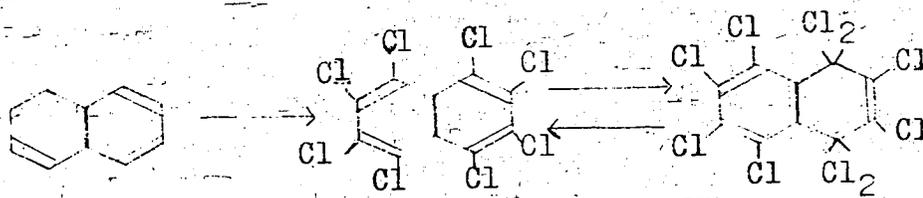


Verfahren zur Chlorierung von Naphthalin.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphthalin in einer grösseren Menge als zur Überführung in Oktachlornaphthalin erforderlich ist, hat man bisher lediglich eine Aufspaltung des Naphthalinringes unter Bildung von Perchlorhydrinden und Tetrachlorkohlenstoff beobachtet. (Vergl. W.J. Schwemberger, C. 39, II, 3690).

Es wurde nun gefunden, dass man ein bisher unbekanntes Perchlornaphthalin erhalten kann, wenn man auf Naphthalin oder niedriger chlorierte Naphthaline in Gegenwart von Chlorüberträgern in gegen Chlor indifferenten Lösungsmitteln, vorzugsweise in Sulfurylchlorid, überschüssiges Chlor einwirken lässt. In dem so erhaltenen ausgezeichnet kristallisierenden Produkt liegt nach Analyse und chemischem Verhalten das 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin vor.



Dieses spaltet bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes Chlor ab und geht hierbei praktisch quantitativ in Oktachlornaphthalin über.

Als Katalysatoren können bekannte Chlorüberträger, wie Eisenchlorid, Antimonpentachlorid und Jod, Verwendung finden.

Beispiel: In ein stehendes Rohr, dessen Durchmesser sich zu seiner Länge wie etwa 1:10 verhält, werden 500 Raumteile Sulfurylchlorid, 50 Gewichtsteile Naphthalin und 1 Gewichtsteil Eisenpulver gefüllt. Dann wird durch ein sehr weites Einleitungsrohr ein Chlorstrom von 300 000 bis 200 000 Raumteilen pro Stunde eingeleitet und die Temperatur zuerst durch Aussenkühlung, später durch Erwärmen auf 50-60° gehalten, sodass der aufgesetzte Rückflusskühler nicht überlastet wird. Nach dreiviertel bis einhalb Stunden setzt in der dunklen, stumpf violetten Lösung eine spontane Kristallisation feiner, farbloser Nadelchen ein, wobei der Rohrinhalt dickflüssig wird. Innerhalb einer weiteren Stunde geht die Abscheidung wie

der völlig in Lösung, worauf erneut eine Kristallisation farbloser dicker Nadeln einsetzt. Diese werden bei weiterer Chloreinwirkung nicht mehr verändert. Manengt nun durch Abddestillieren bei ganz geringer Chlorzufuhr das Volumen auf die Hälfte des ursprünglichen ein und lässt erkalten. Durch Absaugen und Waschen mit Sulfurylchlorid werden farblose, derbe Kristalle erhalten. Ausbeute etwa 130 Gewichtsteile. Aus der Mutterlauge können noch 25 Gewichtsteile etwas weniger reines Produkt erhalten werden.

Aus Benzol oder Chloroform, worin das so dargestellte 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin leicht löslich ist, kristallisiert es in langen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 208° unter Chlorentwicklung. Bei sehr langsamem Erhitzen wird der Schmelzpunkt etwas niedriger gefunden. Nach dem Ergebnis der Analyse:

Gefunden:	C 25,51 %	berechnet:	25,30 %	vo
"	Cl 74,65%	"	74,70 %	

und dem chemischen Verhalten liegt das bisher unbekannte 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin vor. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt geht es unter Chlorentwicklung (abgespaltenes Chlor gefunden 14,84 %, berechnet 14,94 %) praktisch quantitativ in Oktachlornaphthalin über, das auf diese Weise bequem in reiner Form darstellbar ist.

Verwendet man anstelle von Eisen oder Eisenchlorid die gleiche Menge Antimontrichlorid als Katalysator, so verläuft die Chlorierung bei mehrfach längerer Dauer in der gleichen Weise. Während der Chlorierung tritt zuerst eine violette, später nach dem Auflösen der ausgeschiedenen Nadeln eine klar dunkelblaue Lösungsfarbe auf. Die farblosen Kristalle des 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalins werden schliesslich auch hierbei mit guter Ausbeute erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Chlorierung von Naphthalin mit einer grösseren Menge Chlor als zur Überführung in Oktachlornaphthalin erforderlich ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorierung in einem gegen Chlor indifferenten Lösungsmittel in Gegenwart eines Chlorübertrügers bis zur Stufe des 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalins durchgeführt wird.