

Naphthalintetrachloride.

Von

M. Müller, Buenos Aires*.

(Eingelangt am 31. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Die vier Naphthalintetrachloride vom Schmp. 182°, 116 bis 118°, 97 bis 98° und 132 bis 133° (α - bis δ -I) sind Stereoisomere der 1,2,3,4-Reihe. β -I wurde nach der Vorschrift von *Fischer*¹, γ - und δ -I wurden nach *Riemschneider*² hergestellt.

Durch Addition von Chlor an Naphthalin sind bisher vier Naphthalintetrachloride, $C_{10}H_6Cl_4$ (I), hergestellt worden: I vom Schmp. 182°³ (α -I), 116 bis 118°¹ (β -I), 97 bis 98°² (γ -I) und 132 bis 133°^{2, 4} (δ -I). α -I ist nach mehreren Autoren³ Hauptreaktionsprodukt, wenn Naphthalin bei Zimmertemperatur chloriert wird; γ - und δ -I entstehen nach *Riemschneider*^{2, 9} bei der Chlorierung von Naphthalin bei — 40° bis — 60° und können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton bzw. Methyläthylketon getrennt werden. β -I stellte *Fischer*¹ durch Einwirkung von Chlor auf Naphthalin in statu nascendi (aus $KClO_3$ und 3 HCl) neben dem hochschmelzenden α -Isomeren her.

Um weiter zu stützen, daß β -, γ - und δ -I mit dem als Naphthalintetrachlorid-(1,2,3,4) erkannten α -I⁶ stereoisomer sind, haben wir diese I-Isomeren nach den Vorschriften von *Fischer*¹ (β -I) bzw. *Riemschneider*² (γ - und δ -I) hergestellt und einer Zinkstaubbehandlung sowie Oxydation in saurer und alkalischer Lösung unterworfen: Beim Erhitzen von je 0,3 g β -, γ - bzw. δ -I mit 3 g Zinkstaub in 10 ccm 80%igem Äthanol resultierte in jedem Falle Naphthalin vom Schmp. 80°. Oxydation der genannten I-Isomeren mit konz. Salpetersäure in Eisessig führte zu Phthalsäure. Bei der Oxydation von γ -I (ebenso wie α -I) mit alkalischer Permanganatlösung wurden Gemische von Phthalsäure und chlorhaltige Produkte (II) erhalten. Die Entstehung von II aus α - und γ -I, nicht aber aus δ -I dürfte mit der geringeren Alkalistabilität der bei 182 und 97° schmelzenden Isomeren zusammenhängen: δ -I ist nach *Riemschneider*² wesentlich alkalistabiler als γ -I; α -I wird am leichtesten von Alkali

* Anschrift: Junin 253.

¹ *E. Fischer*, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 735 (1878).

² *R. Riemschneider* und *W. Kohnen*, Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 97—98 und 132—133° und Naphthalindekachloride, Mitt. Physiol.-chem. Inst. R **32**, März 1949⁵.

³ *A. R. Leeds* und *E. Everhardt*, J. Amer. Chem. Soc. **2**, 205 (1880). Ebenda ältere Literatur.

⁴ *F. Schütz* und *K. Hahnfeld*, Ber. deutsch. chem. Ges. **85**, 131 (1952). Diesen Autoren scheint die in Fußnote 2 zitierte Arbeit nicht zugänglich gewesen zu sein.

⁵ Von dieser Arbeit hat Verf. im Juni 1949 Kenntnis erhalten.

⁶ *A. Grimauw*, Bull. soc. chim. France (2) **18**, 205 (1872).

angegriffen. Aus γ -I konnte *Riemschneider*^{2,7} ähnlich wie aus γ - und δ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan ein Mol HCl abspalten unter Bildung von Monochlor-naphthalin-dichlorid, $C_{10}H_7Cl_3$.

Die Zinkstaubbehandlung bestätigt die Anwesenheit von zwei benachbarten Cl-Atompaaren in I, die Bildung von Phthalsäure bei der Oxydation der I-Isomeren, daß nur einer der beiden Ringe des Naphthalins Cl-substituiert ist. β -, γ - und δ -I gehören also ebenso wie α -I zur 1,2,3,4-Reihe.

Experimenteller Teil.

Herstellung von Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 97 und 133° (γ - und δ -I) nach Riemschneider^{2,9}.

In 3600 g reinstes Chlor werden bei — 50 bis — 60° 200 g Naphthalin eingetragen, und zwar in dem Maße, wie die Reaktion voranschreitet. Das überschüssige Chlor wird entfernt und der wachsartige Rückstand mit möglichst wenig Aceton angerührt, abgesaugt und nochmals mit wenig Aceton ausgezogen. Der nach der zweiten Acetonbehandlung mit Toluol ausgewaschene Rückstand wurde aus Methanol-Benzol (7:1) umkristallisiert: 79 g δ -I vom Schmp. 133° (nach *Riemschneider* 90 g vom Schmp. 132 bis 133°). Die vereinigten Aceton-Toluol-Lösungen wurden nach Entfernung des Lösungsmittels aus Methanol, Hexan und Eisessig fraktioniert kristallisiert: 5 g γ -I vom Schmp. 97° (nach *Riemschneider* 3 bis 8 g vom Schmp. 97 bis 98°).

Behandlung der I-Isomeren mit Zinkstaub⁸.

Je 0,3 g I-Isomeres wurden 2 Std. mit 3 g Zinkstaub in 10 ccm 80%igem Äthanol erhitzt und nach dem Erkalten und Filtrieren mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb Naphthalin, das nach Umkristallisieren bei 80° schmolz.

Heterogener Celluloseabbau.

(III. Mitteilung: Über den milden oxydativen Abbau von Baumwolle mittels Toluolsulfonchloramid-Natrium.)

Von

Theodor Kleinert und Viktor Mößmer.

Aus der Zellwolle Lenzing A. G., Lenzing, Oberösterreich.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1953.)

Die Form der Kurve des Abbaues von Baumwolle mittels Toluolsulfonchloramid-Natriumlösungen ist ähnlich wie die bei Kunstfaserzellstoffen. Die Abbaugeschwindigkeit bei Baum-

⁷ *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. 7 b, 125 (1952); Anz. Schädlingskunde 24, 145 (1951).

⁸ In Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift aus Z. Naturforsch. 6 b, 412 (1951).

⁹ Dieser Autor hat für die beiden I-Isomeren nicht die griechische Buchstabenbezeichnung verwendet, da ihre Konfiguration noch nicht feststeht.