

Über die Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und β -Naphthol

VON H. FUNK UND W. BAUMANN

Der eine von uns hat in einer früheren Arbeit gemeinsam mit K. NIEDERLÄNDER¹⁾ über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf Phenole berichtet. Damals wurden fast ausschließlich Verbindungen vom Typ $\text{MeCl}_m(\text{OR})_n$ ²⁾ erhalten; d. h., das Halogen wurde nur teilweise ersetzt. — Wie im folgenden gezeigt wird, reagiert auch das Wolframhexachlorid in entsprechender Weise mit Phenolen. Auch hier gelangt man zu gut kristallisierenden Verbindungen, und zwar werden zunächst 4 Chloratome durch Phenol ersetzt. Bei geeigneter Arbeitsweise gelingt es aber auch, alle 6 zu ersetzen.

Während die Verbindungen des Niobs und Tantals zum Teil feuchtigkeitsempfindlich sind und durch wäßriges Ammoniak oder Lauge leicht zersetzt werden, sind die unten beschriebenen Verbindungen des Wolframs auffallend beständig. Sie werden weder von heißen verdünnten Säuren, noch von heißen verdünnten Laugen merklich angegriffen und lösen sich bemerkenswert leicht und mit intensiver Farbe in vielen organischen Lösungsmitteln.

Da beim Wolframhexachlorid der Ersatz sämtlichen Halogens ziemlich leicht gelang, schien es aussichtsreich, auch beim Niob- und Tantalpentachlorid den völligen Ersatz zu versuchen. Die diesbezüglichen Versuche hatten Erfolg. Es zeigte sich, daß die dabei entstehenden chlorfreien Verbindungen erstens weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit und zweitens schwächer gefärbt sind als die chlorhaltigen. Die Naphtholverbindungen sind tiefer gefärbt als die Phenolverbindungen.

Versuche

$\text{WCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$

8 g Wolframhexachlorid (etwa $\frac{1}{50}$ Mol) werden mit 8 g Phenol (reichlich $\frac{4}{50}$ Mol) und 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunde

¹⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, Ber. 61 (1928), 249.

²⁾ (OR) = (OC_6H_5) bzw. $(\text{OC}_{10}\text{H}_7)$.

am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, wobei lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung eintritt. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei auf Ton abgepreßt. Die Kristalle werden dann mit wenig Alkohol digeriert, wieder auf Ton abgepreßt und diese Operation nochmals wiederholt. Man löst sie dann in möglichst wenig Benzol, filtriert und versetzt die Lösung langsam mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol. Nach mehrstündigem Stehen an einem kühlen Ort werden die Kristalle abgesaugt und getrocknet. Glänzende schwarze Prismen, die bei 136° (unkorr.) schmelzen. Die Verbindung löst sich mit tief rotbrauner Farbe leicht in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Lösungsmitteln; verhältnismäßig schwer in kaltem Alkohol.

Gef. W	29,39, 29,47%	Cl	11,20, 11,33%	OC ₆ H ₅	59,20, 59,24%
Ber. „	29,34%	„	11,31%	„	59,35%

W(OC₆H₅)₆

In einem größeren, langen Reagenzglas erwärmt man einen Gewichtsteil Wolframhexachlorid mit etwa 10 Gewichtsteilen Phenol. Sobald das Phenol schmilzt, tritt lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Man erhitzt nun mit kleiner Flamme bis zum Sieden des Phenols. Nach einiger Zeit erscheint die anfangs selbst in dünner Schicht schwarzbraune Schmelze tiefrot. Man unterhält das Sieden noch kurze Zeit und läßt dann erkalten. Durch drehen des Glases verteilt man die Schmelze an den Wänden des Gefäßes. Die erkaltete Schmelze wird mit wenig Alkohol behandelt und mit einem Glasstab zerdrückt. Das überschüssige Phenol löst sich und das Reaktionsprodukt scheidet sich als ziegelrotes Pulver ab. Es wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält prächtige dunkelrote Nadeln oder Blättchen. Die Substanz schmilzt bei 98° und löst sich leicht mit intensiv rotbrauner Farbe in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. a.; dagegen verhältnismäßig schwer in kaltem Alkohol.

Gef. W	24,93, 24,75%	C	58,20%	H	4,16%
Ber. „	24,79%	„	58,20%	„	4,07%

Ferner wurde noch das Molekulargewicht dieser Verbindung in Benzol nach der kryoskopischen Methode bestimmt.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefunden Mole- kulargewicht	Berechnet Mole- kulargewicht
17,6	0,6264	0,251	726	742
17,6	0,5998	0,251	695	—
17,6	0,5632	0,231	709	—

Demnach zeigt die Verbindung in benzolischer Lösung einfaches Molekulargewicht.



4 g Wolframhexachlorid ($\frac{1}{100}$ Mol) werden mit 6 g β -Naphthol (etwa $\frac{4}{100}$ Mol) und 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei starke Chlorwasserstoffentwicklung eintritt. Wenn man nach etwa halbstündigem Sieden starkes Stoßen beobachtet, läßt man erkalten und saugt den schwarzen Kristallbrei ab. Er wird 2—3mal mit wenig Alkohol digeriert und abgesaugt. Nach dem Verdunsten des anhaftenden Alkohols löst man in möglichst wenig heißem Benzol, filtriert und versetzt die Lösung nach dem Erkalten in Anteilen mit dem gleichen bis doppelten Volumen Alkohol. Man läßt nun wenigstens einen halben Tag an einem kühlen Ort stehen, saugt dann die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht sie mit wenig Alkohol und trocknet sie an der Luft. Die Substanz ist ein schwarzes Kristallpulver.

Sie schmilzt bei 210° und löst sich mit tief schwarz-violetter Farbe (sehr verdünnte Lösungen sind dunkel weinrot) in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. a.; dagegen schwer in Alkohol.

Gef.	W 22,11, 22,13%	C 57,99%	H 3,53%
Ber.	„ 22,25%	„ 58,03%	„ 3,41%



2 g der Verbindung $\text{WCl}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_4$ werden mit 2 g β -Naphthol und 30 cm³ trockenem Xylol etwa 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die anfangs tief schwarz-violette Lösung nimmt dabei mit der Zeit einen tief rotbraunen Ton an. Man läßt etwas abkühlen, filtriert jedoch, bevor das überschüssige β -Naphthol auskristallisiert. Das Filtrat versetzt man nach dem Erkalten in Anteilen mit der doppelten bis dreifachen Menge Alkohol und läßt 24 Stunden stehen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein schwarzes Kristallpulver, welches unter dem Mikroskop vierseitige Täfelchen zeigt. Die Verbindung schmilzt bei 154° und löst sich leicht mit tief rotbrauner Farbe in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. a.; dagegen schwer in Alkohol.

Gef.	W 17,38, 17,59%	C 68,97%	H 4,00%
Ber.	„ 17,65%	„ 69,08%	„ 4,06%



In 5 Gewichtsteile geschmolzenes Phenol wird ein Gewichtsteil Niobpentachlorid eingetragen. Unter starker Chlorwasserstoffent-

wicklung entsteht eine tief orange gefärbte Schmelze, die man mit kleiner Flamme solange zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung fast aufhört. Die erkaltete Schmelze wird in möglichst wenig heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und heiß durch ein Glasfilter filtriert. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, kurz mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein dottergelbes Kristallpulver, welches aus kleinen vierseitigen Prismen besteht. Die Substanz schmilzt bei 208° und löst sich leicht in heißem Benzol, aus dem sie umkristallisiert werden kann.

Gef. Nb	16,82, 16,73%	C	64,65%	H	4,54%
Ber. „	16,65%	„	64,52%	„	4,51%

Nb(OC₁₀H₇)₅

2 g Niobpentachlorid werden mit 6 g β -Naphthol und 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr 4 Stunden läßt man erkalten, saugt den orangeroten Niederschlag ab, wäscht ihn zunächst mit Tetrachlorkohlenstoff und dann zur Entfernung etwa beigemengten β -Naphthols mit absolutem Äther, dessen Reste im Vakuum entfernt werden. Man erhält ein orange gefärbtes Kristallpulver, das unter dem Mikroskop kleine Prismen zeigt. In heißem Xylol ist die Substanz mäßig löslich. Durch wäßriges Ammoniak wird sie selbst in der Hitze nur sehr langsam zersetzt. Beim Erhitzen wird sie ab 185° dunkler und schmilzt unscharf — offenbar unter Zersetzung — etwas über 190°.

Gef. Nb	11,51, 11,43%	C	74,16%	H	4,41%
Ber. „	11,60%	„	74,24%	„	4,36%

Ta(OC₆H₅)₅

In 5 Gewichtsteile geschmolzenes Phenol werden 2 Gewichtsteile Tantalpentachlorid eingetragen, wobei stürmisch Chlorwasserstoff entwickelt wird. Wenn die erste lebhaftete Einwirkung nachgelassen hat, wird mit kleiner Flamme bis zum Sieden des Phenols erhitzt. Man erhält alsbald eine klare Schmelze, die sich mit der Zeit schwach bräunt. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung schwach wird, läßt man erkalten. Nach dem Erstarren ist die Schmelze fast farblos. Zur Entfernung des überschüssigen Phenols wird sie mit absolutem Äther behandelt, wobei das Reaktionsprodukt als weißes Kristallpulver zurückbleibt. Es wird abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigt die Substanz vierseitige, wasserhelle Prismen. Sie ist mäßig empfindlich

gegen Feuchtigkeit, wird aber durch wäßriges Ammoniak, besonders beim Erwärmen, rasch zersetzt. Aus trockenem Benzol kann die Verbindung umkristallisiert werden. Aus den benzolischen Mutterlaugen kann durch Zusatz von trockenem Petroläther eine weitere Kristallisation abgetrennt werden. Die Substanz schmilzt bei 224°.

Gef. Ta	28,06, 28,02%	C	55,52%	H	4,00%
Ber. „	28,00%	„	55,72%	„	3,90%

$\text{Ta}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_5$

Diese Verbindung ist bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ beschrieben und durch Analysen belegt worden. Die damaligen kurzen Angaben über die Darstellung sollen durch die nachfolgende Vorschrift ergänzt werden:

Zu einem Gemisch von 40 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 10 cm³ Schwefelkohlenstoff gibt man 10 g β -Naphthol und 5 g Tantalpentachlorid und erhitzt auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden. Das zunächst beim Eintragen des Tantalpentachlorides entstehende orange gefärbte $\text{TaCl}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$ geht dabei bald in das gelbe $\text{Ta}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_5$ über. Zur vollständigen Umsetzung wird etwa 4—5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und gut mit absolutem Äther gewaschen. Man erhält ein mattgelbes, feinkristallines Pulver, das im Mikroskop schwefelgelbe Prismen zeigt. Die Verbindung läßt sich aus Xylol umkristallisieren. Sie ist kaum feuchtigkeitsempfindlich und wird auch durch heißes, wäßriges Ammoniak nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen tritt ab 180° Verfärbung und bei etwa 188° Schmelzen unter Zersetzung ein.

¹⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, Ber. 61 (1928), 251.

München, Anorganisches chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1937.