

Über die Isomerenverteilung bei der nichtkatalytischen Chlorierung einiger Mono- und Dimethylnaphthaline

Von

Otto Hinterhofer und Walter Eichberger

Österreichisches Kunststoffinstitut, Wien, Österreich

(Eingegangen am 11. Juni 1976)

*On the Isomer Distribution at the Non-catalyzed Chlorination of
Some Mono- and Dimethylnaphthalenes*

The non-catalyzed nuclear chlorination of methylnaphthalenes (*MN*) proceeds under mild conditions and yields more homogeneous products. It could be shown that the constitution of the reaction products depends on the position of the methyl group, the ratio of mono-/dichloro-/trichloro derivatives mainly on the reaction temperature. In the temperature range from 0 °C to 30 °C 1-*MN* yields predominantly 4-Cl-1-*MN* and a little 2-Cl-1-*MN* and 2,4-dichloro-1-*MN*; 2-*MN* yields predominantly 1-Cl-2-*MN* and traces of 3-Cl-2-*MN* and 1,3-dichloro-2-*MN*. When chlorinating the dimethylnaphthalenes (*DMN*), 2,6-*DMN* gives 1-Cl- and 1,5-dichloro-2,6-*DMN* and traces of 1,7-di-Cl-2,6-*DMN*; 2,7-*DMN* gives 1-Cl-2,7-*DMN*, 3-Cl-2,7-*DMN*, 1,6-di-Cl- and 3,6-di-Cl-2,7-*DMN*. 2,7-*DMN* gives also 1,3,6-tri-Cl-2,7-*DMN*. The chlorination of 1,5-*DMN* leads to 4-Cl- and 2-Cl-1,5-*DMN* and three isomeric di-Cl-derivatives, two of which could be identified as 4,8-di-Cl- and 2,4-di-Cl-1,5-*DMN*. 2,3-*DMN* yields only 1-Cl-2,3-*DMN* and 1,4-di-Cl-2,3-*DMN*.

Theoretischer Teil

Bei der nichtkatalysierten Chlorierung, bei der das Chlormolekül nur durch das Lösungsmittel polarisiert wird, ist dessen Aktivität viel schwächer als bei der Verwendung eines Katalysators. Diese geringere Aktivität hat aber eine erhöhte Selektivität gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen verschiedener Reaktivität zur Folge.

Die Größe der Dielektrizitätskonstante (ϵ) des Lösungsmittels bestimmt das Ausmaß der Solvatisierung des Chlormoleküls. Durch

starke Solvation wird aber die elektrophile Kraft des angreifenden Cl_2 so geschwächt, daß nur noch der basischeste Kohlenwasserstoff substituiert wird. Wasserfreie Ameisensäure besitzt die größte Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 58,5$) und wurde als das geeignetste Lösungsmittel für die nichtkatalysierte selektive Chlorierung erkannt¹.

Chlorierung der Monomethylnaphthaline

Die beiden Monomethylnaphthaline wurden schon vielfach mit elementarem Chlor²⁻⁴ und mit Sulfurylchlorid^{5, 6} chloriert. Dabei entsteht aus dem 1-*MN* das 4-Cl-1-*MN* und aus dem 2-*MN* das 1-Cl-2-*MN* in Ausbeuten von maximal 50%. Die Chlorausbeute ist wegen der Bildung höher chlorierter Additionsprodukte relativ schlecht. Diese Substanzen werden vom angewandten Analysenverfahren nicht erfaßt, die Ergebnisse beschränken sich daher auf den Gehalt an Ausgangssubstanz, Mono-, Di- und Trichlorsubstitutionsprodukten.

Tab. 1 gibt die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der nichtkatalysierten Chlorierung der *MN* wieder.

Tabelle 1. *Chlorierungsprodukte der MN (1 Mol Cl_2 /1 Mol MN)*

Rk.- Temp., °C	1- <i>MN</i>	Ausbeuten (in Mol%)		Di-Cl
		Mono-Cl	4-Cl : 2-Cl	
0	34	63	86 : 14	3
10	33	64	86 : 14	3
20	38	61	87 : 13	1
30	44	56	85 : 15	—

Temp., °C	2- <i>MN</i>	Mono-Cl	1-Cl : 3-Cl	Di-Cl
5	22,5	74	97 : 3	3,5
20	16	79	96,5 : 3,5	5
30	24	74	96 : 4	2

Die Tabelle gibt die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse wieder, wobei auf die Erfassung der Polychlorierungsprodukte wegen ihres hohen Siedepunktes verzichtet wurde. Da bei erhöhter Temperatur auch der Gehalt von Dichlor-1-*MN* absinkt, ergibt sich eine Steigerung der Menge an Polychlorprodukten.

Die Versuchsergebnisse bestätigen die auf Grund der allgemeinen Substitutionsregeln zu erwartende Isomerenverteilung. Im Falle des 1-*MN* ist die 4-Position durch die p-Stellung zur Methylgruppe und die Nachbarschaft des anellierten Ringes durch besonders hohe Elektronendichte ausgezeichnet, während die 2-Position zwar dem aktivierenden Einfluß der o-ständigen Methylgruppe unterliegt, aber — wie die β -Stellung allgemein — vom benachbarten Kern nicht mehr beeinflusst wird und noch dazu durch die Nähe der Methylgruppe sterisch eher behindert ist. Der geringe Einfluß der Temperatur auf die Isomerenverteilung läßt sich dadurch erklären, daß der mit höherer Temperatur geringer werdende Unterschied der Reaktivitäten, der zu einer stärkeren Reaktion in 2-Stellung führen müßte, durch die erhöhten sterischen Einflüsse ausgeglichen wird. Trotzdem liegt der Prozentsatz des 2-Cl-Produkts, verglichen mit Befunden anderer Arbeiten², relativ hoch.

Außerdem konnte noch das 1,2,3,4-Tetrachlor-2,3,4-trihydro-1-methylnaphthalin isoliert werden. Dieses Additionsprodukt fanden auch *De la Mare* und Mitarb.² bei der Chlorierung von 1-*MN* in Essigsäure.

Die nichtkatalysierte Chlorierung des 2-*MN* unterscheidet sich wesentlich von der des 1-*MN*. Die Ausbeuten an Monochlor-Produkten liegen höher als beim 1-*MN*; das Ausmaß der Mehrfachchlorierung ist wesentlich geringer. Die Temperaturabhängigkeit der Chlor-Ausbeuten könnte durch das Zusammentreffen zweier entgegengesetzt temperaturabhängiger Faktoren entstehen: einerseits steigt die Ausbeute an Monochlorprodukt mit sinkender Temperatur, andererseits wirkt dem die geringere Löslichkeit des Methylnaphthalins in der Ameisensäure entgegen. Die Isomerenverteilung des Monochlorprodukts zeigt eine nur schwache Änderung mit der Temperatur und eine deutliche Bevorzugung der einen Stellung.

Daß die Substitution fast ausschließlich in 1-Stellung und nicht in der zur CH_3 -Gruppe ebenfalls o-ständigen 3-Stellung stattfindet, erklärt sich aus der Tatsache, daß neben der größeren Aktivität der α -Stellung auch der Doppelbindungscharakter der 1,2-Bindung eine entscheidende Rolle spielt. Die Konstitution des Nebenprodukts konnte als 3-Chlor-2-*MN* festgelegt werden.

Ebenso wie beim 1-*MN* ist die Bildung von so wenig Dichlorprodukt verständlich: Chlor als Substituent setzt durch seinen $-I$ -Effekt die Reaktionsfähigkeit des Kerns herab, so daß bei der Substitution der noch vorhandene Kohlenwasserstoff dem schon chlorierten vorgezogen wird. Diese Desaktivierung ist aber nicht so stark, daß sie den aktivierenden Einfluß der Methylgruppe übertreffen und die Zweitsubstitution in den anderen Kern dirigieren würde.

Chlorierung der isomeren Dimethylnaphthaline

Über die Chlorierung von Dimethylnaphthalinen liegt nur die Umsetzung von 2,6-*DMN* mit Sulfurylchlorid in der Literatur vor³. Die am häufigsten vorkommenden Dimethylnaphthaline sind das 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6- und 2,7-*DMN*. Für die Untersuchung standen folgende vollkommen (gaschromatographisch) reine Substanzen zur Verfügung: 1,5-*DMN*, 2,3-*DMN*, 2,6-*DMN* und 2,7-*DMN*.

Das 2,6-*DMN* nimmt unter den übrigen Isomeren eine Sonderstellung infolge seiner zentrisch-symmetrischen Substitution ein, bei der es zwei gleichwertige Positionen für den Angriff des Chlors gibt. Die Bildung des Dichlor-Produktes kann daher nicht direkt als Disubstitution bezeichnet werden, da ja pro Ring nur ein Chloratom eintritt und die gegenseitige Beeinflussung der Ringe nicht sehr zur Geltung kommt. Der Eintritt des Chlors ruft zwar eine Desaktivierung für die weitere Substitution hervor, dieser Einfluß kann sich aber nicht bis zur symmetrisch — und damit am weitesten entfernt — liegenden Position fortsetzen. Daher sollte die Entstehung von Mono- und Dichlorderivaten des 2,6-*DMN* einer statistischen Verteilung unterliegen. Nach dieser Verteilung müßte nach der Reaktion mit *einem* Mol Chlor auf jeden Fall mehr Mono- als Dichlorprodukt vorliegen. Aus Tab. 2 ist aber ersichtlich, daß auch bei der Einwirkung von nur einem Mol Chlor wesentlich mehr Dichlor- als Monochlor-Produkt gebildet wird. Da eine höhere Reaktivität des Chlorderivats gegenüber dem nichtchlorierten Kohlenwasserstoff nicht angenommen werden kann, ist die Möglichkeit am wahrscheinlichsten, daß die Löslichkeit des Chlorderivates größer ist, als die des nichtchlorierten Kohlenwasserstoffs in der Ameisensäure, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Chlorangriffs zugunsten des Chlorderivats verschoben wird. Bemerkenswerterweise steigt der Gehalt an Monochlorprodukt mit der Temperatur, während der an Dichlorderivat etwas sinkt, was auf einen Ausgleich in der Löslichkeit bei höherer Temperatur zurückgeführt werden kann.

Bei der Reaktion entsteht nur ein Monochlorprodukt, zwei isomere Dichlor-, jedoch keine meßbaren Mengen Trichlorprodukte. So wie das β -Methylnaphthalin hauptsächlich in die 1-Stellung dirigiert, ist auch hier zu erwarten, daß größtenteils das 1-Chlor- und das 1,5-Dichlor-Derivat entstehen. Diese Substanzen sind schon isoliert worden, ihre Konstitution konnte aber bisher nicht bewiesen werden³. Das andere, nur zu 10% auftretende Dichlor-naphthalin konnte nicht in Substanz isoliert werden, die präparative Gaschromatographie führte nur zum Monochlor-*DMN* und dem Gemisch der beiden Dichlor-Isomeren.

Für das in geringerer Menge anfallende Dichlorisomere konnte zwar die Bandenzuordnung auch im Gemisch durchgeführt werden;

Tabelle 2. Chlorierungsprodukte der DMN

Cl ₂ -Angebot (Mol)	Rk.-Temp., °C	Ausbeuten in Mol%		Verhältnis d. Di-Cl-Der.	Verhältnis d. Di-Cl-Der.	Tri-Cl-Der.
		Mono-Cl	Verhältnis d. Mono-Cl			
1		2,6-DMN				
	0	59	8		1,5 : 1,3 + 1,7	
	10	58	8	29	91 : 9	
	20	57	15	33	90 : 10	
	30	54	18	30	89 : 11	
2	10	19	20,5	28	86 : 14	
	20	20	15,5	61	89 : 11	
				64,5	90 : 10	
1		2,7-DMN				
	0	72	11,5		1,3 + 1,6 : 3,6	
	20	61,5	12	12,7	70 : 30	2,3
	5	20	25	22,3	84 : 16	4,1
	20	3	28	40	55 : 45	14,5
1		1,5-DMN				
	7	72	6			
	20	61	22	58	81 : 19	11
					4,8 : 2,4 : X	
1		2,3-DMN				
	8	43	15		1,4 : X	
	20	45	14	42	96 : 4	
	8	10,5	9,2	41	97 : 3	
	20	11	16,5	80,3	98 : 2	
				72,5	99 : 1	

diese Bandenzuordnung läßt aber die Möglichkeit der 1,3- und der 1,7-Stellung offen. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich letztere als wahrscheinlicher, da ja das bereits in 1-Stellung befindliche Chlor durch seinen $-I$ -Effekt den Ring und zusätzlich die 3-Stellung durch den $+M$ -Effekt desaktiviert, während der andere Ring davon nicht beeinflußt wird.

Während das Monochlorprodukt praktisch nur aus dem in α -Stellung substituierten Isomeren besteht, scheinen die konkurrierenden 1,5- und 1,7-Dichlororderivate im Verhältnis 9 : 1 auf. (Beim 2-*MN* war das analoge Verhältnis 1-Cl- zu 3-Cl-Derivat 97 : 3.)

2,6- und 2,7-*DMN* sind chemisch einander sehr ähnlich; die bei der Chlorierung auftretenden Unterschiede (Tab. 2) können durch die Einflüsse der verschiedenen gelagerten Methylgruppen erklärt werden.

So steigt beim 2,7-*DMN* im Gegensatz zum 2,6-*DMN* die Ausbeute an Dichlorprodukten mit der Temperatur, während die des Monochlor-Derivates fast unabhängig davon ist. Ebenso konnte eine beachtliche Menge Trichlor-Derivat festgestellt werden, dessen Temperaturabhängigkeit nicht ausgeprägt ist.

Daß bei einmolarem Chlorumsatz die Ausbeuten an Mono- und Dichlor-Derivat fast gleich sind, ist wahrscheinlich auf die im folgenden diskutierte Hinderung der Dichlorierung zurückzuführen, vorausgesetzt, man nimmt wie beim 2,6-*DMN* eine größere Löslichkeit des chlorierten als des nichtchlorierten Kohlenwasserstoffes an.

Mit Sicherheit besteht das Monochlorprodukt zum größeren Teil aus 1-Cl-2,7-*DMN* und zum geringeren Teil aus 3-Cl-2,7-*DMN*. Im Gegensatz zum 2,6-*DMN*, wo dieselben Produkte zu erwarten sind, ist das Isomerenverhältnis etwas zugunsten des 3-Cl-Derivats verschoben; die 1-Stellung verliert ihre dominierende Rolle bei der Substitution. Diese größere Gleichberechtigung der beiden zur Methylgruppe o-ständigen Positionen mag davon herrühren, daß die Aktivierung der 1-Stellung durch den benachbarten Ring weniger ausgeprägt ist, da der 9-Kohlenstoff im Annektionspunkt zu beiden CH_3 -Gruppen in m -Stellung steht. Die beiden isomeren Dichlorprodukte konnten auch durch IR-Aufnahmen nicht eindeutig identifiziert werden. Für das häufiger entstehende Produkt ergeben sich die beiden in der IR-Absorption gleichwertigen Konstitutionen des 1,3- und 1,6-Di-Cl-2,7-*DMN*. Wie beim 2,6-*DMN*-Dichlorderivat ist auch hier die 1,6-Stellung die wahrscheinlichere, da das in 1-Stellung substituierte Chlor den eigenen Ring und speziell die 3-Stellung desaktiviert. Das andere Dichlorisomere konnte nicht ganz eindeutig zugeordnet werden. Die Bandenkombination weist auf Substitution in 3,6-Stellung. Auch die Identifizierung des Trichlorderivats gelang nicht eindeutig, sie deutet aber auf das 1,3,6-Trichlor-2,7-*DMN* hin.

Die nichtkatalysierte Chlorierung von 1,5-*DMN* zeigt eine starke und gegensätzliche Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Mono- und Dichlorprodukt. Dies deutet, ebenso wie die breite Isomerenverteilung, auf das Vorhandensein verschiedener konkurrierender Einflüsse hin. Wie beim 2,7-*DMN* dürfte auch hier die Dichlorierung weit- aus schwieriger vor sich gehen als die Monochlorierung, da die Ausbeuten an Dichlor- und Monochlorderivaten ungefähr gleich sind. Das Analysenergebnis zeigt zwei Monochlor-*DMN* im Verhältnis von ungefähr 4 : 1 und drei Dichlor-*DMN*, deren Mengenverhältnis stark mit der Temperatur variiert.

Daß die Chlorierung hier nicht zu so eindeutigen Ergebnissen führt wie beim ebenso symmetrischen 2,6-*DMN*, folgt aus der zwar geringen, aber doch zur Geltung kommenden sterischen Hinderung der ansonsten bevorzugten α -Stellung. Die 5-Methyl-Gruppe behindert etwas den Angriff des Chlors auf die benachbarte aktive 4-Stellung, so daß der Anteil der 2-Substitution steigt.

Im Gegensatz zu der ansonsten auf die Isomerenverteilung ausgleichenden Wirkung der Temperaturerhöhung entsteht das in geringem Ausmaß sterisch gehinderte 4-Cl-Derivat auch bei höheren Reaktions-temperaturen gegenüber dem 2-Cl-Derivat in noch größerer Ausbeute. Dies wird durch die stärkere Intensität der zugehörigen IR-Absorptionsbanden bewiesen.

Von den vier möglichen Dichlor-Derivaten konnte das Vorhandensein der 4,8-, 4,6- und 2,4-Derivate bewiesen werden, das des 2,6-Derivats ist jedoch nicht gesichert. Das am häufigsten vorkommende ist das 4,8-Dichlor-, am zweitstärksten sind die Banden des 2,4-Dichlor-1,5-*DMN*. Ob die im Gaschromatogramm aufscheinende dritte Fraktion nur aus 4,6- oder der Summe aus 4,6- und 2,6-Dichlorprodukt besteht, konnte IR-spektroskopisch nicht festgelegt werden.

Die Chlorierung des 2,3-*DMN* führte mit den besten Ausbeuten zu den einheitlichsten Produkten. Die Reaktion erfolgte unter Bildung eines Monochlorderivats, eines fast reinen Dichlorprodukts (Isomerenverhältnis 97 : 3) und, wie aus der Chlorausbeute ersichtlich, zu praktisch keinen Polychloriden. Die hohe Ausbeute an Dichlor- gegenüber dem Monochlorderivat läßt wie beim 2,6-*DMN* auf keine Desaktivierung bezüglich der Dichlorierung schließen; sie ist auf die höhere Löslichkeit des Monochlor- gegenüber der des Ausgangsproduktes zurückzuführen. Die Analysenergebnisse zeigen eine bevorzugte Isomerenverteilung der Dichlorderivate, die auch mit steigender Temperatur nicht ausgeglichen wird. Das Monochlorderivat wurde eindeutig als 1-Chlor-2,3-*DMN* erkannt; ein Dichlor-Isomeres mit dem Schmelzpunkt 153—154 °C ist reines 1,4-Dichlor-2,3-*DMN*, das zweite Dichlor-Isomere konnte infolge seines geringen Anteils nicht identifiziert werden.

Die durch die benachbarten Methylgruppen zusätzlich erhöhte Aktivität der α -Stellung und deren Gleichwertigkeit sind die Ursachen für die Entstehung von einheitlichen Reaktionsprodukten.

Analytik

Die quantitative Erfassung und Identifizierung der einzelnen Substanzen gelang durch Kombination von analytischer und präparativer Gaschromatographie und der Infrarot-Spektroskopie.

Analytische GC

Perkin-Elmer GC 900. Säulen: a) Benton 34 mit Di-n-decylphthalat; b) Golay-Säule mit Apiezonfett L.

Präparative GC

Perkin-Elmer-Fraktometer F 21 (präp.). Säulen: Füllung 2,7 bis 3,6 m, Durchmesser 8 mm. Stat. Phasen: a) 20% Siliconöl auf Chromosorb A; b) Benton 34 mit Di-n-decylphthalat. Temp. 150 bis 200 °C. Strömungsgeschwindigkeiten 280—380 ml N₂/min. Detektor: *FID*.

Infrarot-Spektroskopie

Beckman-IR 12-Spektrometer. KBr-Preßlinge, oder Flüssigkeitsfilm zwischen NaCl-Fenstern, teilweise mit CS₂ verdünnt.

Die Ortsbestimmung der Substituenten am Aromaten wurde an Hand der Lage der out of plane-Schwingungen der C—H-Bindungen vorgenommen, die von der Anzahl der benachbarten H-Atome abhängig ist:

1 H	860—900 cm ⁻¹
2 H	800—860 cm ⁻¹
3 H	750—810 cm ⁻¹ + 680—725 cm ⁻¹
4 H	735—770 cm ⁻¹
5 H	690—710 cm ⁻¹

Isomeres	Lage der Absorptionsbanden (cm ⁻¹)			
	1 H	2 H	3 H	4 H
1,2		800—830 ^a		740—770
1,4		820—830		755—765
1,3	865—885			745—775 ^s
2,3	850—875 ^b			740—770
1,5			770—795	
1,8			810—825 ^c	
2,6	850—910 ^d	815—825 ^s		
2,7	850—910	830—845 ^s		
1,6	850—910	810—825	775—795	
1,7	850—910	820—835 ^s	760—790 ^e	

^a Tiefer als bei 1,4-.

^b 1,3- und 2,3- kaum zu unterscheiden.

^c Anomalie: Die Frequenz entspricht 2 H-Bande.

^d 1 H-Bande schwach und variiert stark.

^e 3 H-Bande schwach und anormal niedrig.

Eingehende Untersuchungen an verschiedenen disubstituierten Naphthalinen^{7, 8} haben jedoch gezeigt, daß diese Frequenzbereiche weiter unterteilt und den einzelnen Stellungsisomeren zugeordnet werden können. Es ergibt sich dadurch folgendes Schema der Absorptionsbanden für disubstituierte Naphthalinderivate.

Experimenteller Teil

Verwendete Reagentien und deren Reinigung

Reinigung der verwendeten Ameisensäure

Die im Handel erhältliche 98proz. Ameisensäure (1000 g) wurde 12 Stdn. bei 40 mm Hg über wasserfr. geglühtem CuSO_4 (150 g) unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine Vigreux-Kolonne bei hohem Rücklaufverhältnis rektifiziert, wobei als Vorlauf 10—15% abgenommen wurden.

Die so gewonnene absol. Ameisensäure gibt mit wasserfr. CuSO_4 keine Blaufärbung.

Methylnaphthaline

Die verwendeten Präparate der Fa. Schuchardt, München, waren mit Ausnahme des 1-MN, das mit Spuren o-Xylol und Äthyltoluolen verunreinigt war, gaschromatographisch rein.

Durchführung der Versuche

Eine rasche und quantitative Chlorierung kann nur dann stattfinden, wenn das Chlor möglichst schnell solvatisiert wird und mit dem Kohlenwasserstoff in Berührung kommt. Der guten Durchmischung der Reaktionspartner kommt daher große Bedeutung zu. Das Verhältnis Kohlenwasserstoff:Ameisensäure muß mindestens 1:3 betragen, da bei der Chlorierung in weniger Ameisensäure die Ausbeute von der Lösungsmittelmenge abhängt.

Nach Suspension des Kohlenwasserstoffes in einer mehrfach molaren Menge absol. Ameisensäure und unter Konstanthaltung der Reaktionstemp. wird eine bestimmte äquivalente Menge Chlor mit gleichmäßiger Strömungsgeschwindigkeit in die gut durchgemischte Suspension geleitet. Die große Chlorierungsgeschwindigkeit der Methylnaphthaline bedingt eine möglichst niedrige Versuchstemperatur. Durch den hohen Schmelzpunkt der Ameisensäure (8 °C) ist aber eine darunter liegende Reaktionstemp. nur durch Gefrierpunktserniedrigung infolge gelöster Substanzen möglich. Die bei der Chlorierung angewandte Versuchstemp. (0 °C) kann durch Verwendung von Ameisensäure, die mit ungefähr 6 Gew% HCl gesättigt ist, erreicht werden. Nach beendeter Reaktion liegen zwei Phasen vor: die Ameisensäure mit relativ großer Dichte ($\rho = 1,22$) und die leichten Kohlenwasserstoffe beziehungsweise deren Chlorierungsprodukte. Um die in der Ameisensäure gelösten Teile quantitativ zu erfassen, wird mit Benzol oder Xylol ausgeschüttelt und die Säure mit Wasser und verd. NaOH ausgewaschen.

Chlorierung der Monomethylnaphthaline

1-MN: Ansatz: 35,5 g (0,25 Mol) 1-MN; 34,5 g (0,75 Mol) HCOOH ; 17,7 g (0,25 Mol) Chlor (Einleitdauer 110,5 Min.). Versuchstemp. 10, 20, 30 °C.

Das Reaktionsgemisch färbte sich schwarz und geringe Mengen eines Feststoffes schieden sich aus. Die hohe Reaktionsfähigkeit des 1-*MN* läßt auf zahlreiche Nebenreaktionen schließen, darunter Polyadditions- und Verharzungsreaktionen. Auch die Verwendung von frisch destill. Methylnaphthalin ergab das gleiche komplexe Reaktionsprodukt.

Die Aufarbeitung gestaltete sich durch das Ausfallen eines dunkelbraunen amorphen Niederschlags schwierig. Zur leichteren Trennung der Schichten wurde mit Benzol und Wasser versetzt, die wäßr. Ameisensäure abgetrennt und die benzol. Schicht mit verd. NaOH und Wasser gewaschen. Dabei blieb ein unlöslicher amorpher Rückstand, der durch Umkristallisieren in *PÄ* (80–100) kristallin erhalten wurde; Schmp. 147 °C. (Lit. Schmelzpunkt des 1,2,3,4-Tetrachlor-1,2,3,4-tetrahydro-1-methylnaphthalins: 148–149 °C.)

2-*MN*: Ansatz wie bei 1-*MN*. Versuchstemp. 5, 20, 30 °C.

Die Trennung der Chlorierungsprodukte von der Ameisensäure gelang ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels. Das hellgelbe bis braune Produkt konnte nach dem Waschen mit NaOH und mit Wasser direkt analysiert werden.

Chlorierung der Dimethylnaphthalin-Isomeren

2,6-*DMN*: Das feingepulverte 2,6-*DMN* bildete leichte Kristalle mit großem Schüttvolumen, so daß eine zwölffache molare Menge HCOOH notwendig war, um eine gut rührbare Suspension zu erhalten.

Einmolarer Ansatz: 15,6 g (0,1 Mol) 2,6-*DMN*; 55 g (1,2 Mol) HCOOH; 7,1 g (0,1 Mol) Chlor, Einleitdauer: 44,5 Min. Versuchstemp. 0, 10, 20, 30 °C.

Zur Durchmischung wurde ein Magnetrührer zusammen mit einem in die Lösung ragenden Vibrator verwendet.

Zweimolarer Ansatz: 15,6 g (0,1 Mol) 2,6-*DMN*; 55 g (1,2 Mol) HCOOH; 14,2 g (0,2 Mol) Chlor, Einleitdauer: 89 Min. Versuchstemp. 10, 20 °C.

Bei 10 °C zeigte sich bis zum Umsatz von 1 Mol Chlor kein Chlorverlust, bis zum zweimolarem Umsatz entwichen 3% der Gesamtmenge an Chlor.

Bei 20 °C trat Chlorverlust erst ab 1,3-molarem Zusatz auf; bei zweimolarem Umsatz betrug er 2,9%.

Dies rührt von der Zerstörung der Suspension her, die durch das Agglomerieren der aromatischen Phase durch die flüssigen Reaktionsprodukte zu großen Tropfen hervorgerufen wird.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Benzol oder Xylol ausgeschüttelt (die Lösungsmittelmenge muß so groß bemessen sein, daß auch das schwerlösliche 1,5-Dichlor-Derivat erfaßt wird), die aromatische Lösung von der Ameisensäure getrennt, gewaschen und über CaCl₂ getrocknet.

Beim Eindampfen kristallisierten aus der Lösung lange Nadeln, Schmp. 137 °C aus, deren Chlor-Bestimmung nach *Wurtzschmitt* das Vorliegen eines Dichlor-Derivats bestätigte.

Cl₂: Ber.: 31,0. Gef.: 30,5.

Die Sublimation im Vak. führte zu einer Abtrennung des Ausgangsproduktes (Sublimationspunkt: 85 °C/12 mm), das zunehmend mit Monochlorprodukt verunreinigt war.

Das mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gewonnene Monochlor-Derivat zeigte Schmp. 33—34 °C.

2,7-*DMN*: Einmolarer Ansatz: 5,2 g (0,033 Mol) 2,7-*DMN*; 46 g (1 Mol) HCOOH; 2,36 g (0,033 Mol) Chlor, Einleitdauer: 14,7 Min. Versuchstemp. 0, 20 °C.

Zweimolarer Ansatz: 5,2 g (0,033 Mol) 2,7-*DMN*; 46 g (1 Mol) HCOOH; 4,72 g (0,066 Mol) Chlor, Einleitdauer: 29,5 Min. Versuchstemp. 5, 20 °C.

Bei allen Versuchen wurde kein Verlust an Chlor festgestellt, obwohl das Reaktionsprodukt agglomerierte und teilweise flüssig wurde.

Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 2,6-*DMN*.

Die Sublimation führte ebenfalls nur zur Rückgewinnung des Ausgangsproduktes, das auch aus der Lösung der Reaktionsprodukte beim Eindampfen in reiner Form auskristallisierte. Das Monochlor- und ein nur in geringer Menge anfallendes Dichlor-Produkt waren flüssig, während das nur unrein gewonnene Dichlorhauptprodukt 1,6-Dichlor-2,7-*DMN* einen Schmelzpunkt von 60—68 °C, das Trichlor- (1,3,6-Trichlor-)derivat den Schmelzpunkt von 53 bis 56 °C aufwies.

1,5-*DMN*: Ansatz: 3,13 g (0,02 Mol) 1,5-*DMN*; 46 g (1 Mol) HCOOH; 1,42 g (0,02 Mol) Chlor, Einleitdauer: 8,9 Min. Versuchstemp. 7, 20 °C.

Das 1,5-*DMN* bildete auch während der Reaktion eine gut rührbare Suspension; es zeigten sich keine Verluste durch entweichendes Chlor. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der präp. Gaschromatographie, doch gelang auch hier nur eine Fraktionierung in Mono- und Dichlorprodukt. Die einzelnen Isomeren konnten aber teilweise identifiziert werden.

Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 2,6-*DMN*.

Der Siedepunkt des flüssigen Monochlorderivats betrug unter dem Mikroskop 280—285 °C; das Gemisch der Dichlorprodukte zeigte einen Schmelzpunkt von 68 bis 70 °C.

2,3-*DMN*: Einmolarer Ansatz: 5,2 g (0,033 Mol) 2,3-*DMN*; 46 g (1 Mol) HCOOH; 2,36 g (0,033 Mol) Chlor, Einleitdauer: 14,7 Min. Versuchstemp. 7—8, 20 °C.

Zweimolarer Ansatz: 3,13 g (0,02 Mol) 2,3-*DMN*; 46 g (1 Mol) HCOOH; 2,84 g (0,04 Mol) Chlor, Einleitdauer: 17,8 Min. Versuchstemp. 6—8, 20 °C.

Bei der Reaktion scheidet sich das gebildete Produkt in feinen Kristallen aus, die eine viskose Suspension verursachen. Um überhaupt eine Durchmischung zu erreichen, muß das Lösungsmittel in großem Überschuß (Molverhältnis Kohlenwasserstoff : Ameisensäure = 1 : 30) angewandt werden.

Trotz der Bildung einer hochviskosen Suspension entwich erst nach 1,5-molarem Chlorzusatz Chlor (3,5—4%).

Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 2,6-*DMN*.

Literatur

- ¹ H. Zorn und K. Reisinger, Allg. und prakt. Chemie **17**, 160 (1966).
- ² P. B. D. De La Mare und H. Suzuki, J. Chem. Soc. [London] **1967C**, 1590.

- ³ I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 495 331 (1930); Frdl. **16**, 483.
⁴ C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2101 (1936); Chem. Rev. **29**, 37 (1941).
⁵ P. B. D. De La Mare und M. D. Johnson, J. Chem. Soc. [London] **1966B**, 827.
⁶ P. B. D. De La Mare und H. Suzuki, J. Chem. Soc. [London] **1967C**, 1586.
⁷ M. P. Groenewege, Spectrochim. Acta **10**, 105 (1957).
⁸ L. R. Werner, W. Kennard und D. Rayson, Austral. J. Chem. **8**, 346 (1955).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dipl.-Ing. Dr. O. Hinterhofer
Österreichisches Kunststoffinstitut
Arsenal
Objekt 213
A-1030 Wien
Österreich