

81. H. Rabe: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Oxynaphtoessäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Oxynaphtoessäure hatte Wolffenstein¹⁾ im hiesigen Laboratorium sowohl Phosphorsäureäther (resp. Chloride) der α -Oxynaphtoessäure erhalten als auch die relative Stellung von Hydroxyl und Carboxyl in der α -Oxynaphtoessäure als der Salicylsäurestellung entsprechend feststellen können. Es schien mir daher von Interesse, mit der aus β -Naphtol dargestellten β -Oxynaphtoessäure Parallelversuche anzustellen. Das Ausgangsmaterial war mir freundlichst von der Firma Dr. F. v. Heyden Nachfolger überlassen worden.

β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid, $C_{10}H_6(OPOCl_2)COCl$.

Mischt man 1 Theil β -Oxynaphtoessäure mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Phosphorpentachlorid, so bildet sich unter heftiger Salzsäureentwicklung ein dunkles Oel. Dasselbe wird in Ligroïn gelöst und das Lösungsmittel im Luftpumpenexsiccator zum Verdampfen gebracht, wobei die Substanz in atlasglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 38° auskrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 60—70 pCt. der berechneten.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden			Ber. für $C_{11}H_6O_3PCl_3$
	I.	II.	III.	
C	40.82	41.09	—	40.83 pCt.
H	2.47	2.10	—	1.85 „
P	—	—	9.78	9.58 „
Cl	—	—	—	32.92 „
			32.56	

Die Reaction verläuft daher ganz ebenso wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure nach Anschütz und Moore²⁾ und zwar in folgendem Sinne:



Das β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid zieht aus der Luft mit Begierde Wasser an und zersetzt sich damit unter Salzsäureentwicklung, so dass der Chlorgehalt der Substanz schnell abnimmt.

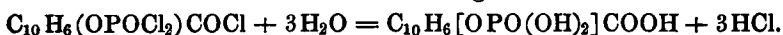
β -Oxynaphtoëphosphorsäure, $C_{10}H_6[OPO(OH)_2]COOH$.

Das Zersetzungsproduct des β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorids mit Wasser wird am besten dargestellt, indem man ersteres auf Porzellan der Luft aussetzt. Nach etwa zwei Tagen ist fast quantitativ ein

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1186.

²⁾ Annalen der Chemie 239, 314.

äusserlich, wenig verändertes Product entstanden, welches von etwas unverändertem Chlorid durch Ausziehen mit Ligoïn befreit wird. Das Umwandlungsproduct schmilzt bei 156° und stellt die β -Oxynaphtoëphosphorsäure dar. Krystallisirt lässt sie sich erhalten durch Lösen in Aceton, Zusetzen von Benzol bis zur beginnenden Trübung und Abdestilliren des Acetons, wobei sie in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln von dem angegebenen Schmelzpunkt erscheint. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Die β -Oxynaphtoëssäure ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligoïn. Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit den Lösungen der Silber-, Kupfer-, Blei- und Eisenoxysalze Niederschläge. Das Silbersalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{P Ag}_3$
Ag	54.83	55.01 pCt.

Die Darstellung der Salze der β -Oxynaphtoëphosphorsäure muss schnell und vorsichtig geschehen, da sowohl die Lösung der Säure als des Ammoniaksalzes in Wasser schon nach wenigen Stunden Phosphorsäure abspaltet. Beim Kochen geht die Zerlegung schon nach wenigen Minuten quantitativ in Phosphorsäure, Kohlensäure und β -Naphtol vor sich.

Diäthyläther der β -Oxynaphtoëphosphorsäure,
 $\text{C}_{10}\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\text{COOH}.$

Die Lösung des β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorids in absolutem Alkohol giebt beim Verdunsten des Alkohols unter gleichzeitiger Wasseraufnahme aus der Luft wasserklare rhomboëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 113° , die in Alkohol und Aether löslich sind. Die Formel ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{P}$
	I.	II.		
C	55.08	55.42	—	55.55 pCt.
H	5.36	5.19	—	5.24 »
P	—	—	9.38	9.56 »

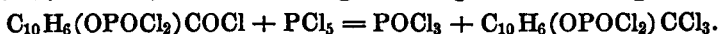
Beim längeren Kochen mit Wasser zerlegt sich die Verbindung in Kohlensäure, Phosphorsäure, β -Naphtol und Alkohol.

Das Silbersalz dieser Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\text{COO Ag}$ erhält man beim Vermischen der durch kohlen-saures Ammoniak neutralisirten Diäthyläthersäure mit Silbernitrat. Die zuerst entstehende milchige Fällung verwandelt sich dabei alsbald in gut ausgebildete abgestumpfte Prismen, welche ergaben:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P Ag}$
Ag	24.70	25.05 pCt.

Einwirkung weiterer Moleküle Phosphorpentachlorid auf β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid.

Beim Kochen im offenen Gefäss ist Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung auf β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid. Wird dagegen im zugeschmolzenen Rohr während 5 Stunden ein Gemisch von 1 Molekül β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid und 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 160° erhitzt, so resultirt ein Oel, das nach Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids in der Kälte nicht erstarrt, mit dem β -Oxynaphtoëphosphorsäuretrichlorid nicht identisch ist, durch Feuchtigkeit aber gleichfalls in β -Oxynaphtoëphosphorsäure übergeht. Wahrscheinlich ist dasselbe β -Oxynaphtoëphosphorsäurepentachlorid, $C_{10}H_6(OPOCl_2)CCl_3$, das sich gemäss folgender Gleichung bildet:

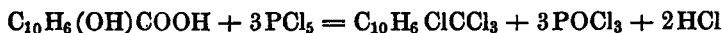


Doch ist die Verbindung nicht weiter untersucht worden.

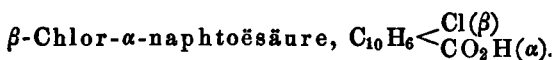
Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Molekül β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid mit 2 Molekül Phosphorpentachlorid oder von 1 Molekül Oxynaphtoëssäure mit 3 Molekül Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf $180-190^\circ$ entsteht ein dunkelbraunes Oel mit olivengrüner Fluorescenz, wahrscheinlich β -Chlornaphtotrichlorid $C_{10}H_6ClCCl_3$. Die Gleichungen:



und



geben die Reactionen an. Mit Dimethylanilin und Chlorzink giebt diese Verbindung die Malachitgrünreaction.



Wird die vorerwähnte Verbindung einen Tag lang der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so entstehen Krystalle, die aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt $152-153^\circ$ zeigen, chlorhaltig sind und Säurecharakter besitzen; die Analyse erweist sie als Chlornaphtoëssäure.

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_7O_2Cl$
	I.	II.	
C	63.71	—	63.92 pCt.
H	3.63	—	3.39 „
Cl	—	16.85	17.19 „

Bis jetzt sind drei Monochlornaphtoëssäuren bekannt.

Ekstrand¹⁾ hat zwei α -Chlor- α -naphtoëssäuren dargestellt, denen er die Constitution 1.4 und 1.1 zuschreibt. Die dritte rührt von

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2884 und Journ. für prakt. Chemie 38, 241.

Wolffenstein¹⁾ her, sie ist eine α -Chlor- β -naphtoessäure, und zwar befinden sich in derselben Chlor und Carboxyl benachbart in demselben Kern. Die von mir dargestellte Chlornaphtoessäure ist mit keiner dieser Säuren identisch, sie ist eine β -Chlor- α -naphtoessäure, wie weiter unten gezeigt werden wird. Sie ist leicht in Alkohol und Aether löslich, in Wasser löst sie sich bei 100° in 126 Theilen, bei 20° in etwa 1000 Theilen. Mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie Fällungen mit Blei- und Silberlösungen. Das Natronsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung in dünnen glänzenden Blättchen aus.

β -Chlor- α -naphtoësaures Calcium, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2aq$.

Durch Digeriren der alkoholischen Lösung der Chlornaphtoessäure mit Marmorpulver dargestellt, ist in 75 Theilen heissem und 150 Theilen kaltem Wasser löslich. Das Krystallwasser geht erst beim Erhitzen auf 180° vollständig fort.

	Gefunden		Ber. für $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2aq$
	I.	II.	
Ca	8.17	8.06	8.21 pCt.
2aq	7.12	—	7.39 »

β -Chlor- α -naphtoëssäuremethylläther, $C_{10}H_6ClCO_2CH_3$

bildet sich bei zweistündigem Erhitzen von chlornaphtoësaurem Silber und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Man erhält ihn in weissen breiten spröden Prismen vom Schmelzpunkt 50°, wenn man seine alkoholische Lösung, der man zweckmässig etwas Toluol zugiebt, langsam an der Luft verdunsten lässt.

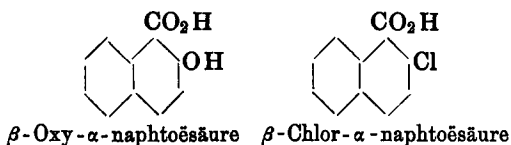
	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_9O_2Cl$
	I.	II.	
C	65.02	—	65.30 pCt.
H	4.36	—	4.08 »
Cl	—	15.83	16.09 »

Constitution der Chlornaphtoessäure.

Da das Chlor an die Stelle des Hydroxyls der β -Oxynaphtoëssäure getreten ist und somit in der β -Stellung steht, war noch die Stellung des Carboxyls zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde zu der in Wasser aufgeschlemmten Chlornaphtoessäure unter guter Wasserkühlung allmählich 2 procentiges Natriumamalgam bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben und dann vom Quecksilber abfiltrirt. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln ab, die erst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt bei 160° schmolzen, sich als chlorfrei erwiesen und auch im übrigen mit

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1186.

der α -Naphthoessäure übereinstimmen. Daher steht in der Chlor- α -naphthoessäure und demzufolge auch in der β -Oxynaphthoessäure die Carboxylgruppe in α -Stellung. Nun sind im Naphthalinmolekül zwar vier α -Stellungen vorhanden, aber nur eine derselben ist einer β -Stellung benachbart. Dass in der β -Oxy- α -naphthoessäure das Carboxyl gerade diese α -Stellung einnimmt, folgt sowohl aus der violetten Eisenreaction der β -Oxynaphthoessäure wie aus der Darstellungsweise dieser Säure, welche beide der Salicylsäure entsprechen, sowie aus der Bildung von β -Naphthocumarin aus dem Aldehyd dieser Säure nach Kauffmann¹⁾. Daher besitzen die beiden hier besprochenen Säuren folgende spezielle Constitution:



a priori wäre auch noch die benachbarte β -Stellung für β -Oxynaphthoessäure denkbar gewesen. Aus dem thatsächlichen Befund ergibt sich aufs Neue die grosse Regelmässigkeit, welche bei der Substitution in der Naphthalinreihe stattfindet.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

82. W. Pfitzinger und C. Duisberg: Ueber die Constitution der β -Naphtol- α -monosulfosäure und der β -Naphtol-A-disulfosäure (R).

(Eingegangen am 15. Februar.)

Als Beitrag zur Kenntniss von Sulfosäuren des β -Naphtols resp. β -Naphtylamins mag eine kurze Notiz über einige Beobachtungen dienen, welche von uns gelegentlich bereits im Jahre 1887 im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gemacht wurden.

1. β -Naphtol- α -monosulfosäure.

Nachdem Claus und Volz (diese Berichte XVIII, 3154) den Beweis dafür erbracht zu haben glaubten, dass die Bayer'sche so-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 686.