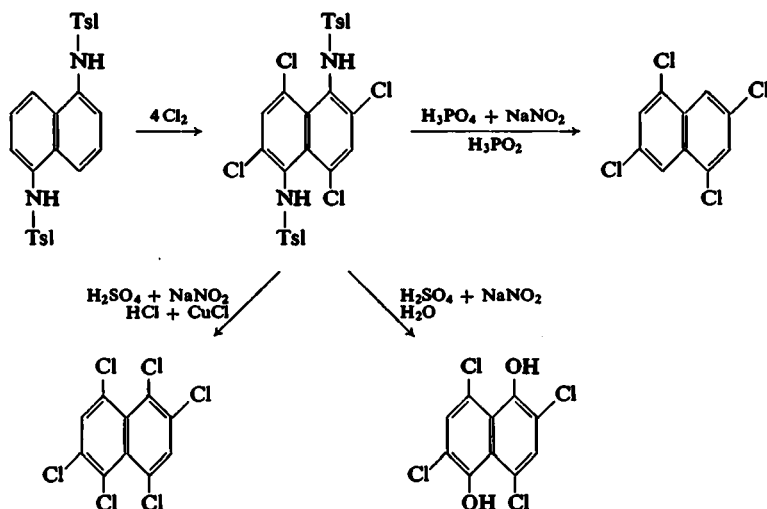
⁸⁾ E. CLAR und C. MARSCHALK, Bull. Soc. chim. France 1950, 433.

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 224.

Wir versuchten, auf analogem Wege das 1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalin durch Einwirkung von Chlor in Eisessig auf das 1.5-Bis-tosylamino-naphthalin darzustellen. Nur mit stöchiometrischen Chlormengen erhielten wir das Dichlorderivat; bei Chlorüberschuß tritt Polychlorierung ein. Nach Abspaltung der Tosylgruppe mit konz. Schwefelsäure konnte die Dichlorverbindung über das Tetrazoniumsalz nach SANDMEYER sowohl in das gewünschte Tetrachlornaphthalin als auch in das 1.5-Dichlor-4.8-dibrom-naphthalin von WHITEHURST übergeführt werden.



Durch letztere Reaktion wurde die Stellung der beiden durch direkte Chlorierung eingeführten Chloratome bewiesen und damit auch die Struktur des 1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalins. Unser Produkt war mit einem nach E. CLAR und C. MARSCHALK⁸⁾ dargestellten Präparat identisch.



Das dritte und vierte Chloratom tritt bei der Chlorierung des 4.8-Dichlor-1.5-bis-tosylamino-naphthalins in *o*-Stellung zu den Tosylamino-Gruppen ein. Nach deren

Abspaltung erhält man das 1.3.5.7-Tetrachlor-naphthalin, welches nach dem IR-Spektrum mit dem von L. CENCELJ und D. HADZI¹⁰⁾ beschriebenen Produkt identisch ist. Chloriert man das Bis-tosylamino-naphthalin in 1.2.4-Trichlor-benzol bei 110° mit einem Überschuß an Chlor, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt das Tetrachlorderivat.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. E. CLAR danken wir für das zur Verfügung gestellte Tetrachlornaphthalin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹¹⁾

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU und M. PEIREN)

Tetradecachlor-1.2.6.7-tetrahydro-pyren: 140 g Hexachlorpyren wurden in 1850 ccm Chlorsulfonsäure bei 0° eingetragen und 6 g feingepulvertes Jod zugegeben. In diese Lösung wurde ein Strom von trockenem Chlor eingeleitet. Die rotviolette Lösung bildete nach 5 Stdn. eine fast schwarze Suspension, die auf einem Glasfilter abgetrennt und mit Chlorsulfonsäure gewaschen wurde. Den Rückstand trug man unter Rühren vorsichtig in Wasser ein, filtrierte vom Unlöslichen ab und wusch mit Wasser neutral. Das getrocknete Rohprodukt kristallisierte man 2mal aus Trichlorbenzol um. Fast farblose, schwach gelbe Kristalle mit stark glänzender Oberfläche. Zers.-P. 312°. Ausb. 89 g (55% d. Th.).

$C_{16}Cl_{14}$ (688.6) Ber. Cl 72.09 Gef. Cl 72.11

2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalin: Durch Oxydation von Decachlorpyren mit Oleum und konz. Salpetersäure³⁾ wurde in 30-proz. Ausbeute das 2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalintetracarbonsäuredianhydrid erhalten. Dieses löste man in 10-proz. Kalilauge und fällte die Tetracarbonsäure mit 2n HCl als weiße, feinkristalline Substanz aus. Nach dem Trocknen über P₂O₅ wurde in Äther/Chloroform mit 4 Moll. Diazomethan der Tetramethylester dargestellt. Farblose Kristalle vom Schmp. 235°.

$C_{18}H_{12}Cl_4O_8$ (498.1) Ber. C 43.40 H 2.43 Gef. C 43.61 H 2.45

Zur Lösung von 8 g der getrockneten Tetracarbonsäure in 320 ccm Chinolin gab man 1.6 g basisches Kupfercarbonat. Das Gemisch wurde während 1 Stde. auf 240° erwärmt, das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben und der schwarze Rückstand im Soxhlet kontinuierlich mit Petroläther (Sdp. 60–80°) extrahiert. Bei Chromatographie der braunroten Petroläther-Lösung an Aluminiumoxyd (Woelm, „neutral, Akt.-St. I“) ließen sich die farbigen Verunreinigungen entfernen. Die so erhaltene farblose Lösung wurde eingedampft und der farblose Rückstand bei 85°/10⁻² Torr sublimiert und anschließend aus Äthanol kristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 135° sublimieren, ohne vorher zu schmelzen; Ausb. 2% d. Th.

$C_{10}H_4Cl_4$ (266.0) Ber. C 45.15 H 1.52 Cl 53.33 Gef. C 45.16 H 1.47 Cl 53.21

Röntgenographische Untersuchung des 2.3.6.7-Tetrachlor-naphthalins: Bei langsamer Kristallisation aus Äthanol erhielt man feine, in Richtung der a-Achse gewachsene, monokline Nadeln. Für die Dimensionen der Elementarzelle wurden mit Hilfe von Drehkristall- und

¹⁰⁾ Spectrochim. Acta [London] 7, 274 [1955].

¹¹⁾ Die Elementaranalysen wurden von Fräulein GRAF und Herrn GOES in unserem Institut ausgeführt.

Weißenberg-Aufnahmen um die *a*- und *b*-Achse unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) die folgenden Werte ermittelt: $a = 3.85 \text{ \AA}$, $b = 10.72 \text{ \AA}$, $c = 22.55 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ$. Nach der Schwebemethode bestimmte man eine Dichte von 1.676 g/cm^3 . Die Annahme von 2 Moll. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4$ in der Elementarzelle führte zu einer röntgenographischen Dichte von 1.70 g/cm^3 . Als systematische Auslöschungen wurden gefunden: $0k0$, wenn *k* ungerade; $h0l$, wenn *l* ungerade. Die Raumgruppe ist also $P 2_1/c$. Diese Raumgruppe verlangt 4 asymm. Baueinheiten in der Elementarzelle, womit das Molekül ein Symmetrie-Zentrum besitzt.

1.5-Dichlor-4.8-bis-tosylamino-naphthalin: Die Suspension von 10 g *1.5-Bis-tosylamino-naphthalin* in 300 ccm Eisessig versetzte man bei 95° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 3.2 g *Chlor* in 100 ccm Eisessig und erwärmte noch 10 Min., wobei eine rote Lösung entstand. Beim Abkühlen kristallisierte ein Teil des Dichlorderivates aus, welches abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, die beiden Rückstände vereinigt und zuerst aus Nitrobenzol, dann aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 218° , Ausb. 44% d. Th.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (535.5) Ber. C 53.83 H 3.76 N 5.23 Gef. C 53.43 H 3.66 N 5.25

1.4.5.8-Tetrachlor- und 1.5-Tetrachlor-4.8-dibrom-naphthalin: 15 g *1.5-Dichlor-4.8-bis-tosylamino-naphthalin* wurden 36 Stdn. in 60 ccm konz. Schwefelsäure gerührt. Die Lösung wurde auf 400 g Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert und in möglichst wenig konz. Schwefelsäure gelöst. Die Tetratzotierung erfolgte bei 0° mit einer Lösung von 4 g *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser. Den Überschuß an Nitrit beseitigte man mit Harnstoff.

Die Hälfte der Tetrazoniumsalzlösung wurde auf -2° abgekühlt und langsam zu einer Lösung von 13.7 g Kupfer(I)-chlorid in 300 ccm rauchender Salzsäure gegeben. Die Lösung rührte man 30 Min. bei 0° , 2 Stdn. bei Raumtemperatur und anschließend bei 95° bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Der Niederschlag wurde mit Benzol extrahiert und die Lösung über Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt. Die farblose Lösung wurde eingedampft, der Rückstand sublimiert. Farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. $182-184^\circ$. Ausb. 17% d. Th. Das Produkt war nach IR-Spektrum und Schmelzpunkt (Misch-Schmp. 183°) mit dem von CLAR und MARSCHALK⁹⁾ auf anderem Wege dargestellten *1.4.5.8-Tetrachlor-naphthalin* identisch.

Die andere Hälfte der Tetrazoniumsalzlösung führte man mit einer Lösung von 20 g Kupfer(I)-bromid in 300 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure auf analogem Wege in das *1.5-Dichlor-4.8-dibrom-naphthalin* über. Ausb. 16% d. Th.

Das Produkt war identisch mit dem nach J. S. WHITEHURST⁹⁾ dargestellten *1.5-Dichlor-4.8-dibrom-naphthalin*.

1.3.5.7-Tetrachlor-4.8-bis-tosylamino-naphthalin: A) Die Suspension von 60 g *1.5-Bis-tosylamino-naphthalin* in 2000 ccm *1.2.4-Trichlor-benzol* wurde unter Rühren auf 110° erwärmt, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. In die heiße Lösung leiteten wir während 30 Min. trockenes *Chlor* ein. Den farblosen Niederschlag filtrierte man ab, kristallisierte aus Nitrobenzol um und wusch mit Benzol und Äther. Schmp. $290-292^\circ$. Ausb. 53% d. Th. Das Filtrat wurde als Lösungsmittel für weitere Chlorierungen eingesetzt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (604.4) Ber. C 47.70 H 3.00 N 4.64 Gef. C 48.04 H 3.08 N 4.70

B) Die Suspension von 5 g *1.5-Bis-tosylamino-naphthalin* in 150 ccm Eisessig wurde auf 95° erwärmt und eine Lösung von 3.2 g *Chlor* in 50 ccm Eisessig unter Rühren während 1 Stde. zugegeben. Zuerst färbte sich die Lösung rot; nachdem etwa die Hälfte der Lösung zugegeben war, schied sich ein farbloser krist. Niederschlag ab. Man rührte, nachdem alles zugegeben war, noch 15 Min. bei 95° und filtrierte den Niederschlag heiß ab.

Dieser wurde mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet. Schmp. 288–290° (aus Nitrobenzol); Ausb. 45% d. Th.

1.3.5.7-Tetrachlor-naphthalin: Die Lösung von 5 g *1.3.5.7-Tetrachlor-4.8-bis-tosylamino-naphthalin* in 30 ccm konz. Schwefelsäure wurde bei 20° 36 Stdn. gerührt, dann auf 200 g Eis gegossen und filtriert. Der Niederschlag wurde mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet. Das Disulfat des *1.3.5.7-Tetrachlor-4.8-diamino-naphthalins* wurde in 65 ccm 85-proz. Phosphorsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 2 g *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser versetzt, anschließend 1 Stde. gerührt. Der Überschuß an Nitrit wurde mit Harnstoff beseitigt und die Tetrazoniumsalzlösung in 20 ccm einer auf –2° abgekühlten, wäbr., 50-proz. Lösung unterphosphoriger Säure eingegossen. Die Lösung wurde 16 Stdn. im Eisschrank und 5 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend erwärmte man auf 95°, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahiert. Die braunen Verunreinigungen ließen sich an einer Aluminiumoxyd-Säule adsorbieren. Die so erhaltene farblose Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Methanol, dann aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 180–181°. Ausb. 20% d. Th. Das Produkt erwies sich nach dem IR-Spektrum identisch mit dem von CENCELJ und HADZI¹⁰⁾ dargestellten.

$C_{10}H_4Cl_4$ (266.0) Ber. C 45.15 H 1.52 Gef. C 45.16 H 1.62

1.3.4.5.7.8-Hexachlor-naphthalin: Das aus 5 g *1.3.5.7-Tetrachlor-4.8-bis-tosylamino-naphthalin* durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure erhaltene Diammoniumsalz wurde in 35 ccm konz. Schwefelsäure mit 2 g *Nitrit* tetrazotiert. Die Tetrazoniumsalzlösung wurde langsam zu einer Lösung von 13.7 g CuCl in 300 ccm konz. Salzsäure bei –2° gegeben, das Gemisch 30 Min. bei 0°, 2 Stdn. bei 20° gerührt und anschließend auf dem Wasserbad 90 Min. auf 95° erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und, wie beim *1.3.5.7-Tetrachlor-naphthalin* beschrieben, weiter aufgearbeitet. Schmp. 175–177°. Ausb. 40% d. Th.

$C_{10}H_2Cl_6$ (334.9) Ber. C 35.87 H 0.60 Gef. C 36.10 H 0.72

1.3.5.7-Tetrachlor-4.8-dihydroxy-naphthalin: Das Diammoniumsalz wurde in 35 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst und die Tetrazotierung mit 2 g *Nitrit* durchgeführt. Nach der Phenol-Verkochung wurde das Produkt, wie oben beschrieben, gereinigt. Schmp. 150–152°.

$C_{10}H_4Cl_4O_2$ (298.0) Ber. C 40.28 H 1.35 Gef. C 40.22 H 1.32
