

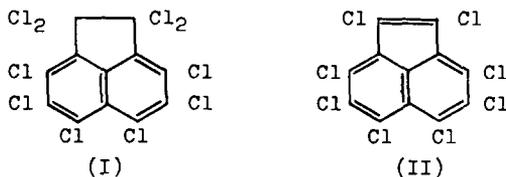
DARSTELLUNG
VON PERCHLORACENAPHTHEN UND PERCHLORACENAPHTHYLEN

Wilhelm Mack

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

(Received 6 April 1966)

Halogenierungsprodukte des Acenaphthens und Acenaphthylens sind nur sehr lückenhaft bekannt. Decafluoracenaphthen und Octafluoracenaphthylen¹⁾ sind die einzigen, bisher beschriebenen perhalogenierten Derivate. An höher chlorierten Vertretern wurde nur Hexachloracenaphthen und Tetrachloracenaphthylen²⁾ beschrieben. Durch energische Chlorierung von Acenaphthylen konnte nun das bisher unbekannte Perchloracenaphthen (I) und daraus durch thermische Chlorabspaltung das ebenfalls unbekannte Perchloracenaphthylen³⁾ (II) dargestellt werden.



Acenaphthylen (30 g) wird in siedendem Hexachlorbutadien vorchloriert und das Reaktionsprodukt (50 g) anschließend in siedendem Zinntetrachlorid gelöst und unter Zusatz einer katalytischen Menge Aluminiumchlorid kräftig weiterchloriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umlösen des Rückstandes aus Cyclo-

hexan verbleiben 21 g I (21 % d.Th.). Farblose Nadeln.

Smp. 255 - 260° (Zers.).

IR-Spektrum: 1370 (m), 1272 (s), 1143 (s), 1080 (s), 790 (s)
und 725 (s) cm^{-1} .

λ_{max} 261 $\text{m}\mu$; $\log E = 4.80$ (Cyclohexan).

1,1 g I entwickeln beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 138 mg Chlor (88 % d.Th.). Der Rückstand wird bei 320° und 10 Torr sublimiert und liefert 750 mg (79 % d.Th.) II. Blutrote Kristalle. Smp. 375°C. Das Massenspektrum zeigt die für 8 Chloratome charakteristische Isotopenverteilung⁴). Hauptbande (relative Intensität 0,31) bei einer Massenzahl von 428, entsprechend $^{12}\text{C}_{12}$ $^{35}\text{Cl}_6$ $^{37}\text{Cl}_2$.

IR-Spektrum: 1540 (m), 1490 (r), 1410 (m), 1360 (s), 1290 (m),
1227 (m), 1155 (s), 1120 (s) und 695 (m) cm^{-1} .

λ_{max} 371 $\text{m}\mu$; $\log E = 4.29$ (Benzol).

Oxydation von II mit konzentrierter Salpetersäure (4 Std. bei 180°C) liefert 82 % d.Th. an Trichlorhemimellithsäure.

LITERATUR

- 1) D. Harrison, M. Stacey, R. Stephens und J. C. Tatlow,
Tetrahedron, 19, 1893 (1963);
- 2) J. M. M. Dashevskii und G. P. Petrenko,
Sbornik Statei Obshchei Khim., Akad. Nauk S.S.S.R.,
1, 630 (1953);
Chem. Abstr., 49, 989e;

- 3) Das von M. Minsinger und H. H. Friedrich, DBP 1 085 511 (1960) durch Chlorieren von Cyclododecan erhaltene Produkt ist nicht das vermutete Perchloracenaphthylen. II entsteht dagegen als Nebenprodukt auch bei der Darstellung von Tetrachlortellurophen nach W. Mack, Angew. Chemie, 77, 260 (1965);
- 4) J. H. Beynon, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, S. 298. Elsevier 1960.