

Über die Bildungsweise der 2-Oxynaphthoesäure-(3)

Von F. SEIDEL¹⁾, LEOPOLD WOLF und H. KRAUSE¹⁾²⁾

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Carboxylierung des Na- β -naphtholats konnte zunächst festgestellt werden, daß diese Reaktion lösungsmittelabhängig ist. Protonenakzeptoren fördern den Eintritt des CO₂, in Gegenwart von Protonendonatoren wird die Carboxylierung stark gehemmt. Hinsichtlich der Wirkung einer Reihe von Lösungsmitteln ergab sich die Abstufung Dioxan > Pyridin > Diphenylamin > Toluol > Butanol, Phenol. In Dioxan verläuft die Synthese der 2-Oxynaphthoesäure-1 bereits bei 20° auch ohne Anwendung von Druck.

Es konnte weiter nachgewiesen werden, daß Na- β -naphthylcarbonat nicht Zwischenprodukt der Synthese der 2-Oxynaphthoesäure-1 sein kann. Bei Carboxylierungsversuchen von Na- β -naphtholat in Äther bilden sich 2-Oxynaphthoesäure-1 und Na- β -naphthylcarbonat nebeneinander und zeigen keinerlei Tendenz, sich ineinander umzulagern. Die Anlagerung von CO₂ an das Naphtholation erfolgt also direkt.

Eine Umlagerung des Dinatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-1 durch Erhitzen in inerten Gasen auf 200–250° zu 2-Oxynaphthoesäure-3 gelang nicht. Indessen erfolgt durch Erhitzen des Mononatriumsalzes im geschlossenen Gefäß unter N₂ eine teilweise Umsetzung zu 2-Oxynaphthoesäure-3. Die Ausbeute steigt, wenn zusätzlich CO₂ zugeführt wird. In Gegenwart von CO₂ wird auch die erstgenannte Umlagerung möglich.

Es gelang, auch für die 3-Stellung einen direkten Eintritt des CO₂ wahrscheinlich zu machen. 1-Benzyl-2-naphthol ließ sich in eine bisher unbekannte 1-Benzyl-2-naphtholcarbonsäure-3 überführen.

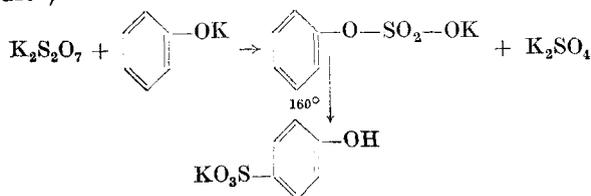
Es wird die Ansicht vertreten, daß die Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-1 und der 2-Oxynaphthoesäure-3 aus Na- β -naphtholat und CO₂ in einer druckabhängigen Reaktion ohne Bildung von Zwischenprodukten erfolgt. Das abgespaltene β -Naphthol rührt von der Folgereaktion einmal gebildeten Mononatriumsalzes mit überschüssigem Na- β -naphtholat her.

Der Verlauf der Carboxylierungsreaktion nach KOLBE-SCHMITT ist keinesfalls restlos geklärt. Bevorzugt wird die Annahme einer stufenweisen Umsetzung von Kohlendioxyd mit dem Alkaliphenolat. Ähnlich der Bildung von p-phenolsulfosaurem Kalium aus Kaliumpyrosulfat und Kaliumphenolat, welche in ihrer ersten Phase über das Phenylkalium-

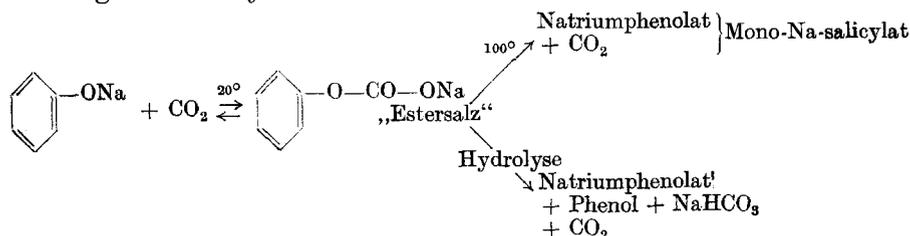
¹⁾ Vortrag gehalten anlässlich der Chemie-Dozenten-Tagung in Dresden, am 20. bis 22. Mai 1954.

²⁾ Dissertation (161 Seiten) Karl-Marx-Universität Leipzig, März 1953.

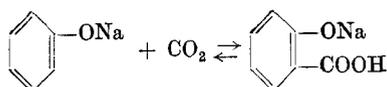
sulfat verläuft³⁾



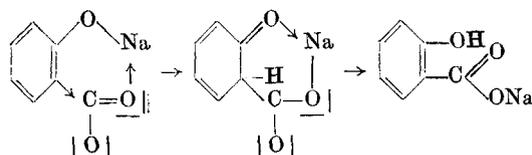
betrachtete R. SCHMITT⁴⁾ als den Primärvorgang der Carboxylierungsreaktion die Entstehung eines analogen „Estersalzes“, denn nach seiner Feststellung reagiert Kohlendioxyd mit Natriumphenolat bei 20° unter Bildung von Phenylnatriumcarbonat:



Entgegen der Auffassung von der stufenweisen Bildung des Natrium-salicylates wurde von S. TIJMSTRA⁵⁾ die Auffassung vertreten, daß sich das Kohlendioxyd direkt in die zur Hydroxylatgruppe benachbarte o-Stellung einlagert:



J. R. JOHNSON⁶⁾ erklärt die Salicylatbildung als intermediäre „Chelation“,



bei der eine Wanderung des Metall-Kations während der Reaktion erfolgt. Diese Ansicht haben auch HENECKA⁷⁾ sowie J. L. HALES, J. IDRIS-IONES und A. S. LINDSAY⁸⁾ vertreten.

³⁾ E. BAUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1910 (1878).

⁴⁾ R. SCHMITT, J. prakt. Chem. (2) **31**, 397 (1885).

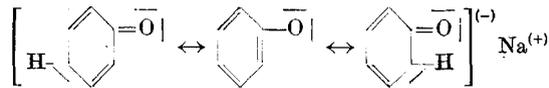
⁵⁾ S. TIJMSTRA, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1375 (1905).

⁶⁾ J. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3029 (1933).

⁷⁾ H. HENECKA, Chemie der β-Dicarbonylverbindungen, S. 164, Springer-Verlag (1950).

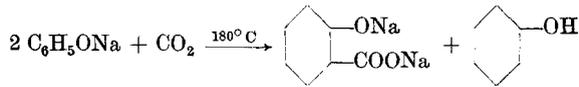
⁸⁾ J. L. HALES, J. IDRIS-IONES u. A. S. LINDSAY, Chemistry and Industry **1954**, 49.

In Anlehnung an diese Formulierung macht man die Mesomerie des Phenolations für den Eintritt der KOLBESchen Synthese verantwortlich. Das Phenolation kann entsprechend den folgenden Grenzformen reagieren ⁹⁾

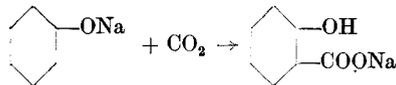


Die Umsetzung von Alkaliphenolat mit Kohlendioxyd kann nach zwei Verfahren durchgeführt werden:

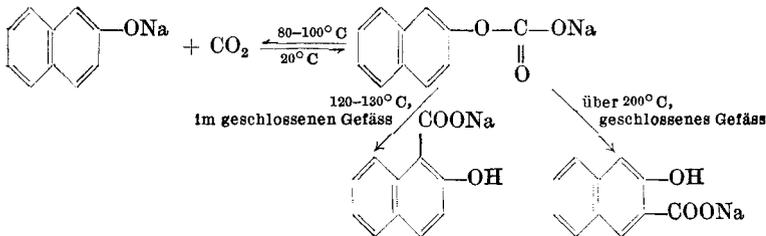
a) drucklos nach H. KOLBE ¹⁰⁾



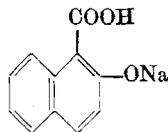
b) unter Druck nach R. SCHMITT ¹¹⁾



Für die Bildung der β -Naphtholcarbonsäuren hat man in Analogie zur Salicylsäuresynthese bisher ebenfalls ein Estersalz gemäß dem phenylkohlen-sauren Natrium angenommen ¹²⁾:



S. TIJMSTRA ¹³⁾ vertritt — wie bei der Salicylsäurebildung — den Standpunkt, daß sich Kohlendioxyd direkt an ein der Hydroxylat-gruppe benachbartes Kernkohlenstoffatom anlagere, wobei eine „Naphtholat-o-carbonsäure“ entstehen soll:



⁹⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen d. org. Chemie, Bd. I, S. 290, 6. Aufl. (1949).

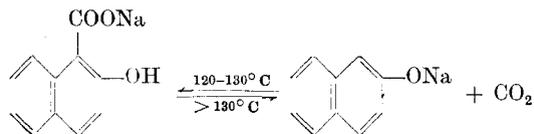
¹⁰⁾ H. KOLBE, J. prakt. Chem. (2) **10**, 98 (1874).

¹¹⁾ R. SCHMITT, J. prakt. Chem. (2) **31**, 397 (1885).

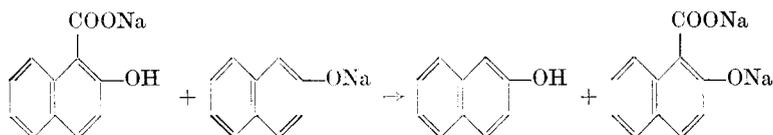
¹²⁾ E. SCHWENK, Chem.-Ztg. **53**, 297 (1929).

¹³⁾ S. TIJMSTRA, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 16 (1906).

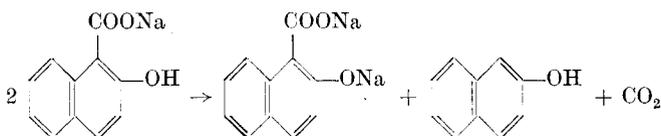
Er konnte diese Auffassung indessen nicht überzeugend vertreten. Im Hinblick auf die Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) erkannte E. SCHWENK¹⁴⁾, daß sich das Mononatriumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(1) oberhalb 130° zu zersetzen beginnt



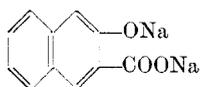
und dadurch die folgende Sekundärreaktion erfolgt:



Das Gesamtbild der Reaktion ist somit das Folgende:

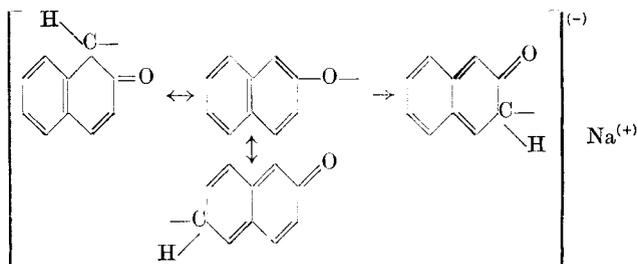


Bei derartigen Versuchen, die bis zu 180° ausgeführt wurden, konnte nur 2-Oxynaphthoesäure-(1) und bei einer Reaktionstemperatur von 240–260° nur 2-Oxynaphthoesäure-3 in Form ihres Dinatriumsalzes



erhalten werden.

P. KARPUCHIN und I. J. CHUSSID¹⁵⁾ weisen darauf hin, daß das Naphtholion in verschiedenen tautomeren Formen existieren müßte, es also als ein mesomeres System zu betrachten ist:

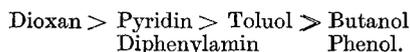


¹⁴⁾ E. SCHWENK, Chem.-Ztg. **53**, 335 (1929).

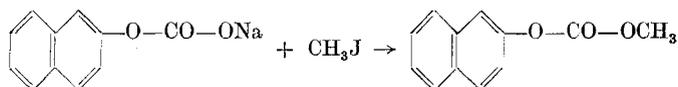
¹⁵⁾ P. KARPUCHIN u. I. J. CHUSSID, Vgl. Chem. Zbl. **1936** I, 4803.

Je nach der Temperatur erfolgt die Einlagerung des Kohlendioxyds in das Natrium- β -naphtholat zu einem „Estersalz“, 2-Oxynaphthoesäure-(1) oder 2-Oxynaphthoesäure-(3). Es ist bemerkenswert, darauf hinzuweisen, daß es nicht möglich ist, durch Druckreaktion die Carboxylierung bzw. die Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) in bezug auf das eingesetzte Natriumphenolat vollständig zu gestalten, vermutlich weil die Bildungstemperatur der 2-Oxynaphthoesäure-(3) zwangsläufig zur Entstehung ihres Dinatriumsalzes führt.

Wir konnten zunächst bezüglich des Bildungsmechanismus der 2-Oxynaphthoesäure-(1) folgendes feststellen: In allen Protonen aufnehmenden Mitteln verläuft die Synthese schon unter den mildesten Bedingungen, z. B. in Dioxan bei 20° auch ohne Anwendung von Druck. In Gegenwart Protonen abgebender Stoffe wird die Carboxylierung stark gehemmt. Die von uns untersuchten Lösungsmittel bilden nach ihrer fördernden Wirkung die folgende Reihe:



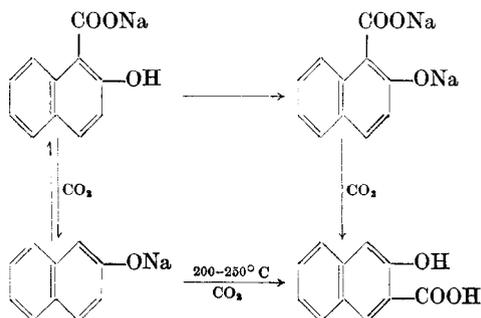
Bei einer Ausführung der Carboxylierung in Dioxan wurde gefunden, daß die Reaktion sehr rasch und anfangs mit konstanter Geschwindigkeit verläuft; sowie exotherm, konzentrations- und temperaturabhängig ist. Unterhalb einer Naphtholatkonzentration von 0,55 Mol/l verringerten sich die Ausbeuten soweit, bis unterhalb 0,15 Mol/l fast kein Umsatz mehr eintrat. Auf Grund einer Ausdeutung des „mesomeren Substituenteneffektes“¹⁶⁾ erklärt sich die leichte Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(1), und es erscheint eine Anlagerung des Kohlendioxyds an Natrium- β -naphtholat unwahrscheinlich. Unsere Bemühungen, Derivate des Natrium- β -naphthylcarbonates darzustellen, z. B. das β -Naphthylmethylcarbonat durch Umsetzung mit Methyljodid, schlugen sämtlich fehl:



Wir sind der Meinung, daß Natrium- β -naphthylcarbonat bei der Bildung der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) keine Zwischenverbindung sein kann, denn wir fanden bei der Umsetzung von β -Natrium-naphtholat in Äther bei Temperaturen von 2–34° neben β -Naphthylcarbonat stets eine gewisse Menge 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), die auch bei längerer Carboxylierungsdauer — relativ zur Gesamtmenge der

¹⁶⁾ Vgl. F. SEEL, Z. angew. Ch. **60**, 300 (1948); **61**, 89 (1949).

Carboxylierungsprodukte betrachtet — konstant bleibt. Diese Säure entsteht also inmitten des Existenzgebietes des Natrium- β -naphthylcarbonates sofort bei der Carboxylierung. Somit bilden sich beide Verbindungen unabhängig voneinander und zeigen keinerlei Umlagerungstendenz. Die Anlagerung des Kohlendioxyds an das Naphtholation erfolgt also direkt unter Bildung der Oxycarbonsäure. Eine Umlagerung des verhältnismäßig instabilen Dinatriumsalzes der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) durch Erhitzen in inerten Gasen auf 200—250° zu 2-Oxy-naphthoesäure-(3) gelang uns nicht. Demgegenüber erfolgte durch Erhitzen des Mononatriumsalzes der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) in geschlossenen Gefäßen unter Stickstoff eine teilweise Umsetzung zu 2-Oxy-naphthoesäure-(3), deren Ausbeute steigt, wenn dabei zusätzlich Kohlendioxyd zugeführt wird. Bei Anwendung von zusätzlichem Kohlendioxyd ist dann auch die Überführung von Dinatriumsalz in 2-Oxynaphthoesäure-(3) möglich.



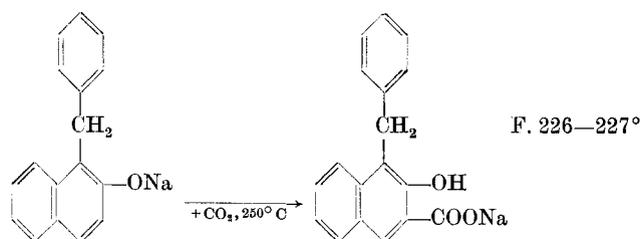
Es war uns indessen nicht möglich, auch Versuche unter Druck durchzuführen, um dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und gegebenenfalls die Bildungsgleichgewichte zu verschieben.

Aus Betrachtungen über die Aktivierungskonfiguration und aus theoretischen Erwägungen von F. SEEL¹⁶⁾ wird ersichtlich, daß die 3-Stellung gegenüber der 1-Stellung eine verminderte Reaktionsfähigkeit besitzt¹⁷⁾, was seine Ursache in einer stärkeren Änderung der Bindungsenergien hat. Beim β -Naphthol wird der unsubstituierte Ring an der Gesamtmesomerie unter milden Reaktionsbedingungen unbeteiligt sein, erst bei starker Energiezufuhr kann er derartig angeregt werden, daß er in Resonanz zum anderen tritt. Dann aber würde das gesamte Elektronensystem wirksam vorliegen und auch Substituenten in der 3-Stellung aufnehmen. Für eine derartige Auffassung spricht auch die gelbe Farbe

¹⁷⁾ MILLS-NIXON-Effekt, vgl. J. chem. Soc. [London] **1930**, 2510.

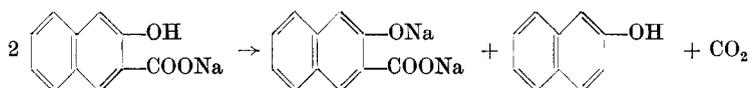
der 3-substituierten Naphtholderivate, die solange besteht, solange die Oxygruppe an der Gesamtmesomiere beteiligt ist.

Die unmittelbare Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-3 erhält nun eine wesentliche Stütze, indem es uns gelang, das Natriumsalz des 1-Benzyl-naphthol-(2), in Diphenyl gelöst, bei 250° mit Kohlendioxyd unter Atmosphärendruck in das gelbe Natriumsalz der 1-Benzyl-2-oxynaphthalincarbonsäure-(3) überzuführen:

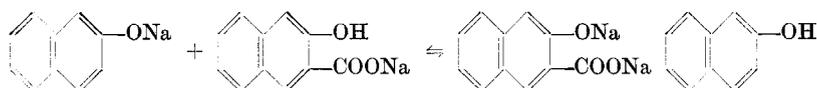


Die Konstitution wird bewiesen durch die gelbe Farbe, die Unfähigkeit zur Kupplung mit Diazoniumsalzen, durch eine blaugrüne Eisen-(III)-chlorid-Reaktion in alkoholischer Lösung und durch die oxydative Spaltung, bei der neben Benzaldehyd und Benzoesäure noch Phthalsäure erhalten wurde.

Nimmt man nun auf Grund der Bildung der 1-Benzyl-2-oxynaphthoesäure-(3) die unmittelbare Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) an, dann muß die Abspaltung des β -Naphthols bewiesen werden. Die Bildung gemäß der Gleichung



ist unwahrscheinlich, weil die Dinatriumsalzbildung erst über 275° erfolgt. Das Dinatriumsalz entsteht vielmehr durch Umsetzung des primär entstandenen Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(3) mit noch nicht umgesetzten Natrium- β -naphtholat bereits bei 130°:



Wir fanden, daß diese Reaktion zu einem Gleichgewicht führt. In Abb. 1 gibt die Kurve I die ungefähre Lage des Gleichgewichts an, wenn Salzgemische im Molverhältnis 1:1 zur Anwendung kommen, Kurve II zeigt die Ergebnisse bei dem Molverhältnis Naphtholat:Mononatriumsalz = 10:1. Die Darstellungen entsprechen insofern den tatsächlichen

Verhältnissen nicht völlig, weil die anfangs gebildete Säure einem sehr großen Überschuß an Natrium- β -naphtholat gegenübersteht, was zu Beginn der Reaktion eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts wahrscheinlich macht. Eine Umkehrung dieses Effektes durch Einsatz von überschüssigem Phenol ergab leider keine reproduzierbaren Ergebnisse.

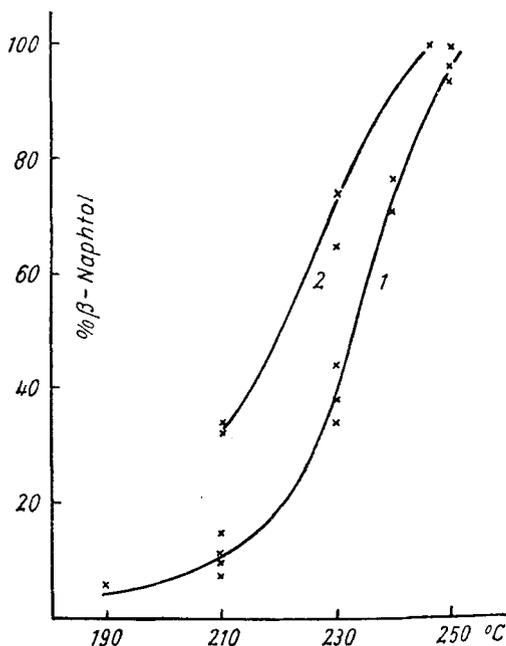


Abb. 1. β -Naphtholabspaltung bei der Reaktion zwischen Naphtholat/Mononatriumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-3

Wir vertreten die Auffassung, daß die Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) aus Natrium- β -naphtholat und Kohlendioxyd in einer direkten druckabhängigen Reaktion ohne Bildung von Zwischenprodukten erfolgt, wie dies bereits von KARPUCHIN und CHUSSID¹⁵⁾ vermutet wurde. Das abgespaltene β -Naphthol rührt von der Folgereaktion einmal gebildeten Mononatriumsalzes und überschüssigem Natrium- β -naphtholat her.

Diese Arbeit, die als Dissertation des einen von uns (KRAUSE) von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karl-Marx-Universität Leipzig am 13. 3. 1953 angenommen wurde, fand inzwischen hinsichtlich des Verlaufes der Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) durch F. WEYGAND und Mitarbeiter¹⁸⁾ eine volle Bestätigung.

Beschreibung der Versuche

I. Untersuchungen über die Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(1)

a) Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(1)

Verwendet wurde eine gegen Luftfeuchtigkeit durch Calciumchlorid-Rohre abgeschlossene, gasdichte Normalschliff-Apparatur, bestehend aus einem Vierhalskolben von 500 ccm Inhalt, der mit KPG-Flügelrührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und einer 15 cm langen RASCHIG-Kolonne mit absteigendem Kühler — gegebenenfalls mit einem

¹⁸⁾ F. WEYGAND u. Mitarb., Chem. Ber. 87, 86 (1954).

Intensivkühler — ausgestattet war. Die Heizung erfolgte durch ein relais-gesteuertes, gasbeheiztes Glycerinbad und ergab eine ausreichende Temperaturkonstanz von $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$. Das Bad war einem Thermostaten gegenüber insofern von Vorteil, als es beweglich war und gestattete während der Reaktion die anfänglich direkte Beheizung des Kolbens gegen das vortemperierte Bad auszutauschen.

Zur Synthese wurde reinstes, mit konz. Schwefelsäure gewaschenes und nochmals über Phosphorpentoxyd getrocknetes Kohlendioxyd verwendet. Zuweilen als Schutzgas benutzter Bombenstickstoff wurde mittels sodaalkalischer Pyrogallolösung sauerstofffrei gewaschen und mittels Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet. Unter Benützung eines Dreivegehahnes ließ sich die Apparatur ohne Zutritt von Luft von Kohlendioxyd auf Sauerstoff umschalten. — Sonstige wesentliche Zahlenangaben enthalten die später folgenden tabellarischen Zusammenstellungen. Dioxan wurde als technisches Präparat in einer Stickstoffatmosphäre in Gegenwart von Natriumdraht 8 Stunden unter Rückfluß gekocht und über einer 15-cm-RASCHIG-Kolonne destilliert: Kp. $100-102^{\circ}$, F.: 10° . — Pyridin wurde eine Woche lang über Kaliumhydroxyd getrocknet und dann rektifiziert: Kp. $115-116^{\circ}$. — Toluol wurde mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, von der Säure abgetrennt, mit verd. Sodalösung und Wasser neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, fraktioniert destilliert und über Natrium aufbewahrt: Kp. $108-110^{\circ}$. — Butanol wurde zweimal über wenig Natriumdraht destilliert: Kp. 117° . — Phenol wurde zweimal destilliert: Kp. 181° . — Diphenylamin und die benützten Alkalihydroxyde waren analysenreine Präparate (Fa. E. Merck, Darmstadt). — Das benutzte β -Naphthol wurde jeweils vor der Verwendung aus Benzol umkristallisiert (F.: $121-122^{\circ}$) und der Reinheitsgrad jodometrisch ermittelt. (Vorschrift der ehem. I. G. Farbenindustrie A.-G.).

In 115 ccm Dioxan wurden 18,1 g reines β -Naphthol und dann 5,0 g feingepulvertes Natriumhydroxyd durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst und gleichzeitig die Luft durch Stickstoff verdrängt. Die meist olivgrüne Natrium- β -Naphtholatlösung wurde erhitzt, wobei ein tiefsiedendes Dioxan-Wasser-Gemisch (Kp.: $86-87^{\circ}$) überging, während gleichzeitig die abdestillierte Flüssigkeit durch Zutropfen von trockenem Dioxan ersetzt wurde. Das Fortschreiten der Entwässerung ließ sich durch Titration der einzelnen Fraktionen des Destillates mit methanolischer Jod-Schwefeldioxyd-Lösung (K. FISCHER-Reagenz) genau feststellen. Die wasserfreie Naphtholatlösung wurde auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt, indem der heiße Kolben in das entsprechend temperierte und angeheizte Bad gebracht wurde. Dann wurde Kohlendioxyd eingeleitet, im Stickstoffstrom erkalten und während der Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen farblosen Nadelchen des Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(1) wurden abgesaugt, wiederholt mit wenig wasserfreiem Äther gewaschen und 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Infolge Schwerlöslichkeit des Salzes in Dioxan ist eine Aufarbeitung der Mutterlauge nicht lohnend.

Entsprechend dem voranstehenden Versuch wurden 18,1 g β -Naphthol mit 5,0 g Natriumhydroxyd in 115 ccm Pyridin umgesetzt. Im Stickstoffstrom wurde entwässert bis der Siedepunkt auf 116° gestiegen war, dann gekühlt und bei verschiedenen Temperaturen Kohlendioxyd eingeleitet. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit. Das Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung mit verd. Salzsäure zerlegt und aus dem ungelöst gebliebenen Gemisch von β -Naphthol und 2-Oxynaphthoesäure-(1) die letztere mit eiskalter gesättigter Natriumcarbonatlösung herausgelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Die Säure wurde mit eiskaltem Wasser chlorionenfrei gewaschen, in Äthanol aufgenommen, mit Eiswasser bis zur gerade beginnenden Trübung versetzt und in der Kälte stehen gelassen: Weiße Nadelchen, F.: $156-158^{\circ}$. Aus dem Filtrat konnte durch weitere Wasser-

zugabe noch eine geringe Menge Säure erhalten werden. $C_{11}H_8O_3$ (188,17) Ber.: C 72,31, H 4,28. Gef.: C 72,24, H 4,07.

Unter Rühren wurden 18,1 g β -Naphthol in 120 g geschmolzenem Diphenylamin, zusammen mit 5,0 g Natriumhydroxyd bei 60—70° im Stickstoffstrom gelöst. Mit Xylol, welches laufend zugegeben wurde, wurde die gebildete Natriumnaphtholatlösung durch azeotrope Destillation entwässert. Ungeachtet der in der Reaktionsflüssigkeit noch vorhandenen Xylolreste wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse pulverisiert und zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser von 10° erschöpfend extrahiert. Das zurückgebliebene Amin konnte durch Wasserdampfdestillation gereinigt und fast verlustlos zurückgewonnen werden. Aus dem wäßrigen Auszug wurde das unveränderte β -Naphthol durch Kohlendioxyd ausgefällt, ausgeäthert und so von der entstandenen Säure— entsprechend der voranstehend beschriebenen Darstellung — isoliert.

Bei sorgfältigem Luftausschluß und unter Rühren wurden in der siedenden Lösung von 18,0 g β -Naphthol in 115 ccm Toluol 2,7 g kleinstückiges metallisches Natrium gelöst. Noch während der Reaktion begann sich Natrium- β -naphtholat abzuscheiden. Zu diesem Zeitpunkt wurde in mäßigem Strom Kohlendioxyd eingeleitet. Nach der Beendigung der Carboxylierung war ein dicker Brei entstanden, der nach genügend langen Kohlendioxyd-Einleiten sich bei Luftzutritt kaum veränderte, sonst sich jedoch oberflächlich blau färbte. Er wurde in einer Stickstoffatmosphäre abgesaugt, dreimal mit eiskaltem Äther gewaschen und in Wasser gelöst. Aus dieser Flüssigkeit wurde unverändertes β -Naphthol durch Kohlendioxyd ausgefällt und abgesaugt. Das Filtrat wurde ausgeäthert und die Säure üblicherweise isoliert und gereinigt.

In 120 ccm Butanol wurden 18,1 g β -Naphthol mit 5,0 g Natriumhydroxyd aufgelöst, das bei der Naphtholatbildung entstandene Wasser mit Butanol azeotrop abdestilliert und dann in die trockene Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Nach dem Erkalten konnte jeweils ein geringer Niederschlag isoliert werden, der sich mit alkalischer Reaktion in Wasser unter Zersetzung löste und dabei β -Naphthol ausschied; beim Ansäuern bildete sich neben Kohlendioxyd β -Naphthol. Die Verbindung war also Natrium- β -naphthylcarbonat. Das butylalkoholische Filtrat davon wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und wie bereits angegeben, unverändertes β -Naphthol von 2-Oxynaphthoesäure-(1) getrennt.

In einer Stickstoffatmosphäre wurden unter Rühren in der heißen Schmelze von 120 g Phenol und 180,0 g β -Naphthol 2,7 g metallisches Natrium gelöst, dann wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Der erkaltete Schmelzkuchen wurde pulverisiert, mit 300 ccm Wasser extrahiert, in diese Lösung Kohlendioxyd eingeleitet und zur Entfernung der Phenole ausgeäthert. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückgebliebenen Oxysäuren wurden in 100 ccm Wasser eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei die 2-Oxynaphthoesäure-(1) dekarboxyliert wurde. Das erhaltene β -Naphthol wurde von der unveränderten Salicylsäure mit kalter Natriumbicarbonatlösung in bekannter Weise getrennt, dann in 100 ccm 0,5 n-Natronlauge gelöst und jodometrisch bestimmt. Je 50 ccm Naphtholatlösung entsprachen:

- a) I 7,99 mg bzw. 5,83 mg 2-Oxynaphthoesäure-(1)
- II 9,98 mg bzw. 9,41 mg 2-Oxynaphthoesäure-(1)
- b) II 61,43 mg bzw. 61,34 mg 2-Oxynaphthoesäure-(1).

Bei allen Versuchen entstand in geringer Menge Salicylsäure, die jeweils identifiziert¹⁹⁾, aber nicht quantitativ bestimmt wurde.

Lösungs- mittel	Mol ²⁰⁾	Einleitungs- dauer in Stunden	Reaktions- temperatur	Ausbeute					
				g freie Säure			%		
				I	II	III	I	II	III
Dioxan . . .	1	3	55°	20,2	20,6	19,3	86	88	82
	1	3 ¹ / ₄	30—32°	17,6	17,6	16,0	75	70	68
	1	3 ¹ / ₄	20—22°	10,8	8,7	9,2	46	37	39
	2	5 ¹ / ₂	21—22°	16,7	17,6	—	70	75	—
Pyridin . . .	1	3	55—60°	14,8	15,7	16,7	63	67	71
	1,5	4	25°	15,5	15,7	—	66	67	—
	2	5 ¹ / ₂	23°	18,7	18,5	—	78	78	—
Diphenylamin	1	3 ¹ / ₂	100—105°	9,8	11,5	—	42	48	—
	2	6	100—105°	11,5	13,8	—	49	59	—
	2	6 ¹ / ₄	70—72°	10,3	—	—	44	—	—
Toluol. . . .	1	3	110°	8,0	9,2	8,9	34	39	38
	2	5 ³ / ₄	110°	10,1	10,4	10,1	43	44	43
	2	6	30—32°	0	1	—	0	1	—
n-Butanol . .	1	3	110—112°	0	0	—	0	0	—
	2	5 ¹ / ₄	108—111°	1	—	—	1	—	—
	2	5	55—60°	1	—	—	1	—	—
Phenol . . .	1	3 ¹ / ₄	98—101°	1	1	—	1	1	—
	2	6 ¹ / ₄	107—113°	0	0,2	—	0	1	—
	2	5 ¹ / ₂	65°	1	—	—	1	—	—

In der Lösung von 18,1 g β -Naphthol in 120 ccm Dioxan wurden unter Rühren 7,0 g Kaliumhydroxyd gelöst. Bei der azeotropen Entwässerung der klaren Kaliumnaphtholat-Lösung begann sich die Verbindung in feinen Nadeln abzuscheiden. Ungeachtet dieser Ausscheidung wurde bei 70—75° Kohlendioxyd eingeleitet und dabei eine Lösung des Naphtholats und Fällung eines hellbraunen Niederschlages bewirkt. Nach 3 Stunden wurde die Carboxylierung beendet, nach dem Erkalten der Niederschlag abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und getrocknet: 14,0 g = 50% der Theorie. Dieses Salz wurde in 200 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtriert und mit Kohlendioxyd gesättigt. Das ausgeschiedene β -Naphthol wurde abfiltriert, in 100 ccm 0,5 n-Natronlauge gelöst und titrimetrisch bestimmt: Je 50 ccm entsprachen 81,5 mg bzw. 82,7 mg β -Naphthol. — Insgesamt waren also nur 13,5 g Monokaliumsalz (= 48% der Theorie) der 2-Oxynaphthoesäure-(1) entstanden. — Aus der Salzlösung wurde die freie Säure gefällt, abgesaugt, in 150 ccm Wasser eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das entstandene β -Naphthol wurde nach dem Erkalten und Zugabe von Natriumbikarbonat abfiltriert

¹⁹⁾ J. B. PETERSON, Ind. Engng. Chem. 17, 1146 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 1461.

²⁰⁾ Aus der umgesetzten Menge Marmor läßt sich der Kohlendioxydverbrauch annähernd bestimmen.

und das Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert. 2-Oxy-naphthoesäure-(1) wurde nicht gefunden.

Die in der nachfolgenden Tabelle enthaltenen Versuche wurden ähnlich den voranstehenden ausgeführt, nur die äußeren Bedingungen wurden verändert. Zur Vermeidung des Ausfallens des Kalium- β -naphtholats wurden bei den Ansätzen 2–4 etwa 300 ccm Dioxan verwandt. Die Versuche mit n-Butanol als Lösungsmittel wurden ähnlich denjenigen mit Natrium- β -naphtholat durchgeführt:

Nr.	Lösungs- mittel	Mol CO ₂	Reaktions- dauer	Temperatur	Ausbeute	
					g freie Säure	%
1	Dioxan	1	3	75°	11,3	48
2	Dioxan	1	3 ¹ / ₄	55°	12,7	54
3	Dioxan	3	8 ¹ / ₂	55°	19,3	78
4	Dioxan	1	3	90°	11,5	49
5	n-Butanol	1	3	55°	0,7	3
6	n-Butanol	1	3	90°	1,2	5

b) Der Einfluß von Protonendonatoren auf die Carboxylierung von Natrium- β -Naphtholat in Dioxan

Für jeden der ausgeführten Versuche wurde Natrium- β -Naphtholatlösung, die aus 18,1 g β -Naphthol in 115 ccm Dioxan mit 5 g Natriumhydroxyd bereitet und in der schon beschriebenen Weise entwässert wurde, verwendet. Der trockenen Lösung wurde aus einer graduierten 1-ccm-Pipette stets eine bestimmte Wassermenge zugegeben und danach die Carboxylierung, die 5 Stunden ausgedehnt wurde, ausgeführt. Eine Störung der Reaktion wurde erst bei größerem Wassergehalt beobachtet (Dunkelfärbung der Lösung; Abscheidung olivbrauner Harze). Nach der beendeten Reaktion wurde das Lösungsmittel bei 30–40° im Vakuum bis zur Trockene abdestilliert, der Rückstand mit möglichst wenig absol. Methanol ausgezogen, von der Flüssigkeit Natriumkalbonat, -bikarbonat und hochmolekulare Verunreinigungen abfiltriert, diese dann bis zur beginnenden Kristallisation eingengt, stark gekühlt und mit viel eiskalter, verd. Salzsäure versetzt. Die ausgefallene 2-Oxynaphthoesäure-(1) nebst β -Naphthol wurden abgesaugt und in bekannter Weise getrennt. Die Versuchsergebnisse enthält die folgende Zusammenstellung.

Nr.	Temperatur		ccm H ₂ O	Ausbeute			
				in g		in g	
1	35°	60°	—	19,3	19,8	82	84
2	34°	55°	0,1	13,3	14,0	57	60
3	35°	55°	0,2	13,1	12,2	56	52
4	35°	55°	0,3	13,2	12,0	56	51
5	35°	55°	0,5	6,8	4,5	29	19
6	35°	55°	1,0	1,7	0,1	7	1

Die Ergebnisse gleicher Versuche, in denen statt des Wassers absolutes Methanol²¹⁾ zugesetzt wurde, enthält die folgende Tabelle:

²¹⁾ Die Entwässerung des Methanols erfolgte nach F. ADICKES (Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2753 (1930)) durch Destillation unter Zusatz von Natrium und Ameisensäure-methylester.

Nr.	Temperatur	ccm Methanol	Ausbeute	
			in g	in g
1	55°	—	19,8	84
2	55°	0,1	19,3	82
3	55°	0,2	19,9	84
4	55°	0,5	18,1	77
5	55°	1,0	17,1	73
6	55°	3,0	13,5	57

In weiteren Versuchen wurde β -Naphthol im Überschuß verwendet, wobei jeweils weniger als die zur Salzbildung von 18 g β -Naphthol berechnete Menge Natriumhydroxyd zugegeben und die Ausbeute auf diese bezogen wurde:

Nr.	Temperatur	g NaOH	Ausbeute	
			in g	in %
1	60°	4,5	18,4	87
2	60°	4,0	15,6	83
3	60°	3,0	9,2	65
4	60°	2,0	5,6	60
5	60°	1,0	0,2	36
6	60°	0,5	0,2	12

c) Die jodometrische Bestimmung der 2-Oxynaphthoesäure-(1)

Zur Gehaltsbestimmung der freien 2-Oxynaphthoesäure-(1) wird eine abgewogene Menge in überschüssiger, kaltgesättigter Natriumbikarbonatlösung gelöst, nach beendeter Kohlendioxydentwicklung erforderlichen Falles von ungelöstem abfiltriert und im Meßkolben mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Hiervon wird ein aliquoter Teil mit wenig Stärkelösung versetzt und bei 8–10° unter Umschwenken mit 0,1 n-Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert. Dabei trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines weißen Niederschlages (F.: 94°). Dann werden noch 1–2 ccm n-Jodlösung zugesetzt, einige Minuten in der Kälte stehengelassen, wobei die Blaufärbung fortbestehen muß. Der Überschuß der 0,1 n-Jodlösung wird mit 0,1 n-arsenige Säure bis zur Entfärbung zurücktitriert, anschließend wird durch erneute vorsichtige Zugabe von Jodlösung die Blaufärbung nochmals hergestellt. — 1 ccm 0,1 n-Jodlösung entspricht 9,408 mmg 2-Oxynaphthoesäure-(1)²²⁾. Als Testverbindung wählten wir fast reine 2-Oxynaphthoesäure-(1) und erhielten die folgenden Ergebnisse:

mg Einwaage	Verbrauch: 0,1 n-Jodlösung	Gef.: mg Säure	% Säure
195,3	20,75	195,0	99,96
402,6	42,48	397,0	98,61
212,5	22,45	211,2	99,39
451,1	47,90	450,6	99,90

²²⁾ Hierbei entsteht: 1-Jod-2-Oxy-naphthalin vom F.: 94°.

Die Trennung der 2-Oxynaphthoesäure-(1) von β -Naphthol gelingt mit nur wenig verminderter Genauigkeit, wenn bei 8–10° in die natronalkalische Lösung der beiden Komponenten bis zu dem p_H -Wert 7,3 bis 7,6 Kohlendioxyd eingeleitet wird. Das ausgeschiedene β -Naphthol wird durch einmaliges kurzes Ausschütteln mit Äther von der wäßrigen Phase, die völlig klar sein muß, abgetrennt. Der Ätherauszug wird vorsichtig verdampft, der Rückstand in 0,5 n-Natronlauge aufgenommen — erforderlichen Falles die Flüssigkeit filtriert — und auf bekannte Weise titrimetrisch bestimmt. Das in der wäßrigen Lösung enthaltene Salz der 2-Oxynaphthoesäure-(1) wird gemäß der voranstehenden Ausführung titriert. — Auf diese Weise wurde der Gehalt einer Mischung von 391,2 mg 2-Oxynaphthoesäure-(1) — 99,6proz. mit 881,5 mg β -Naphthol — 98,07proz. durch Lösen in 50 ccm 0,5 n-Natronlauge, Auffüllen auf 100 ccm und Titration von jeweils 10 ccm der Lösung ermittelt:

Nr.	Verbrauch ccm 0,1 n-Jod- lösung	Gef. mg Naphthol	Ber. mg Naphthol
β -Naphtholbestimmung:			
1	11,93	85,9	86,5
2	11,85	85,3	
3	11,70	84,2	
2-Oxynaphthoesäure-(1)-Bestimmung:			
1	4,15	39,0	38,9
2	4,18	39,3	
3	4,10	38,6	

Sofern derartige Lösungen größere Mengen von β -Naphtholat herrührende Zersetzungsprodukte enthalten, werden von der vorhandenen 2-Oxynaphthoesäure-(1) etwas zu hohe Werte gefunden, weil es dann unmöglich ist, die ätherische Lösung vollständig abzutrennen. — Wird das durch Kohlendioxyd ausgefällte β -Naphthol durch Filtration von der Säure abgetrennt, so ergibt sich ein unzulässig großer Bestimmungsfehler.

d) Versuche zur Ermittlung der Bildungsgeschwindigkeit der 2-Oxynaphthoesäure-(1)

In einer Stickstoffatmosphäre wurden, in Dioxan gelöst, chemisch äquivalente Mengen Natriumhydroxyd und β -Naphthol (dieses mit 5–15 mg Überschuß) zur Umsetzung gebracht, azeotrop entwässert, im kohlendioxydfreien Stickstoffstrom auf die Carboxylierungstemperatur abgekühlt und dann Kohlendioxyd (200–230 Blasen/Min. = etwa 150 ccm N_2 /Min.) eingeleitet. In bestimmten Zeitabständen wurden der Reaktionsflüssigkeit jeweils 5 ccm entnommen, zur Beendigung der Reaktion in 15 ccm eiskalte Natriumbicarbonatlösung gegeben, durch Einblasen von Kohlendioxyd das unveränderte β -Naphthol gefällt und dieses durch Ausäthern aus der Flüssigkeit abgetrennt.

In der wäßrigen Phase wurde die entstandene 2-Oxynaphthoesäure-(1) jodometrisch ermittelt. — Fiel indessen während der Carboxylierung oxynaphthoesaures Natrium aus (β , γ , ζ), so wurde nach dem Erkalten das abgeschiedene Salz vorsichtig filtriert, in Wasser gelöst, zu 200 ccm aufgefüllt und zur Titration 25 ccm entnommen. Das Filtrat hiervon wurde mit Dioxan zu 250 ccm ergänzt und in 25 ccm dieser Lösung der Gehalt an 2-Oxy-

naphthoesäure-(1) ermittelt. Beide Werte addiert und mit 10 multipliziert ergaben den Gesamtumsatz.

Die Gehaltsbestimmung an β -Naphthol in der entwässerten Naphtholatlösung erfolgte vor der Carboxylierung mit 5 ccm Flüssigkeit. Aus diesen Werten ließ sich die Natriumnaphtholat-Konzentration und das Lösungsvolumen errechnen. Die Volumenänderung während der Reaktion, welche durch die Flüchtigkeit des Lösungsmittels im CO_2 -Strom verursacht werden kann, ist bei guter Kondensation sehr gering (z. B. bei Dioxan von 60° etwa 0,2–0,5 g/Std.) und wurde vernachlässigt.

Alle Versuche zeigten zu Beginn einen mehr oder minder großen Temperaturanstieg; klein war er bei den Versuchen ϵ , δ und ι , welche mit Konzentrationen von 0,204–0,151 Mol/l ausgeführt wurden. Der Reaktionsverlauf war auch insofern anders, als sich bei ϵ , und ι schon während der Entwässerung der Naphtholatlösung eine gelbliche, glasige Masse abschied, die sich bei Luftzutritt sofort verfärbte und bei Wasserzugabe rotbraunes Harz und β -Naphthol, welches sich ausfällen ließ, ergab. Versuche der Trocknung scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit. In den Versuchen κ und λ wurde die Carboxylierung nach 80 Min. unterbrochen und dann die Lösungen zum Sieden erhitzt. Der geschätzte Fehler beträgt $\pm 5\%$.

α) Einwaage: 4,4241 g Natriumhydroxyd, 15,9469 g β -Naphthol, entsprechend 18,3760 g Natrium- β -naphtholat; Konz. 0,610 Mol/l, Vol. 181 ccm, Anfangstemp. $53,1^\circ$.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	10	$54,6^\circ$	14,63	137,6	24
2	20	$53,5^\circ$	29,33	275,9	48
3	40	$53,2^\circ$	42,84	403,0	70
4	60	$53,0^\circ$	43,97	413,7	72
5	80	$53,1^\circ$	48,31	454,5	79
6	100	$52,8^\circ$	52,54	494,3	86
7	120	$53,1^\circ$	55,00	517,4	90

β) Einwaage: 4,3491 g Natriumhydroxyd, 15,6785 g β -Naphthol, entsprechend 18,0635 g Natrium- β -naphtholat; Konz. 0,566 Mol/l, Vol. 192 ccm, Anfangstemp. $54,3^\circ$.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	$56,5^\circ$	12,46	117,2	22
2	10	$55,3^\circ$	16,91	159,1	30
3	15	$55,0^\circ$	23,05	217,0	41
4	30	$53,8^\circ$	37,40	351,9	66
5	60	$53,6^\circ$	46,58	438,2	82
6	90	$53,9^\circ$	49,27	463,5	87
7	120	$54,1^\circ$	49,03	461,2	87
8	150	$53,5^\circ$	51,01	479,9	90
9	180	$54,0^\circ$	—	—	90

γ) Einwaage: 4,1773 g Natriumhydroxyd, 15,0644 g β-Naphthol, entsprechend 17,3512 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,536 Mol/l, Vol. 195 ccm, Anfangstemp. 53,7°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	10	55,2°	15,03	142,4	28
2	20	54,3°	22,50	212,1	42
3	40	53,8°	36,35	342,0	68
4	60	53,9°	38,53	362,5	72
5	80	53,2°	42,39	397,8	79
6	180	53,2°	—	—	83

δ) Einwaage: 1,8700 g Natriumhydroxyd, 6,7501 g β-Naphthol, entsprechend 7,7680 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,204 Mol/l, Vol. 230 ccm, Anfangstemp. 55,3°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	56,3°	3,33	31,3	16
2	10	55,2°	6,56	61,7	32
3	15	54,7°	7,05	66,3	35
4	30	54,9°	7,08	66,6	35
5	40	55,0°	6,49	61,1	32
6	60	54,4°	7,15	67,3	35
7	120	54,5°	7,00	65,9	34

ε) Einwaage: 1,2365 g Natriumhydroxyd, 4,4598 g β-Naphthol, entsprechend 5,1359 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,150 Mol/l, Vol. 206 ccm, Anfangstemp. 53,6°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	53,7°	0,40	3,8	3
2	10	53,8°	0,48	4,5	3
3	20	53,5°	0,49	4,6	3
4	60	53,4°	0,48	4,5	3

ζ) Einwaage: 6,1433 g Natriumhydroxyd, 22,1495 g β-Naphthol, entsprechend 25,5752 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,606 Mol/l, Vol. 254 ccm, Anfangstemp. 68,0°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	70,2°	3,01	28,3	5
2	10	69,8°	12,62	118,6	21
3	15	68,8°	21,93	206,3	36
4	20	68,2°	26,37	248,1	44
5	25	68,4°	29,07	273,5	48
6	30	68,1°	30,08	282,6	50
7	250	68,4°	—	—	67

η) Einwaage: 3,5565 g Natriumhydroxyd, 12,8253 g β-Naphthol, entsprechend 14,7595 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,615 Mol/l, Vol. 172 ccm, Anfangstemp. 68,5°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	25	70,9°	18,10	170,3	35
2	50	69,3°	19,13	180,0	37
3	75	68,3°	19,15	180,2	37
4	100	68,2°	19,65	184,9	38
5	125	68,6°	19,09	179,6	37
6	150	68,5°	19,09	179,6	37
7	175	68,4°	19,14	180,1	37
8	200	68,5°	19,70	185,3	38
9	225	68,7°	19,47	185,7	38
10	250	51,8°	20,72	194,9	40
11	275	43,8°	20,83	195,9	40
12	300	36,0°	23,88	224,7	42

θ) Einwaage: 4,7051 g Natriumhydroxyd, 16,9592 g β-Naphthol, entsprechend 19,5251 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,534 Mol/l, Vol. 219 ccm, Anfangstemp. 69,9°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	10	71,6°	4,07	38,4	8
2	15	70,7°	9,32	87,6	17
3	20	70,2°	12,94	121,6	24
4	25	69,8°	12,84	120,9	24
5	30	70,0°	13,49	126,8	25
5	60	69,9°	14,01	131,9	26
7	120	70,4°	13,91	130,9	26
8	180	69,8°	14,17	133,2	27
9	240	70,0°	15,47	145,5	29
10	250	61,3°	15,81	148,8	30
11	280	45,0°	18,34	172,7	34
12	300	38,9°	19,65	184,8	37

ι) Einwaage: 1,4520 g Natriumhydroxyd, 5,3683 g β-Naphthol, entsprechend 5,8944 g Natrium-β-naphtholat; Konz. 0,151 Mol/l, Vol. 233 ccm, Anfangstemp. 68,1°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	68,8°	0,62	5,8	4
2	10	68,6°	0,84	7,9	6
3	30	68,2°	0,95	8,9	6
4	60	68,4°	0,70	6,6	5
5	120	68,1°	0,76	7,2	5

α) Einwaage: 4,9970 g Natriumhydroxyd, 18,0095 g β -Naphthol, entsprechend 20,7576 g Natrium- β -naphtholat; Konz. 0,548 Mol/l, Vol. 220 ccm, Anfangstemp. 54,1°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	56,3°	5,25	49,4	9
2	10	56,0°	6,36	59,8	12
3	15	55,1°	14,41	135,5	27
4	20	54,3°	19,02	179,0	36
5	60	54,5°	36,10	339,6	64
6	80	54,0°	40,43	380,4	71
7	100	95,5°	23,37	219,9	41
8	130	100,5°	19,56	84,1	37
9	160	100,5°	19,60	84,4	37

λ) Einwaage: 4,9567 g Natriumhydroxyd, 17,8632 g β -Naphthol, entsprechend 20,5880 g Natrium- β -naphtholat; Konz. 0,563 Mol/l, Vol. 222 ccm, Anfangstemp. 53,6°.

Nr.	Min.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Säure	% Umsatz
1	5	56,7°	6,15	57,9	11
2	10	55,9°	12,33	116,0	22
3	15	55,8°	18,00	169,3	33
4	20	53,7°	26,37	248,1	47
5	50	53,1°	37,05	348,6	66
6	80	52,9°	42,59	416,7	78
7	100	99,5°	21,74	204,6	39
8	130	100,5°	17,54	165,0	32
9	160	100,5°	18,09	169,7	33

Für die folgende Versuchsreihe wurde stets eine genau abgewogene Menge Mononatriumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(1) (99,66proz.) in 100 ccm trockenem Dioxan aufgeschwemmt und die Suspension unter Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ungelöste Salz abgesaugt und das Filtrat auf seinen Gehalt an β -Naphthol untersucht. Dazu wurde es zur Trockne gedampft, der Rückstand in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und nach Abtrennung etwa vorhandener Säure das Naphthol gefällt.

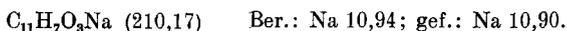
g Einwaage	Std.	Temp.	ccm 0,1 n-Jodlsg.	mg Naphthol	Zerfall
10,0358	5	60°	1,13	8,1	0,2%
10,0570	10	60°	2,85	19,5	0,3%
9,8830	5	100°	5,66	40,7	0,6%
10,0060	10	100°	10,90	78,5	1,1%

e) Der Verlauf der Carboxylierung von β -Naphtholaten in Äther

Aus je 18,0 g β -Naphthol wurde mit 2,7 g pulverisiertem Natrium²³⁾ in 150 ccm siedendem absol. Äther unter Rühren das Naphtholat gebildet. Anfangs verlief die Reak-

²³⁾ Vgl. G. KOMPPA, Liebigs Ann. Chem. **368**, 137 (1909).

tion stürmisch, sie mußte bis zur vollständigen Umsetzung des Natriums auf einige Stunden ausgedehnt werden. Beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich bereits nach wenigen Minuten ein sich rasch vermehrender farbloser Niederschlag aus. Er wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft in einer Stickstoffatmosphäre abgesaugt, eventuell anhaftende schmierige Begleitstoffe durch mehrmaliges Waschen mit eiskaltem Äther entfernt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die nur begrenzt haltbare, hellgraue, hygroskopische Substanz wurde an ihrem Verhalten als Natrium- β -naphthylcarbonat erkannt: Sie war kaum löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wenig in Anilin; Wasser und Säuren bewirkten Zersetzung unter β -Naphthol-Abscheidung. Aus Ansätzen, die bei tiefen Temperaturen ausgeführt wurden, konnte sie rein erhalten werden:



Zwecks Trennung von bei der Carboxylierung oberhalb 10° mit entstehender 2-Oxynaphthoesäure-(1) wurde das gesamte Reaktionsprodukt getrocknet, gewogen, dann mit 200 ccm Eiswasser vorsichtig zersetzt. Das gebildete β -Naphthol wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd vollständig ausgefällt und im Filtrat die 2-Oxynaphthoesäure-(1) wie üblich titriert. Infolge der schwierigen Handhabung des β -Naphthylphenylcarbonates wurden alle Ergebnisse in ihren Zahlen abgerundet. In der folgenden Tabelle bedeuten:

Min. die Carboxylierungsdauer,

a die Gesamtmenge der erhaltenen Carboxylierungsprodukte,

b die zur Titration der mit entstandenen 2-Oxynaphthoesäure-(1) verbrauchten ccm 0,1 n-Jodlösung.

c die aus b errechnete Menge Mononatriumsalz dieser Säure; die %-Angaben beziehen sich auf a = 100.

a - c die Menge des gebildeten Natrium- β -naphthylcarbonats,

Nr.	Min.	Temp.	a		b		c		a - c	
			g	%	g	g	%	g	%	
1	60	3°	16,8	68	0,06	—	—	16,8	68	
2	60	$22-23^\circ$	17,0	69	32,44	0,3	2	16,7	68	
3	60	34°	16,3	66	202,08	1,9	12	14,4	60	
4	120	$2-5^\circ$	17,9	72	10,65	0,1	1	17,8	72	
5	120	20°	20,4	83	100,66	1,1	5	19,3	78	
6	120	34°	18,9	77	341,80	3,7	20	15,2	62	
7	240	$2-5^\circ$	20,1	81	—	—	—	20,1	81	
8	240	$21-23^\circ$	21,1	85	52,32	0,6	3	20,5	83	
9	240	34°	20,6	83	388,11	4,0	19	16,6	67	

Als in Analogie zu dem voranstehenden Versuch Kalium- β -Naphtholat gebildet und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet wurde, entstand als Fällung Kalium-naphthylcarbonat und bei höheren Carboxylierungstemperaturen auch das Kaliumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(1). Die Trennung der Reaktionsprodukte wurde gemäß der obigen Beschreibung ausgeführt. Die Ergebnisse sind nach dem gleichen Schema in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Min.	Temp.	a		b	c		a - c	
			g	%		g	%	g	%
1	60	1-2°	19,3	72	—	—	—	19,3	72
2	60	34°	20,6	77	52,15	0,6	5	20,0	75
3	180	2-6°	21,5	81	0,10	—	—	21,5	81
4	180	34°	23,1	87	139,54	1,6	7	21,5	78
5	240	34°	21,9	82	199,45	2,2	10	19,7	73

Entsprechend den Angaben von L. CLAISEN²⁴⁾ wurden in 160 ccm siedendem Toluol aus 58,0 g β -Naphthol und 9,2 g Natrium, das Natrium- β -naphtholat gebildet, dieses mit der berechneten Menge Benzylchlorid 4 Std. im gelinden Sieden erhalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, wodurch sich 25,8 g 1-Benzyl-naphthol-(2) kristallinisch ausschieden, ein weiterer Teil wurde nach dem Vertreiben des Toluols als halbfeste Paste erhalten. Nach der Entfernung alkaliumlöslicher Begleitstoffe wurde die Gesamtmenge des rohen 1-Benzyl-naphthol-(2) im Vakuum destilliert (Kp_{5mm} 225–235°) und aus Benzin (Kp 50–60°) ungelöst: kleine, derbe, farblose Nadeln, F.: 111–112°).

12,5 g 1-Benzyl-naphthol-(2), in 100 ccm absol. Äther gelöst, wurden in 50 ccm über 2,2 g Natrium siedendem absol. Äther einfließen gelassen. Nach der vollständigen Umsetzung des Metalles hatte sich eine klare bräunliche Lösung gebildet, in die bei 34° etwa 3 Stunden lang trockenes Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Die entstandene kristalline, hellgraue Substanz wurde abgesaugt, zunächst sofort auf Ton getrocknet und sogleich über konz. Schwefelsäure aufbewahrt, obwohl es auch unter Stickstoff nur kurzzeitig haltbar ist: etwa 4 g (etwa 30%). Das Salz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich beim Stehen an der Luft unter Verharzung; Wasser bewirkt Rückbildung von 1-Benzyl-naphthol-(2), Säuren entwickeln aus ihm Kohlendioxyd unter gleichzeitiger Abscheidung brauner Flokken. Das 1-Benzyl-2-naphtholcarbonat ist in nahezu allen organ. Solventien unlöslich, aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet es sich beim Eindunsten fast unzersetzt in Form gelblicher Krusten aus. Genaue Analysenwerte wurden nicht erhalten.

f) Die Umlagerung der β -Naphthylcarbonate

10,5 g Natrium- β -naphthylcarbonat wurden in einem Autoklav aus Stahl von 200 ccm Inhalt 3 Std. auf 80–85° erhitzt. Der Druck stieg alsbald auf 5 atm und blieb nahezu konstant. Die leicht gesinterte rötliche Substanz löste sich bis auf geringste verharzte Anteile, die abfiltriert wurden, in kaltem Wasser leicht auf. Die Flüssigkeit wurde angesäuert und der entstandene graue Niederschlag abfiltriert. Letzterer wurde mit Natriumbicarbonatlösung ausgezogen, und aus dieser Lösung durch Zugabe von Salzsäure nur Spuren von 2-Oxynaphthoesäure-(1) erhalten, die in äthanolischer Lösung durch Eisen-(III)-chlorid an der stahlblauen Färbung erkannt wurden. Das erhaltene Naphthol-(2) wurde jodometrisch bestimmt. Statt der errechneten 7,20 g β -Naphthol wurden nur 5,65 g (78%) zurückerhalten.

Ein entsprechender Versuch, bei 105–110° ausgeführt, ließ einen Druckanstieg bis 2,5 atm, dann einen Abfall bis auf 0,5 atm erkennen. Das Reaktionsprodukt enthielt kein β -Naphthylcarbonat, jedoch 38% 2-Oxynaphthoesäure-(1), 40% Naphthol-(2) und den Rest in Form von Harzen.

11,3 g Kalium- β -naphthylcarbonat wurden in gleicher Weise auf 80–88° erhitzt. Die analoge Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab beim Lösen in Wasser eine geringe

²⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 442, 243 (1925).

Kohlendioxydentwicklung, was auf etwas unverändertes Ausgangsprodukt deutet. Die Verharzungen waren geringer, 2-Oxynaphthoesäure-(1) wurde nicht, indessen 6,15 g (86%) β -Naphthol gefunden.

Eine Wiederholung dieser Reaktion bei 105–110° ergab 54% Naphthol-(2) und 46% 2-Oxynaphthoesäure-(1).

In 150 ccm wasserfreiem Dioxan wurden unter Rühren innerhalb 4 Std. 10,5 g Natrium- β -naphthylcarbonat auf 60° erwärmt. Neben reichlichen Mengen entstandenem Harz wurde nur 1% 2-Oxynaphthoesäure-(1) isoliert. Unter sonst gleichen Verhältnissen, jedoch bei dauerndem Einleiten von Kohlendioxyd wurden neben unzersetztem Natrium- β -naphthylcarbonat relativ viel Zersetzungsprodukte und 13% 2-Oxynaphthoesäure-(1) erhalten.

II. Die Darstellung der Monoalkalisalze der 2-Oxynaphthoesäure-(1) und ihr Verhalten bei höheren Temperaturen

18,8 g (0,1 Mol) reine 2-Oxynaphthoesäure-(1) wurden in der Kälte in 200 ccm 0,5 n-Natronlauge gelöst und diese klare, gelbe Lösung im Vakuum bei 40–45° bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Dann wurde unter Rühren auf –10° abgekühlt, die gelbe schuppige Abscheidung des Mononatriumsalzes abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{11}H_7O_3Na$ (210,17) Ber.: Na 10,94. Gef.: Na 10,72.

Das Salz ist in Dioxan, Propanol und Tetrahydrofuran wenig, in Äthanol und Methanol gut und in Wasser leicht löslich.

In entsprechender Weise wurde das Monokaliumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(1) hergestellt, welches in seinem Lösungsverhalten dem Mononatriumsalz ähnlich ist, sich jedoch in Dioxan kaum löst.

$C_{11}H_7O_3K$ (226,26) Ber.: K 17,27. Gef.: K 17,36.

a) Die analytische Trennung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) von 2-Oxynaphthoesäure-(1)

Aus der bicarbonatalkalischen Lösung, in der nach der Abtrennung des β -Naphthols die Oxynaphthalincarbonsäuren enthalten sind, fällt man diese durch Salzsäure aus und sammelt sie auf einer Jenaer Glasfritte (1 G 3). Sie werden dreimal mit kaltem Wasser gewaschen, in Methanol gelöst und in einem Rundkolben unter Zusatz von 100–150 ccm Wasser 60 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der kristallinen Abscheidung durch Zugabe gesättigter Natriumbicarbonatlösung die unveränderte 2-Oxynaphthoesäure-(2) herausgelöst, das entstandene Naphthol-(2) ausgeäthert und in üblicher Weise titrimetrisch bestimmt. — Die bicarbonatalkalische Lösung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) wird nach Zugabe einiger Tropfen Stärkelösung bei 10° mit 0,1 n-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Eine etwaige Trübung der Flüssigkeit deutet auf die unvollständige Zersetzung der 2-Oxynaphthoesäure-(1). Ist nach 10 Min. keine Entfärbung eingetreten, wird die überschüssige Jodlösung mit 0,1 n-arseniger Säure zurücktitriert. 1 ccm 0,1 n-Jodlösung entspr. 9,408 mg 2-Oxynaphthoesäure-(3). Die Genauigkeit der Methode charakterisiert das folgende Beispiel: 0,3226 g 2-Oxynaphthoesäure-(1) (99,6proz.) und 2,6350 g 2-Oxynaphthoesäure-(3) (99,9proz.) wurden in Natrium-

bicarbonatlösung gelöst und mit Wasser im Meßkolben zu 100 ccm aufgefüllt. Je 25 ccm dieser Lösung wurden gemäß obiger Methode aufgearbeitet:

Nr.	verbr. 0,1 n-Jodlsg.	Naphthol Gef. mg	Säure	
			Gef. mg	Ber. mg
Bestimmung der 2Oxy-naphthoesäure-(1)				
1	8,30	59,7	78,1	80,3
2	8,18	58,9	77,0	
3	8,25	59,4	77,6	
Bestimmung der 2-Oxynaphthoesäure-(2)				
1	7,12		66,9	65,8
2	7,16		67,4	
3	7,12		66,9	

b) Die Umwandlung des Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(1) beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß

4–5 g reines, völlig trockenes Mononatriumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(1) wurden in eine kleine starkwandige Schüttelente mit Schliiffhähnen und drucksicher verschließbarem Füllstutzen von 150 ccm Inhalt eingebracht. Das Gefäß wurde in einem völlig geschlossenen, gasbeheizten und durch Glimmerfenster der Beobachtung zugänglichen Luftbad eingehängt. Durch ein Kontaktthermometer konnte die Temperatur auf $\pm 5^\circ$ konst. gehalten werden. Vor Beginn des Versuches wurde das Gefäß evakuiert, 4–5mal mit kohlendioxidfreiem Stickstoff durchspült und dann darin in Anwesenheit von Stickstoff (Atmosphärendruck) das Mononatriumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(1) erhitzt.

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
In Stickstoff-Atmosphäre							
1	4,00	135°	60	2,01	56	—	—
2	4,61	150°	60	1,80	50	—	—
3	4,51	150°	120	1,72	47	—	—
4	4,13	175°	60	1,74	47	—	—
5	4,88	175°	180	1,80	41	—	—
6	5,02	190°	180	1,91	43	—	—
7	4,79	190°	360	1,78	42	—	—
8	4,62	250°	180	1,21	28	0,28	7
9	5,03	250°	480	1,12	25	0,36	8
In Kohlendioxid-Atmosphäre							
10	4,31	135°	60	1,83	47	—	—
11	4,33	175°	60	1,75	43	—	—
12	4,24	175°	180	1,56	39	—	—
13	4,29	190°	180	0,90	22	0,11	4
14	4,30	250°	180	0,51	12	0,42	11
15	4,32	250°	480	—	—	0,75	18

Bei allen Versuchen wurde oberhalb 125–130° β -Naphtholabspaltung beobachtet, das anfangs farblose Kristallpulver bekam ein teerartiges Aussehen. Nach der Reaktion wurde der meist nur geringe Überdruck abgelassen und der Gefäßinhalt bis auf anhaftende Harze mit Wasser und Methanol möglichst quantitativ herausgelöst. Der Alkohol wurde abgedampft, dann das Naphthol-(2) von den vorhandenen Säuren getrennt und letztere in bekannter Weise einzeln bestimmt. Die Versuche und ihre Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Darin ist die Reaktionsdauer in Min., 2-Oxynaphthoesäure-(1) als „2,1-Säure“, 2-Oxynaphthoesäure-(3) als „2,3-Säure“ bezeichnet; in den vorstehenden Tabellen sind diese Bezeichnungen beibehalten worden.

c) Die Umwandlungen des Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-1 in strömenden Gasen beim Erhitzen

In ein Glasröhrchen (\varnothing 8 mm) wurde eine bestimmte Menge des Salzes eingewogen, das Rohr beiderseits lose mit Glaswolle verstopft, einige Min. lang gereinigter Stickstoff hindurchgeleitet, ohne Unterbrechung die Absorptionsgefäße eingeschlossen und in der konzentrisch angebrachten Bohrung eines horizontal gelagerten Eisenblockes mit einer Temperaturkonstanz $\pm 3^\circ$ erhitzt (vgl. die Abbildung). Nach Beendigung der Reaktion wurden die heißen Rohre rasch abgekühlt. Die Versuchsdaten enthält die folgende Tabelle. Im Stickstoffstrom war die „2,3-Säure“ auch nicht spurenweise entstanden.

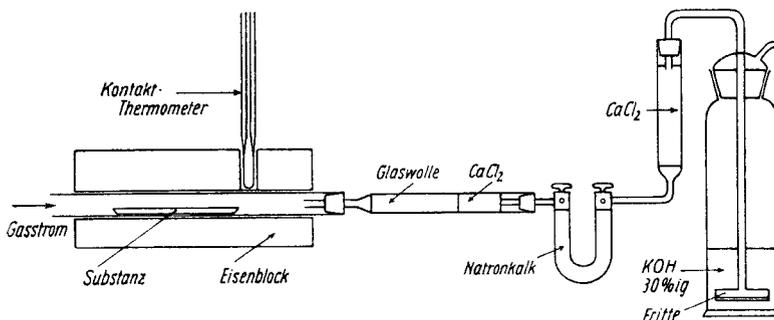


Abb. 2. Apparatur für die Versuche unter c)

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	2,1-Säure		CO ₂	
				g	%	mg	%
Stickstoff							
1	0,27	135°	60	—	—	52	91
2	0,28	175°	60	—	—	56	95
3	0,31	250°	60	0,03	11	45	69
4	0,26	250°	180	0,02	9	42	76

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
Kohlendioxyd							
1	0,26	135°	60	0,09	43	—	—
2	0,28	175°	60	0,08	32	—	—
3	0,29	200°	60	0,02	7	Spuren	
4	0,28	200°	180	—	—	0,02	8
5	0,33	250°	180	—	—	0,03	10
6	0,30	250°	480	—	—	0,05	18

d) Die Darstellung des Dinatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(1)

Entsprechend den Angaben von E. SCHWENK²⁵⁾ wurde reine 2-Oxynaphthoesäure-(1) in die berechnete Menge kalter 40proz. Natronlauge eingerührt, zur vollständigen Lösung die Flüssigkeit auf 60° erwärmt, danach im Eisbad abgekühlt, die entstandene zähe Abscheidung mit 10 ccm eiskaltem Äthanol vermischt und rasch auf einer Jenaer Glasfritte (1 G 3) abgesaugt. Das Dinatriumsalz wurde mit wenig Methanol gewaschen, zunächst im Vakuum über Schwefelsäure und anschließend in der Trockenpistole über Phosphor-pentoxyd (8 Std., 77°/6 mm) nachgetrocknet. Das Salz wird bereits durch Feuchtigkeitsspuren, langsamer im Vakuum über Schwefelsäure zersetzt. Es ist in Wasser und Methanol klar löslich und ist aus seinen Lösungen durch Alkohol und Aceton — mit denen es Addukte bildet — fällbar. Beim Erhitzen an der Luft beginnt es bei 130–140° unter Kohlendioxydabspaltung und Harzbildung zu zerfallen; in konz. wäßrigen Lösungen beginnt die Zersetzung oberhalb 70°.

0,2001 g Substanz (in 100 ccm Wasser): 19,05 ccm 0,1 n-Jodlösung. — $C_{11}H_6O_3Na_2$
Ber.: 35,82 mg. Gef.: 35,80 mg.

e) Das Verhalten des Dinatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(1) beim Erhitzen in geschlossenen Gefäßen

In bekannter Weise wurde eine abgewogene Menge des Salzes in die Schüttelente gebracht und in Stickstoff- bzw. Kohlendioxydatmosphäre erhitzt. Beim Öffnen der

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
Stickstoff							
1	3,28	175°	60	2,15	81	—	—
2	3,34	230°	180	2,11	78	—	—
3	3,06	250°	180	1,63	74	—	—
4	3,29	270°	180	0,13	5	—	—
Kohlendioxyd							
5	2,94	195°	180	1,15	44	Spuren	
6	3,17	230°	180	—	—	0,02	1
7	3,13	250°	180	—	—	0,09	4
8	3,29	250°	480	Spuren?		0,28	10
9	3,04	270°	180	—	—	0,08	3

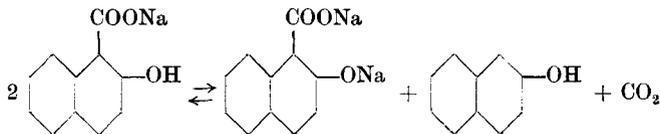
²⁵⁾ E. SCHWENK, Chem.-Ztg. 53, 335 (1929).

Apparatur wurde ein Überdruck nicht bemerkt. Bei allen Versuchen entstand β -Naphthol, das wegen der ständig auftretenden Verharzung nicht bestimmbar war.

In einem kleinen Stahlautoklaven wurden abgewogene Mengen Dinatriumsalz in zwei kleinen tulpenförmig ausgezogenen Glasrohren über 10 g Phosphorpentoxyd unter 50–55 atm Kohlendioxiddruck drei Std. auf 230–240° erhitzt. Danach bildete der Rohrinhalt eine gelb bis orangefarbige, zusammengesinterte Masse mit nur wenig harzigen Anteilen:

Nr.	Einwaage g	β -Naphthol		2,1-Säure		2,3-Säure	
		g	%	g	%	g	%
1	3,36	1,01	49	—	—	0,40	14
2	3,55	0,93	42	Spuren ?		0,66	22

f) Versuche über den Einfluß von hohen Drucken auf das Gleichgewicht



Die Versuche wurden in einem kleinen Stahlautoklaven ausgeführt. Das Salz wurde wie im Vorversuch eingebracht, das Luftvolumen bei Raumtemperatur möglichst vollständig durch Kohlendioxyd verdrängt und dann das letztere mittels Phosphorpentoxyd getrocknet. Erst dann wurde erhitzt, wobei die Anheizdauer auf 2–2,5 Std. und die Reaktionsdauer auf 3 Std. bemessen wurde. Die Reaktionsprodukte waren infolge β -Naphthol-Abspaltung stets gesintert; die Verharzung war gering.

Nr.	Einwaage g	Temp.	atm	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
1	0,69	175°	125	0,30	48	—	—
2	0,85	175°	125	0,38	53	—	—
3	0,86	175°	140	0,36	46	—	—
4	0,81	175°	140	0,39	54	—	—
5	0,78	200°	60	0,13	19	Spuren	
6	0,83	200°	60	0,14	19	0,06	8
7	0,87	200°	125	0,29	37	—	—
8	0,66	200°	125	0,31	53	—	—
9	0,80	230°	60	—	—	0,23	32
10	0,71	230°	60	—	—	0,24	38
11	0,85	230°	125	—	—	0,20	26
12	0,86	230°	125	—	—	0,26	34

g) Versuche über das Verhalten des Monokaliumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(1) bei höheren Temperaturen

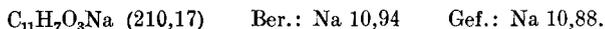
Wie bei den voranstehenden Versuchen ausgeführt ist, wurde jeweils eine abgewogene Menge reines, trockenes Salz erhitzt, dies geschah sowohl im Stickstoff- wie im Kohlendioxydstrom. Der Nachweis evtl. mit gebildeter 2-Oxynaphthoesäure-(6) war nicht einwandfrei zu erbringen; es gelang nicht, diese von 2-Oxynaphthoesäure-(3) durch Extraktion mit Chloroform zu trennen. Das Salz zerfällt im Stickstoffstrom bei 200–205°, hingegen ist das Monokaliumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(3) bis gegen 280° beständig und bildet dann offenbar ausschließlich das Dikaliumsalz der „2,3-Säure“.

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
Stickstoff							
1	0,38	200°	60	0,20	62	—	—
2	0,33	230°	60	0,13	48	—	—
Kohlendioxyd							
3	0,40	200°	180	0,16	49	0,02	6
4	0,34	230°	180	0,11	39	0,04	14

III. Das Verhalten der Salze der 2-Oxynaphthoesäure-(3) bei höheren Temperaturen

a) Die Darstellung des Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(3)

Das Salz wurde durch Eindampfen einer äquivalenten Menge 2-Oxynaphthoesäure-(3) und Natriumbicarbonat enthaltenden Lösung im Vakuum gewonnen. Es ist blaßgelb gefärbt und kristallisiert aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen. Die wäßrige Lösung fluoresziert grün.



b) Das Verhalten des Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(3) beim Erhitzen

Eine abgewogene Menge des Salzes wurde im Stickstoffstrom erhitzt, abgespaltenes Kohlendioxyd durch Absorption mittels Natriumkalk und 2-Oxynaphthoesäure-(3) titrimetrisch bestimmt. Erst oberhalb 275° erfolgte Veränderung des Salzes unter Verfärbung und Sinterung; über 300° erfolgte die Bildung rotbrauner Harze.

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	2,3-Säure		CO ₂	
				g	%	mg	%
1	0,38	150°	120	0,34	100	—	—
2	0,32	200°	120	0,28	97	—	—
3	0,40	280°	120	0,29	81	10	12
4	0,40	300°	120	0,16	44	52	62

c) Die Umsetzung des Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(3) mit Natrium- β -naphtholat

Zur Darstellung des Natrium- β -naphtholates wurde die bei Raumtemperatur bereitete Lösung von 19,0 g reinem β -Naphthol in 62 ccm 2 n-Natronlauge mit Benzol überschichtet und das Wasser über eine 80 cm lange RASCHIG-Kolonne mit aufgesetzter Brücke und angeschlossenem Wasserfänger unter Rückfluß azeotrop abdestilliert. Das über dem Naphtholat zurückgebliebene Benzol wurde im Stickstoffstrom abgesaugt, das Salz mit wenig trockenem Petroläther gewaschen und sofort zum Trocknen in einen Stickstoffgefüllten Vakuumexsikkator gebracht: silbrige Blättchen mit olivgrünem Anflug.

 $C_{10}H_7ONa$ (166,16)

Ber.: Na 13,84.

Gef.: Na 13,49.

Nr.	Einwaage g	Temp.	Min.	β -Naphthol		Na- β -Naphtholat	
				g	%	g	%
Natrium- β -naphtholat/Mono-Natriumsalz = 1:1							
1	0,52	20°	—	Spuren		0,22	96
2	0,71	20°	—	Spuren		0,30	97
3	0,76	190°	60	Spuren		0,29	96
4	0,88	190°	60	0,02	6	0,35	90
5	0,79	210°	60	0,02	7	0,33	94
6	0,70	210°	60	0,03	11	0,27	87
7	0,83	210°	180	0,02	6	0,31	84
8	0,82	210°	180	0,05	15	0,31	85
9	0,55	220°	60	0,05	24	0,16	67
10	0,64	220°	60	0,07	29	0,20	71
11	0,54	230°	60	0,08	38	0,12	50
12	0,66	230°	60	0,11	44	0,13	45
13	0,77	230°	180	0,09	34	0,16	55
14	0,76	230°	180	0,11	38	0,13	45
15	0,72	240°	60	0,20	71	0,03	15
16	0,78	240°	60	0,23	77	0,10	32
17	0,85	250°	60	0,33	100	—	—
17	0,69	250°	60	0,25	96	—	—
19	0,70	250°	180	0,26	96	—	—
20	0,77	250°	180	0,27	93	0,03	12
Natrium- β -naphtholat/Mono-Natriumsalz etwa 11:1							
21	1,66	210°	180	—	—	0,09	66
22	2,24	210°	180	—	—	0,11	64
23	2,08	230°	180	—	—	0,05	18
24	2,17	230°	180	—	—	0,06	35
25	2,11	250°	180	—	—	—	—
26	2,00	250°	180	—	—	—	—

Das Mononatriumsalz spaltet auch bei längerem Erhitzen auf 260° kein β -Naphthol ab. Bei Luftzutritt verharzt es oberhalb 100° sehr rasch.

8,42 g (0,04 Mol) 2-Oxynaphthoesäure-(3)-mononatriumsalz wurden mit 6,64 g (0,04 Mol) Natrium- β -naphtholat unter Zugabe einiger Tropfen Äther zur Hemmung der Oxydation innig vermischt und möglichst schnell in trockene Bombenröhre von 30–40 ccm Inhalt eingebracht. Diese wurden zugeschmolzen und in einen auf die gewünschte Reaktionstemperatur vorgeheizten Ofen eingelegt (Temperaturkonstanz $\pm 5^\circ$). Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wurden die Röhre noch heiß dem Ofen entnommen. Der Rohrinhalt war meist zitronengelb gefärbt, durch Luftwirkung wurde er fast augenblicklich braun. Die harten Reaktionsprodukte wurden möglichst quantitativ aus den Röhren entfernt, rasch pulverisiert und 20 Min. mit kaltem Benzol verrührt. Der unverändert und ungelöst gebliebene Teil des Natrium- β -naphtholats wurde abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Filtrat und Waschbenzol wurden gemeinsam verdampft und im Rückstand das β -Naphthol bestimmt. Der im Benzol unlösliche Teil wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und auf bekannte Weise darin enthaltenes β -Naphthol von der anwesenden 2-Oxynaphthoesäure-(3) getrennt und ersteres bestimmt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Versuche 1 und 2 als Blindversuche anzusehen. Die Genauigkeit wird auf $\pm 15\%$ geschätzt. — In gleicher Weise wurden 3,30 g (0,016 Mol) Mononatriumsalz der 2-Oxynaphthoesäure-(3) und 29,31 g (0,176 Mol) Natrium- β -naphtholat gemischt und zur Umsetzung gebracht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der vorstehenden Tabelle enthalten.

IV. Die Abhängigkeit der Bildung der 2-Oxynaphthoesäure-(3) vom Lösungsmittel

a) Synthesversuche ohne Anwendung eines Lösungsmittels und mit β -Naphthol-Überschuß

36,5 g β -Naphthol wurden in einem Dreihalskolben mit 50 ccm einer 200 g Natriumhydroxyd/l enthaltenden Lauge angeteigt. Dann wurde Xylol zugesetzt und über eine 20 cm lange RASCHIG-Kolonne azeotrop entwässert. Das restliche Xylol wurde abdestilliert und bei verschiedenen Temperaturen (Ölbad-Heizung) trockenes Kohlendioxyd in die anfangs feste Masse eingeleitet, die bald breiig wurde und sich verfärbte. Bei Verwendung von Naphthol im Überschuß bildeten sich sofort Schmelzen, die erst unterhalb 120° erstarrten. Die Abtrennung der Säure erfolgte wie üblich; die Ausbeutebestimmung wurde

Nr.	β -Naphthol g	Temp.	Min.	2,3-Säure		Schmp.
				g	%	
1	—	230°	120	—	—	—
2	—	250°	120	0,6	1	208–210°
3	—	250°	600	2,9	6	206–210°
4	—	250°	840	4,7	10	211°
5	—	275°	720	5,1	11	209–211°
6	—	285°	720	2,0	4	211–212°
7	—	300°	720	0,3	1	200°
8	18	250°	720	5,5	12	205–206°
9	36	250°	840	6,2	13	214–215°
10	72	250°	720	4,3	9	205–208°

gravimetrisch vorgenommen. Die Ausbeuteangaben in der folgenden Tabelle beziehen sich auf Rohsäure. 2-Oxynaphthoesäure-(1) konnte in keinem Falle auch nur spurenweise nachgewiesen werden. In der Tabelle ist unter „ β -Naphthol“ die Gewichtsmenge des Überschusses angegeben.

b) Der Syntheseverlauf in Diphenyläther

Die Lösung von 18,5 g β -Naphthol in 150 ccm Benzol wurde mit derjenigen von 5 g Natriumhydroxyd und 35 ccm Wasser und mit Diphenyläther versetzt. Über eine 20 cm lange RASCHIG-Kolonne wurde das Wasser unter Rückfluß azeotrop abdestilliert, dann das restliche Benzol abgedampft, wobei das Naphtholat in Lösung ging und eine weinrote klare Flüssigkeit entstand, aus der sich beim Abkühlen auf 170–180° das Salz wieder abschied. Beim Einleiten von Kohlendioxyd trübte sich die Lösung innerhalb weniger Min., und es entstand ein gelblicher dünner Brei des Dinatriumsalzes der 2-Oxynaphthoesäure-(1). Bei Versuchen, die bei 240–250° durchgeführt wurden, blieb die Trübung aus, aber es bildeten sich einige große gelbe Kristalle etwa 20 Min. nach dem Beginn der Carboxylierung. Beim Abkühlen auf 220° entstand dann schließlich in reichlicher Menge die sonst beobachtete dicke, gelbliche Fällung. Zur Isolierung der Säuren wurde die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit Äther verdünnt und 4 bis 5mal mit 2 n-Sodalösung ausgeschüttelt. β -Naphthol wurde wie üblich durch Einleiten von Kohlendioxyd von den Carbonsäuren getrennt und letztere in bekannter Weise jodometrisch bestimmt.

Nr.	Diphenyläther g	Temp.	Min.	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
1	200	210°	60	9,6	41	0,2	1
2	200	230°	60	9,9	42	0,4	2
3	200	250°	60	9,1	39	0,4	2
4	200	250°	30	6,8	29	0,3	1
5	200	250°	360	10,5	45	0,3	1
6	100	210°	60	10,2	43	Spuren	
7	100	230°	60	9,1	39	0,4	2
8	100	250°	60	8,8	37	0,5	2

In die entwässerte Lösung von 20,9 g Natrium- β -naphtholat in 200 ccm Diphenyläther wurde bei 200° 30 Min. lang Kohlendioxyd eingeleitet; der entstandene Brei wurde, nachdem das Kohlendioxyd durch trockenen Stickstoff ausgeblasen worden war, 6 Std. lang in Stickstoffatmosphäre auf 250° erhitzt. Es waren 7,0 g (31% d. Th.) 2-Oxynaphthoesäure-(1) entstanden; 2-Oxynaphthoesäure-(3) konnte nur spurenweise durch ihre blaue Eisen-(III)-chlorid-Reaktion in neutraler wäßriger Lösung nachgewiesen werden.

c) Der Syntheseverlauf in Diphenylamin

Wie unter Ia beschrieben, wurden 5 g Natriumhydroxyd in einer heißen Lösung von 18,5 g β -Naphthol in Diphenylamin aufgelöst und durch azeotrope Destillation entwässert. In die trockene Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet, nach Beendigung der Reaktion der erkaltete Schmelzkuchen pulverisiert und mit 2 n-Sodalösung erschöpfend ausgezogen. 2-Oxynaphthoesäure-(1) konnte niemals nachgewiesen werden.

Nr.	Diphenylamin g	Temp.	Min.	2,3-Säure	
				g	%
1	150	230°	60	—	—
2	150	230°	360	0,5	2
3	150	250°	360	0,9	4
4	150	250°	720	1,9	8
5	150	280°	720	1,7	6

d) Der Syntheseverlauf in Diphenyl

18,5 g β -Naphthol wurden mit 5 g Natriumhydroxyd, gelöst in 30 ccm Wasser, unter Zusatz von Diphenyl und Benzol versetzt und die Mischung azeotrop entwässert. Beim Vertreiben der letzten Benzolreste löste sich das Natrium- β -naphtholat in Diphenyl völlig auf. In die Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet, wobei jedoch keine Fällung sichtbar wurde — die erkaltete Schmelze wurde zur Isolierung der Säuren mit Äther versetzt und dann mehrfach mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die Trennung der einzelnen Bestandteile erfolgte dann wie üblich.

Nr.	Diphenyl g	Temp.	Min.	2,1-Säure		2,3-Säure	
				g	%	g	%
1	120	210°	360	6,8	30	—	—
2	120	230°	360	5,2	22	0,1	1
3	120	250°	360	5,3	23	0,3	1
4	120	250°	720	4,9	21	0,3	1

V. Die Carboxylierung von 1-Benzyl-2-naphthol

23,4 g (0,1 Mol) 1-Benzyl-2-naphthol (F.: 111–112°) wurden in 50 ccm 2 n-Natronlauge unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Der Lösung wurden 120 g Diphenyl (F.: 70°) und 100 ccm Benzol zugesetzt. In üblicher Weise wurde das Wasser zusammen mit dem Benzol abdestilliert, so daß eine klare Lösung des Naphtholats in Diphenyl entstand. In diese wurde bei 250–255° 10 Std. lang trockenes, sauerstoffreies Kohlendioxyd eingeleitet. Sichtbare Veränderungen waren während der Carboxylierung nicht bemerkbar; erst beim Erkalten im Stickstoffstrom begann sich unterhalb 130° ein feiner Niederschlag abzuscheiden. Die geradezu noch flüssige Schmelze wurde mit 250 ccm Benzol vermischt und dann 3–4mal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. In die vereinigten alkalischen Auszüge wurde bei 10° so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis der p_H -Wert 8,2 betrug. Das dann völlig ausgefällte 1-Benzyl-2-naphthol wurde in Äther aufgenommen. Die strohgelbe wäßrige Schicht wurde isoliert, durch Ausblasen mit Luft von Ätherspuren befreit und dann bis zur kongosauren Reaktion mit eiskalter verd. Salzsäure versetzt. Es entstand ein gelbbrauner Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zusammenballte. Er wurde abgesaugt, in eiskalter Natriumbicarbonatlösung wieder aufgelöst und nach dem Filtrieren der Flüssigkeit erneut gefällt. Die so erhaltene goldgelbe Rohsäure (3,8 g = 14% d. Th.) schmolz teilweise bei 139–142° unter Kohlendioxyd-entwicklung, während erst bei 171–175° klarer Schmelzfluß eintrat.

Da die Vermutung nahe lag, daß sich 2-Oxynaphthoesäure-(1) mitgebildet hatte, wurde die Rohsäure in Wasser aufgeschwemmt und 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden

erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete β -Naphthol (F.: 119–120°) auf die übliche Weise von den erhalten gebliebenen sauren Bestandteilen abgetrennt. Die endgültige Reinigung der Säure erfolgte durch 2malige Sublimation (170–180°; 15 Torr), wodurch vor allem auch die Abtrennung von Spuren etwa mitgebildeter 2-Oxynaphthoesäure-(3) erreicht wurde. Die 1-Benzyl-2-naphthol-carbonsäure-(3) bildet zitronengelbe feine Nadeln vom F. 226–227°. Die Ausbeute betrug 0,8 g (2% d. Th.).

$C_{18}H_{14}O_3$ (278,29) Ber.: C 77,67, H 5,07, Gef.: C 77,85, H 5,13.

Die Säure ist in kaltem, ebenso in siedendem Wasser völlig unlöslich, während sie in allen organischen Solventien leicht löslich ist. Ihre alkalischen Lösungen fluoreszieren in blaugrüner Färbung. Bariumchlorid fällt aus einer ammoniakalischen Lösung das voluminöse gelbe Bariumsalz der Säure aus, das im Gegensatz zu dem der 2-Oxynaphthoesäure-(3) in Wasser wenig löslich ist. Die Säure kuppelt in sodaalkalischer Lösung nicht mit Phenyl-diazoniumchlorid. Sie erleidet auch bei langem Kochen mit verd. Salzsäure keine hydrolytische Spaltung, wie dies beim 1-Benzyl-2-naphthol beobachtet wurde²⁶⁾.

120 mg 1-Benzyl-2-oxynaphthoesäure-(3) wurden in dem berechneten Volumen 2 n-Natronlauge gelöst und bei 90–100° unter Rühren mit einer Lösung von 450 mg Kaliumpermanganat versetzt. Nach etwa 2 Std. war die Oxydation beendet. Das entstandene Mangandioxyd wurde abfiltriert und die schwach nach Benzaldehyd riechende klare Lösung angesäuert. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und in 20 ccm Chloroform suspendiert. Ungelöst blieb eine geringe Menge farbloser Nadelchen die durch ihren Schmelzpunkt (199°) und Mischschmelzpunkt mit Phthalsäure (200–201°) als letztere erkannt wurde. Aus der Chloroformlösung schieden sich beim Einengen farblose Kristalle aus, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (122°) als Benzoesäure identifiziert werden konnten.

²⁶⁾ M. S. KHARASCH, O. REINMUTH u. F. R. MAGO, J. chem. Educat. **11**, 82 (1934).

*Wolfen (Krs. Bitterfeld), VEB Farbenfabrik Wolfen.
Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1954.