

## SISIR KUMAR GUHA

## Notiz über die Darstellung von 5-Chlor-acenaphthenchinon

Aus dem Chemischen Laboratorium des Science College, Patna (Indien)

(Eingegangen am 27. Dezember 1961)

5-Chlor-acenaphthenchinon<sup>1)</sup> ist ein bisher sehr selten verwendetes Substitutionsprodukt des Acenaphthenchinons. S. K. GUHA<sup>2)</sup> und Mitarbb. benutzten es zur Synthese von Azinen und gutausfärbenden asymm. Thioindigofarbstoffen. Im folgenden wird eine zuverlässige Methode zur Darstellung von 5-Chlor-acenaphthenchinon über 5-Chlor-acenaphthen<sup>3)</sup> beschrieben.

*5-Chlor-acenaphthen*: 20 g *Acenaphthen* werden in 50 ccm kaltem Chloroform in einem 250-ccm-Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem, zweimal rechtwinklig gebogenem Glasrohr gelöst. Unter Schütteln gibt man vorsichtig 10.7 ccm *Sulfurylchlorid* zu. Die nach kurzer Zeit einsetzende Reaktion wird durch Eintauchen des Kolbens in ein Eisbad gemäßigt. Der Ansatz bleibt 4–5 Tage bei Raumtemperatur stehen. Der nach Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibende Sirup ergibt bei der Destillation aus einem seitlich mit Asbestpapier verkleideten 100-ccm-Destillierkolben zwei Fraktionen (305–310° und 310–315°), die, aus Äthanol umkristallisiert, 11–12 g (39–42% d. Th.) cremefarbener Kristalle von *5-Chlor-acenaphthen*, Schmp. 67–68°, liefern. Sie sind für die nächste Umsetzung rein genug. Nach weiterem Umkristallisieren schmelzen sie, entspr. den Lit.-Angaben<sup>3)</sup>, bei 69–70°.

$C_{12}H_9Cl$  (188.6) Ber. Cl 18.82 Gef. Cl 18.45

*5-Chlor-acenaphthenchinon*: 5 g *5-Chlor-acenaphthen* werden in einer Porzellanschale (18.5 cm Ø) in 46 ccm warmem Eisessig gelöst und im Wärmeschrank auf 103° erhitzt. Nach Entfernung der Heizquelle fügt man 10 g geschmolzenes, fein gepulvertes Natriumdichromat auf einmal zu und rührt mit einem Thermometer, bis die anfangs heftig und unter Schäumen erfolgende Reaktion allmählich schwächer wird. Die Reaktionstemperatur soll 120° nicht übersteigen. Die dunkelgrüne Masse wird mit heißem Wasser verrührt, abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Den nun ziegelroten krist. Niederschlag rührt man 1½ Stdn. mit 50 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung bei 80–85°, wäscht ihn dann alkalifrei und extrahiert ihn zweimal mit 30 ccm kochender 40-proz. Natriumhydrogensulfidlösung. Die Auszüge werden bei Raumtemperatur zur Kristallisation beiseite gestellt, dann unter Rühren auf 65–70° erwärmt und filtriert. Hierdurch wird 4-Chlor-naphthalsäure-anhydrid entfernt, das der

<sup>1)</sup> K. DZIEWONSKI und M. ZAHREWSKA-BARANOWSKA, Bull. int. Acad. polon. 1927, 3A, 65, C. A. 21, 2682 [1926]; G. T. MORGAN und A. H. HARRISON, J. Soc. chem. Ind. [London] 49, 413 T [1930], C. A. 25, 3988 [1931].

<sup>2)</sup> S. K. GUHA, J. chem. Soc. [London] 1931, 582; J. Indian chem. Soc. 9, 423 [1932], C. A. 27, 1758 [1933]; J. Indian chem. Soc. 10, 679 [1933], C. A. 28, 3905 [1934]; J. Indian chem. Soc. 13, 94 [1936], C. A. 30, 4674 [1936]; J. Indian chem. Soc. 15, 20 [1938], C. A. 32, 4787 [1938]; J. Indian chem. Soc. 16, 127 [1939], C. A. 33, 9647 [1939]; J. Indian chem. Soc. 20, 37 [1943], C. A. 37, 6897 [1943]; S. K. GUHA und J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. 25, 429 [1948], C. A. 43, 4855 [1949]; S. K. GUHA und A. K. SINHA, J. Indian chem. Soc. 29, 415 [1952], C. A. 47, 3569 [1953]; J. Indian chem. Soc. 34, 771 [1957], C. A. 52, 6797 [1958]; S. K. GUHA und J. N. CHATTERJEA, Chem. Ber. 92, 2768 [1959].

<sup>3)</sup> F. SACHS und G. MOSEBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2473 [1910]; H. CROMPTON und M. WALKER, J. chem. Soc. [London] 101, 958 [1912]; N. GOTO und Y. NAGAI, J. chem. Soc. [Japan], ind. Chem. Sect. 55, 505, 660 [1952], C. A. 48, 13669 [1954]; 49, 1681 [1955].

Alkalibehandlung entgangen war. Die verbleibende krist. Hydrogensulfitverbindung wird mit Wasser behandelt, unter Rühren auf 60–65° erwärmt und abfiltriert. Das Filtrat ergibt, mit verd. Schwefelsäure gekocht, 1–1.15 g (17–20% d. Th.) gelbe Nadeln von *5-Chlor-acenaphthenchinon*. Schmp. 212–213° (aus Eisessig) (Lit. <sup>1)</sup>: 212–213°.

$C_{12}H_7ClO_2$  (216.6) Ber. Cl 16.38 Gef. Cl 16.82

---