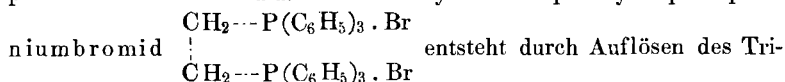


Es bildet glasglänzende Blättchen, die bei 165—166° schmelzen. Eine ähnliche Verbindung geht das Triphenylphosphin auch mit Jodäthyl, jedoch erst beim Erwärmen ein.

Auch mit Methylenjodid und Aethylenbromid verbindet sich das Triphenylphosphin und zwar im Verhältniss von 2 Molekülen Phosphin zu 1 Molekül Jodid. Das Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid



phenylphosphins in Aethylenbromid und Verdunsten des Ueberschusses des letzteren als farbloses Krystallpulver, das erst über 300° schmilzt. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das in analoger Weise dargestellte Methylenhexaphenylphosphoniumjodid $\text{CH}_2 \cdots \begin{array}{c} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{J} \\ | \\ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{J} \end{array}$ bildet kleine, glänzende Nadelchen, die sich bei 190° gelb färben und bei 230—231° unter Schwärzung schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
J	32.07	31.84 pCt.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Triphenylphosphin eine Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht eine Doppelverbindung beider in weissen Blättchen.

Die Untersuchung analoger tertiärer Phosphine behalten wir uns vor.
Aachen, März 1882.

157. G. Kauffmann: Ueber β -Naphtolaldehyd.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Januarhefte der Comptes rendus erschienene Abhandlung von Rousseau: »sur un alcool diatomique dérivé du β -naphtol«¹⁾ veranlasst mich schon jetzt zu folgender Mittheilung, um mir einen Theil meines Arbeitsfeldes abzugrenzen.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, nach der von Reimer und Tiemann gefundenen Reaktion Naphtolaldehyde und deren Derivate darzustellen. Da die Versuche mit α -Naphtol zu wenig fassbaren Produkten, namentlich nicht zu dem gesuchten Aldehyde führten, so nahm ich das β -Naphtol in Angriff, aus welchem ich leicht vermittelt der Chloroformreaktion verschiedene Körper gewinnen konnte. Zur Darstellung des Aldehyds erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen

¹⁾ Comptes rendus XCIV, 133.

am geeignetsten. Je 40 g β -Naphthol werden mit 60 g Aetznatron in 250 g Wasser gelöst und in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter allmählichem Zufluss von 50—60 g Chloroform während mehrerer Stunden erwärmt. Das Reaktionsgemenge färbt sich zuerst dunkelblau, dann grün, braun und zuletzt gelb, indem sich eine schuppig krystallinische, wenig gefärbte Masse in grosser Menge abscheidet, welche aus mehreren Verbindungen besteht und sich an der Luft sehr rasch dunkelbraun färbt. Dieselbe wird auf einem Saugfilter mit warmem Wasser zur Entfernung von wenig unverändert gebliebenem β -Naphtholnatrium ausgewaschen, dann mit Salzsäure angesäuert und wieder abgesaugt. Das so gewonnene Produkt hält sich unverändert und besteht aus 3 verschiedenen Substanzen, unter denen sich ein Naphtolaldehyd befindet. Letzterer kann durch Destillation mit Wasserdampf sogleich rein erhalten werden, da er aber nur wenig flüchtig ist, wird er besser durch Lösungsmittel abgeschieden. In Alkohol ist er leicht löslich, kann aber dann nicht von dem zugleich gelösten schwarzbraunen Harze getrennt werden. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Petroleumbenzin, welches das Harz fast völlig zurückschlägt und neben dem Naphtolaldehyd noch eine zweite Substanz (γ) löst.

Der in Petroleumbenzin unlösliche Rückstand wird durch wiederholtes Kochen mit Alkohol von dem Harze befreit. Es hinterbleibt ein graues Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Aus heissem Anilin krystallisierte es beim Erkalten der Lösung in kleinen, bräunlichen Prismen, die bei 210° schmolzen. Die weitere Untersuchung dieser in grösster Menge aus dem β -Naphthol entstehenden Substanz (gegen 40 pCt.) wurde zurückgestellt. Sie ist identisch mit dem von Rousseau (l. c.) erhaltenen Körper, den er als einen »pseudo-alcool diatomique« bezeichnet.

Aus der Lösung in Petroleumbenzin krystallisiert beim Erkalten der Naphtolaldehyd aus, neben einer anderen Substanz (γ), welche beim Umkrystallisieren des Gemenges aus Alkohol sich zuerst abscheidet. Leichter gelingt die Trennung mittelst Natronlauge, in welcher die γ -Substanz ganz unlöslich ist. Letztere krystallisiert aus Aetheralkohol in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 144° schmelzen. Da diese Substanz nur in geringer Menge erhalten wird, so steht ihre nähere Untersuchung noch aus.

Der von der γ -Substanz abgetrennte Naphtolaldehyd wurde zur völligen Reinigung mit Wasserdampf destilliert. Er ist in Wasser fast unlöslich, krystallisiert aus Alkohol und Aether in gut ausgebildeten, fast farblosen Prismen und schmilzt bei 76° . Die Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{COH} \end{matrix}$.

	Gefunden	Berechnet
C	77.2	76.7 pCt.
H	5.0	4.6 »

Durch Eisenchlorid werden die Lösungen des Naphtolaldehydes braun gefärbt. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Silbernitrat und etwas Ammoniak, so wird beim Erhitzen unter Spiegelbildung Silber reducirt. In wässrigen Alkalien ist der Aldehyd leicht löslich. Aus der gesättigten heissen Lösung in Natronlauge scheidet sich beim Erkalten die Natriumverbindung $C_{10}H_6 \begin{matrix} ONa \\ COH \end{matrix}$ in gelben Blättchen aus, die sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht bräunen. Bei der Analyse gaben 0.1428 g der über Schwefelsäure getrockneten Natriumverbindung 0.0488 g Na_2SO_4 oder 11.07 pCt. Natrium. Theoretisch berechnen sich für die angeführte Formel 11.86 pCt. Natrium.

Zur weiteren Charakterisirung des Aldehyds wurde zunächst seine Säure dargestellt. Oxydation mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung (wobei Reduktion von Silber stattfindet) sowie mit Chromsäuremischung und Chamaeleonlösung führten nicht zum Ziele, vielleicht weil, wie später gefunden wurde, die Säure beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Auch beim Schmelzen mit Alkalien wurde anfangs nur β -Naphtol erhalten. Erst bei sehr vorsichtigem Schmelzen mit wenig Aetzkali (6 Theile) — wobei Wasserstoffentwicklung stattfindet — und unter Vermeidung jedes Kochens der Lösungen wurde die gewünschte Umsetzung erreicht. Die gelbbraune Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene, weisse, voluminöse Niederschlag besteht aus einem Gemenge einer neuen Oxynaphtoëssäure (Naphtolcarbonsäure) mit einem Dinaphtol und enthält ausserdem mehr oder weniger β -Naphtol. Zur Abtrennung der Säure wird der Niederschlag mit kalter Sodalösung digerirt, worin die Säure sich löst, während das Dinaphtol und das β -Naphtol zurückbleibt. Geringe Mengen von β -Naphtol lösen sich mit der Säure in Sodalösung und können durch wiederholtes Fällen mit Salzsäure und Lösen in Soda abgetrennt werden. Die aus der Lösung gefällte Säure wird dann aus Alkohol unkrystallisirt. Sie ist in starkem Alkohol sehr leicht löslich und daraus nur schwer krystallisirbar; aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten der Lösung in feinen, filzigen Nadeln aus. In Wasser ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 150° , indem sie sich in Kohlensäure und β -Naphtol zersetzt. Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche die Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$ bestätigen.

	Gefunden	Berechnet
C	70.45	70.21 pCt.
H	4.44	4.26 »

Die alkoholische Lösung der Naphtolcarbonsäure wird durch Eisenchlorid blan gefärbt.

Sehr bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Kochen mit Wasser, indem sie dadurch sehr leicht in Kohlensäure und β -Naphtol zerfällt. Zur genauen Constatirung dieser Thatsache wurde die Zersetzung quantitativ festgestellt. 0.3233 g der Säure gaben beim Kochen mit Wasser 0.0775 g Kohlensäure ab, das ist 23.9 pCt. Theoretisch berechnet sich der Verlust an Kohlensäure für $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CO_2 H \end{array} \right.$ beim Uebergange in $C_{10}H_7OH$ auf 23.4 pCt.

Das Kalium- und Ammoniumsalz der Säure scheiden sich beim Verdunsten der Lösungen krystallinisch ab, bräunen sich aber leicht an der Luft. Aus der frisch bereiteten Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Silbernitrat das Silbersalz der Säure $C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2 Ag$ als weisser, amorpher Niederschlag gefällt; gefunden 36.5 pCt. Silber, berechnet 36.6 pCt. In gleicher Weise wurden durch Baryumchlorid und Bleiacetat die entsprechenden Salze der Säure gefällt.

Die so charakterisirte, aus β -Naphtol gewonnene Naphtolcarbonsäure ist nach den vorliegenden Angaben mit den zwei Carbonaphtolsäuren von Schäffer¹⁾ und den vier Oxynaphtoösäuren von Stumpf²⁾ nur isomer, und scheint ein (β - β) Derivat des Naphtalins darzustellen.

Die neben der Naphtolcarbonsäure beim Schmelzen des Aldehydes entstehende, in Natriumcarbonat unlösliche Substanz (siehe oben) wurde durch Kochen mit Wasser von beigemengtem β -Naphtol befreit. Sie ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 195° schmelzen. Sie ist in Aetzkalkalien leicht löslich, nicht aber in kohlensauren Alkalien und wird dadurch als ein Phenolkörper gekennzeichnet. Der Analyse zufolge ist sie ein Dinaphtol $C_{10}H_6 \cdot OH$

$$C_{10}H_6 \cdot OH$$

	Gefunden	Berechnet
C	83.3	83.9 pCt.
H	5.5	4.9 »

Durch Eisenchlorid wird das Dinaphtol nicht gefärbt. Es ist isomer mit den von Dianin³⁾ durch Einwirkung von Eisenchlorid auf die Naphtole erhaltenen zwei Dinaphtolen. Ueber eine weitere Untersuchung der durch ihren leichten Zerfall bemerkenswerthen β -Naphtolcarbonsäure und über Versuche zur Darstellung des sich vom β -Naphtolaldehyd ableitenden Cumarins hoffe ich bald berichten zu können.

1) Ann. Chem. Pharm. 152, 279.

2) Ibid. 188, 1.

3) Diese Berichte VI, 1252.