

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964); F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL & E. VOGEL, *Helv.* **48**, 1494 (1965).
 [2] G. M. BADGER, J. A. ELIS & G. E. LEWIS, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 82.
 [3] G. M. BADGER, J. A. ELIS & G. E. LEWIS, *Austral. J. Chemistry* **18**, 70 (1965).
 [4] R. ZAHRADNIK, persönliche Mitteilung.
 [5] A. D. McLACHLAN, *Molec. Physics* **3**, 233 (1960).
 [6] C. A. COULSON & M. D. POOLE, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 220.
 [7] C. N. BANWELL & N. SHEPPARD, *Molec. Physics* **3**, 351 (1960).
 [8] «High Resolution NMR. Spectra of Organic Compounds»; VARIAN ASS., Palo Alto, 1962, Vol. 1, Nr. 52.
 [9] H. VAN VILLIGEN, J. A. M. VAN BROEKHOVEN & E. DE BOER, *Molec. Physics.* **12**, 533 (1967).

43. Herstellung von 1,4-Dichlornaphtalin aus 1,4-Dichlor-5-nitro-naphtalin

von P. Kniel

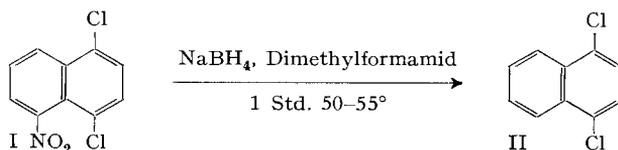
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(2. II. 68)

Summary. Treatment of 1,4-dichloro-5-nitro-naphthalene with sodium borohydride in dimethylformamide yielded 1,4-dichloronaphthalene (80–83%).

Die Hydrogenolyse einer aromatischen Nitrogruppe wurde erstmals von SHINE & TSAI beschrieben, die aus 1-Nitronaphtalin durch Umsatz mit Natriumborhydrid in Diglyme 7,3% Naphtalin erhielten [1]. Wie aus Untersuchungen von SEVERIN *et al.* hervorgeht, werden einige Polynitroaromaten mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden Nitrocyclohexanen oder Nitrocyclohexenen umgesetzt, aus denen sich unter geeigneten Bedingungen ein Mol-Äqu. salpetrige Säure abspalten lässt [2] [3]. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde die Überführung von 1-Nitronaphtalin in Naphtalin über eine Kernhydrierung formuliert [3]. Zwei weitere Hydrogenolysen von Nitrogruppen bei Polynitroaromaten wurden durch KAPLAN bekannt, der fand, dass bei der Einwirkung von Natriumborhydrid auf *s*-Trichlor-trinitro-benzol oder 1,3-Dinitro-2,4,6-trichlor-benzol je eine Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird [4].

Im Verlauf von Dehalogenierungsversuchen an Naphtalinderivaten beobachteten wir, dass die Nitrogruppe von 1,4-Dichlor-5-nitro-naphtalin I unter der Einwirkung von Natriumborhydrid leicht durch Wasserstoff ersetzt wird. Bei Durchführung der



Reaktion in Dimethylformamid betrug die Ausbeute an reinem 1,4-Dichlornaphtalin II 80–83% der Theorie¹⁾.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen entstanden aus 1-Nitronaphtalin oder 1-Brom-5-nitro-naphtalin nur Spuren der entsprechenden Hydrogenolyseprodukte Naphtalin und 1-Bromnaphtalin; die im übrigen nicht näher untersuchten Reaktionsgemische waren aber frei von Ausgangsmaterial.

Experimentelles. – Die Smp. wurden im Flüssigkeitsbad mit einem Satz ANSCHÜTZ-Thermometer bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR.-Spektren wurden in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Instrument Mod. 221 aufgenommen.

Ausgangsmaterial: Technisches 1,4-Dichlor-5-nitro-naphtalin (I), aus Äthylalkohol umkristallisiert: blassgelbe Nadeln vom Smp. 93,5–94°.

$C_{10}H_5Cl_2NO_2$	Ber. C 49,62	H 2,08	Cl 29,29	N 5,79%
(242,07)	Gef. „ 49,52	„ 2,03	„ 29,52	„ 5,74%

1,4-Dichlornaphtalin (II). Zu einer 50° warmen Lösung von 1,8 g $NaBH_4$ in 50 ml Dimethylformamid wurde unter Rühren und leichtem Kühlen innert 20 Min. bei 50–55° eine Lösung von 7,26 g 1,4-Dichlor-5-nitro-naphtalin (I) (0,03 Mol) in 40 ml Dimethylformamid getropft. Anschliessend wurde 1 Std. bei 50–55° gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 500 ml Wasser und 40 ml 2N H_2SO_4 ausgetragen. Die beige Suspension wurde nach 2 Std. Stehen filtriert, und der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 5,20 g rohes 1,4-Dichlornaphtalin (II) vom Schmelzbereich 63–66°. Das Rohprodukt wurde an 20 g Alox neutral, Aktivität I, mit Hexan (Isomerenmisch) als Eluiermittel chromatographiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels fielen 4,80 g (81,2% d. Th.) weisse Nadeln vom Smp. 67,5–68° an; IR.-Spektrum identisch mit dem von authentischem 1,4-Dichlornaphtalin, mit welchem auch keine Smp.-Depression erfolgte.

$C_{10}H_6Cl_2$ (197,07)	Ber. C 60,95	H 3,07	Cl 35,98%	Gef. C 61,11	H 3,19	Cl 35,90%
--------------------------	--------------	--------	-----------	--------------	--------	-----------

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. W. PADOWETZ durchgeführt. Herrn PD Dr. R. F. ZÜRCHER von unserer physikalischen Abteilung danke ich für die Interpretation der Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. J. SHINE & M. TSAI, *J. org. Chemistry* 23, 1592 (1958).
- [2] TH. SEVERIN & R. SCHMITZ, *Chem. Ber.* 95, 1417 (1962); TH. SEVERIN & M. ADAM, *ibidem* 96, 448 (1963).
- [3] TH. SEVERIN, R. SCHMITZ & H.-L. TEMME, *Chem. Ber.* 96, 2499 (1963).
- [4] L. A. KAPLAN, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 740 (1964).
- [5] P. KOVACIC & J. F. GORMISH, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3824 (1966).

¹⁾ Das für Vergleichszwecke benötigte 1,4-Dichlornaphtalin wurde aus 1-Amino-5,8-dichlor-naphtalin nach der von KOVACIC & GORMISH beschriebenen Methode hergestellt [5].