

die Adsorption in Anwendung gebracht werden kann.“ „Diese Methode verspricht weiter besonders geeignet zu sein bei der Reindarstellung von Hormonen, Vitaminen, Toxinen und Antitoxinen¹⁰⁾.“ „Aber man wird die Grenzen ihres Leistungsvermögens zu beachten haben¹¹⁾.“

In der praktischen Medizin ist eine Adsorptionstherapie, als deren Urbild jene Bunsensche Reaktion zwischen arseniger Säure und Eisenhydroxyd angesehen werden kann, zur Bedeutung gelangt und insbesondere im Kriege jedem Kameraden wohl bekannt geworden, der an Darmerkrankungen litt.

Mit der Bedeutung der Adsorptionslehre für die Biochemie liegt es ganz ähnlich wie mit ihrer Bedeutung für die Erkenntnis der Färbeprozesse, deren Erforschung ja wieder auf der Tagesordnung steht. Ich glaube nicht, daß es sich hier jemals um eine

¹⁰⁾ R. Willstätter, Problems and Methods in Enzyme Research, Cornell University 1927, 40 u. 56.

¹¹⁾ R. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 6 [1926].

„Adsorptionshypothese“ und eine „chemische Hypothese“ gehandelt hat. Vielmehr beschreibt in vielen Fällen die Adsorptionsgleichung den Vorgang der Färbung innerhalb der Meßgenauigkeit, und ich vermochte vorher unwirksame Substanzen zum Anfärben und zur Farbstoffaufnahme zu befähigen, indem ich sie in den kolloidalen Zustand überführte und somit oberflächenaktiv machte. Das sind aber einerseits keine Hypothesen, sondern Tatsachen, andererseits wird nie eine technische Färbung lediglich als Adsorptionsvorgang aufgefaßt werden dürfen, einfach deshalb nicht, weil die technischen Färbungen farbecht sein müssen, so wie die Toxin-Antitoxin-Verbindungen gift-echt. Der Farbstoffadsorption hat also eine Verfestigung zu folgen, sei es, daß diese in einer chemischen Umsetzung, sei es, daß sie in einer kolloidchemischen Entartung besteht. Im Sonderfalle bestimmt der eine oder der andere dieser drei Vorgänge das Erscheinungsbild.

[A. 11.]

Über die Einwirkung von Brom auf Naphtholsulfosäuren. Eine auffallende Farbenerscheinung in Lösung.

Von Prof. Dr. GUSTAV HELLER.

Nach Versuchen von Walter Eisenschmidt, Georg Reichardt und Hellmut Wild.

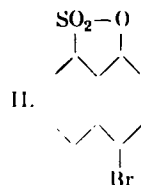
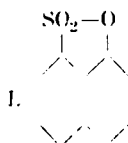
Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 16. Dezember 1927.)

Über die Einwirkung von Halogen auf Naphtholsulfosäuren lagen zu Beginn dieser Untersuchung nur wenige Angaben in der Literatur vor. Bei dem großen Interesse, welches naturgemäß die Technik an der eingehenden Behandlung dieser Frage hat, habe ich es unternommen, diesem Gebiete näherzutreten. Als Halogen kam wegen der leichteren Dosierung zunächst das Brom in Betracht.

Es ergab sich, daß ein prinzipieller Unterschied sich geltend macht, je nachdem α - oder β -Naphtholsulfosäuren angewandt werden. Wegen der Beziehung einiger Reaktionen zu denen der einfachen Naphthole sei darauf hingewiesen, daß Réverdin und Kauffmann¹⁾ bei der Einwirkung von Brom auf α -Naphthylcarbonat in essigsaurer Lösung Dibrom- α -naphthylcarbonat erhielten; beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entstand dann 4-Brom-1-naphthol, welches in essigsaurer Lösung noch Halogen aufnimmt unter Bildung von 2-4-Dibromnaphthol. Dahmer²⁾ erhielt dann dieselbe Verbindung durch Einwirkung berechneter Mengen Brom auf α -Naphthol, welches in Eisessig gelöst war. Auf die Versuche von Fries und Engel³⁾, welche bei Gegenwart von Natriumacetat bromierten und dadurch zu interessanten Zwischenprodukten gelangten, sei noch hingewiesen.

Ausgegangen wurde vom Naphtholsulton I, dem inneren Anhydrid der 1-Naphthol-8-sulfosäure, da zu

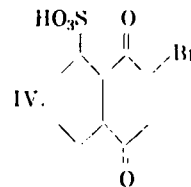
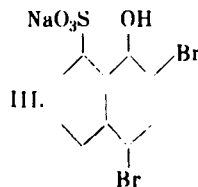


erwarten war, daß bei dieser gut kristallisierenden Substanz die Art der Einwirkung des Broms sich leicht ermitteln lassen würde. Als 2 Mol. Halogen in Eisessiglösung auf das Sulton zur Reaktion gelangten, entstand eine monosubstituierte Verbindung vom Schmp. 199°.

Die Stellung des Broms konnte dadurch ermittelt werden, daß auch die Naphtholsulton-4-sulfosäure in wässriger Lösung mit Brom dasselbe Bromsulton ergab, welchem darnach die Formel II zukommt. 1-Naphthol-4,8-disulfosäure gab ebenfalls die gleiche Substanz⁴⁾.

Wir gingen nun zu der Bromierung der 1-Naphthol-8-sulfosäure in wässriger Lösung über, wobei die Umsetzung einen anderen Verlauf nahm. Die Reaktion geht über verschiedene Zwischenprodukte hinweg, die alle isoliert und charakterisiert werden konnten, auch, mit einer Ausnahme, ihrer Konstitution nach sichergestellt wurden.

Versetzt man die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte, ziemlich konzentrierte Lösung mit Brom, welches stets mit einem oder mehreren Teilen Eisessig verdünnt war, unter Innehaltung einer durch Kältemischung hergestellten tiefen Temperatur, so treten zunächst zwei Bromatome substituierend ein. Nach den Erfahrungen beim α -Naphthol selbst war es wahrscheinlich, daß die Sulfogruppe in 8-Stellung ohne Einfluß auf die Reaktion bleiben würde und demnach das Halogen auch in 2- und 4-Stellung eintreten würde. Diese Annahme konnte dadurch bewiesen werden, daß bei der später zu besprechenden Umsetzung der 1-Naphthol-2,4,8-trisulfosäure dieselbe Substanz III erhalten wurde.



Die Verbindung zeigt nun folgende charakteristische Erscheinung, die in ihrer Art als neu und auffallend bezeichnet werden muß. Wird die Substanz, welche sich bei Zimmertemperatur in ca. 257 Teilen Wasser löst, 5–10 Minuten mit Wasser geschüttelt, so daß sich eine

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 3054 [1895]; siehe auch Biedermann, Ber. 6, 1119, Bismelein, Ber. 17, 2486.

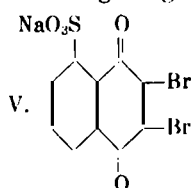
²⁾ LIEBIGS Ann. 333, 367 [1904].

³⁾ Ebenda 439, 232 [1924].

⁴⁾ Zuerst haben Kalle & Co. in dem D.R.P. 343 147 mitgeteilt, daß 4-Chlornaphtholsulton durch Einwirkung von Salzsäure und Natriumchlorat auf Naphtholsulton-4-sulfosäure entsteht. Die Mitteilung von Schirmacher und Langbein über die Bildung von 4-Bromnaphtholsulton (D.R.P. 433 527) wurde erst nach Fertigstellung dieser Versuche bekannt.

ziemlich konzentrierte Lösung bildet, dann filtriert, mit wenigen Tropfen Natronlauge versetzt, so tritt nichts Auffallendes ein; wenn man am nächsten Tage ansäuert, so kann die Verbindung in unverändertem, kristallisiertem Zustande zurückerhalten werden. Filtriert man aber nicht, alkalisiert schwach und schüttelt kurz um, wobei noch etwas ungelöste Substanz aufgenommen wird, so beobachtet man nach kurzer Zeit das Einsetzen einer Reaktion. Von den ungelösten Kristallen ausgehend, treten rote Flecken in der Lösung auf, die schneller, als es durch Diffusion möglich wäre, sich strahlenförmig ausbreiten und manchmal die ganze Flüssigkeit rot bis violettrot färben. Schüttelt man $\frac{1}{2}$ Minute nach Einsetzen der Farbererscheinung um, so nimmt die ganze Flüssigkeit eine intensiv blaustichig rote (anscheinend etwas blaustichiger als die zuerst auftretende Nuance) Färbung an, indem sich die Reaktion in der ganzen Lösung vollzieht. Nach einigen Minuten schlägt die Farbe nochmals langsam um, und es entsteht ein schwaches Olivbraun; dabei ist die Menge des zugesetzten Alkalis von Einfluß, indem mit mehr Alkali der Farbenwechsel rascher erfolgt.

Zur Erklärung der Erscheinung sei zunächst folgendes mitgeteilt. Kühlt man bei der Bromierung der 1-Naphthol-8-sulfosäure nicht mit Kältemischung, sondern nur mit Eis, so tritt stärkere Rot- und Violett-färbung auf. Es entsteht ein entsprechend gefärbter Niederschlag, und wenn man nach 12–15 Stunden abfiltriert, so läßt sich mit Wasser bei 50° eine Substanz extrahieren, welche auf Zusatz von wenig Natriumacetat gut als Natriumsalz kristallisiert und den Analysen zufolge das Chinhydron des Chinons IV ist. Die Formulierung konnte dadurch vollständig sichergestellt werden, daß aus der 1-Naphthol-2,4,8-trisulfosäure dieselbe Verbindung erhalten wurde. In beiden Fällen bildet sich also zunächst, wie vorhin schon angeführt, 2,4-Dibrom-1-naphthol-8-sulfosäure, worauf dann unter wenig veränderten Bedingungen die Chinonbildung einsetzt, wobei das Bromatom in 4-Stellung eliminiert wird. Bemerkenswert ist, daß auch bei mäßigem Überschuß von Halogen, sofern nur Eiskühlung eingehalten wird, Chinhydronbildung eintritt, die wohl auf den manchmal reduzierenden Einfluß der gebildeten Bromwasserstoffsäure zurückzuführen ist, aber auch einer begünstigten Bildungstendenz zuzuschreiben ist. Daß kein einfaches Chinon vorliegt, ergibt sich einerseits aus dem Reduktionswert der Substanz gegen Zinnchlorür, wobei auf Farblosigkeit titriert wurde, andererseits daraus, daß die blaurote Lösung des Chinhydrons beim Stehen mit Bichromat und Schwefelsäure allmählich gelb wird, und auch die noch zu besprechende 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosäure V nur gelb gefärbt ist.

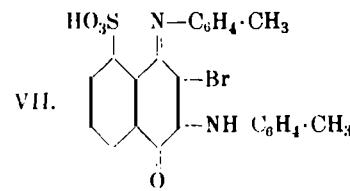
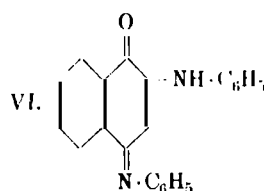


Die Lösung dieses reinen Chinhydrons ist nun fast ebenso gefärbt, nur etwas blaustichiger als die vorhin mitgeteilte Farbererscheinung; sie gibt auch denselben Umschlag mit Alkali, wobei zunächst keine Änderung eintritt, und dann, je nach der Menge der zugesetzten Lauge, mehr oder minder schnell der Übergang nach Olivbraun erfolgt, was demnach auf die Unbeständigkeit der Naphthochinone gegen Alkali zurückzuführen ist. Nach dem Ansäuern der Lösungen kann dann in beiden Fällen nichts Charakteristisches mehr isoliert werden.

Eine Erklärung für das Einsetzen der ersten Farb-reaktion ist nicht leicht zu geben. Es bedarf anscheinend eines gewissen Anstoßes, um die Reaktion in Gang zu bringen. Ferricyankaliumlösung, aber nicht jedes andere Oxydationsmittel, tut dies bei der filtrierten alkalischen Lösung auch, wobei die Umsetzung gleichmäßig rasch durch die ganze Lösung fortschreitet; in saurer Lösung ruft Eisenchlorid eine, wenn auch nur sehr langsam fortschreitende Chinhydronbildung hervor. Es scheint fast, als ob die, wenn auch geringe Energieverschiebung, welche mit dem Anprall der gelösten Moleküle des Dinatriumsalzes an die festen Kristalle des Mononatriumsalzes verbunden ist, die Reaktion auslöst; dazu kommt, daß das dibrom-naphtholsulfosaure Salz, welches bei starker Kühlung entsteht und in Lösung schon bei Eiskühlung in das Chinhydron übergeht, offenbar bei Zimmertemperatur in einem gewissen Spannungszustand sich befindet, so daß es nur eines geringen Anstoßes bedarf, um die Umwandlung in das nächste Zwischenprodukt, das Chinhydron, hervorzurufen. Daß die Stoßwirkung das Entscheidende zu sein scheint, ergibt sich daraus, daß auch andere Stoffe, wie Kupferpulver (Naturkupfer), Baryumcarbonat, Kupferchlorür, Sodapulver, nach dem Einstreuen die Reaktion mehr oder minder rasch auslösen.

Läßt man bei der Chinhydronbildung in saurer Lösung mit Brom das Gemisch länger (etwa zwei Tage) stehen, so setzt eine neue Reaktion ein, wobei sich zunächst eine violette bis blaue Substanz bildet, die nicht mehr mit warmem Wasser in Lösung geht, infolgedessen auch nicht rein erhalten wurde und nicht analysiert werden konnte. Steigert man dann die Temperatur oder läßt man auf die 1-Naphthol-8-sulfosäure von vornherein 2, besser 3 Mol. Brom bei Zimmertemperatur einwirken, so geht die Umsetzung über die Zwischenprodukte hinweg und es entsteht als Endsubstanz 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosäure V⁵⁾. Diese Reaktion ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß aus α -Naphthochinon bei der Bromierung 2,3-Dibromnaphthochinon entsteht, und die Stellung des Broms wird noch dadurch bewiesen, daß sowohl aus 1-Naphthol-2,4,8-trisulfosäure als auch aus 1-Naphthol-3,8-Disulfosäure das gleiche Dibromderivat erhalten wird.

Wir haben also in der Tatsache, daß zuerst ein 2,4-Dibromderivat (2,4-Dibrom-1-naphthol-8-sulfosäure) entsteht, welches dann in ein 2,3-Dibromnaphthochinon übergeht, keine Bromwanderung zu erblicken, sondern es tritt zuerst Bildung eines 2-Bromchinons ein, welches dann weiter substituiert wird. Daß diese Chinonbildung auch bei ähnlich gebauten Substanzen erfolgt, ist schon beim 2,4-Dibrom-1-naphthol bekannt, welches mit Anilin

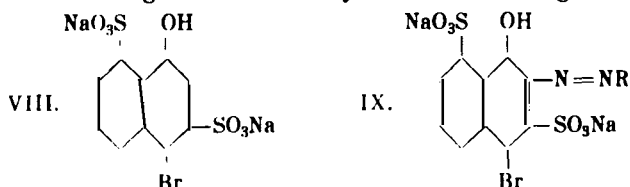


in Anilinonaphthochinonanil (VI) übergeht, und dieses kann auch aus α -Naphthochinon erhalten werden. Dementsprechend wurde aus 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosäure ein gut kristallisierendes Derivat erhalten, dem wohl die Formel VII zukommt, doch ist auch eine isomere Struktur denkbar.

⁵⁾ Claus und Schoneveld van der Cloet (Journ. prakt. Chem. [2] 37, 181) erhielten bei der Einwirkung von Salzsäure und Natriumchlorat auf 2,4-Dinitro-1-naphtholsulfosäure (Naphtholgelb) eine gelbe 2,3-Dichlornaphthochinonsulfosäure, von der sie angeben, daß bei der Reduktion die Lösung durch dunkelviolettrot nach farblos überging.

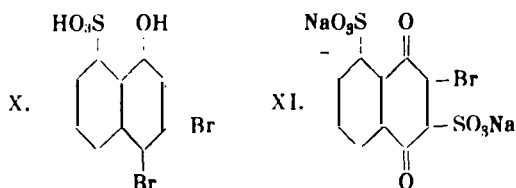
Ganz in gleichem Sinne verläuft die Bromierung der 1-Naphthol-2,4,8-trisulfosäure. Hier werden zunächst die beiden Sulfogruppen in 2- und 4-Stellung durch Halogen ersetzt, wodurch das primäre Reaktionsprodukt der 1-Naphtholsulfosäure entsteht, und dann wandelt sich die weitere Umsetzung in derselben Weise ab.

Die Bromierung der 1-Oxynaphthalin-3,8-disulfosäure gestaltete sich bei vorsichtiger Einwirkung von 1 Mol. Halogen so, daß nur ein Wasserstoffatom substituiert wurde, wofür nur Stellung 2 oder 4 in Betracht kommen konnte. Die Entscheidung dürfte daraus zu entnehmen sein, daß das Bromderivat mit diazotiertem p-Toluidin kuppelte, und der erhaltene Farbstoff die Eigenschaften eines mit Alkali und Säure in der Nuance nicht umschlagenden Ortho-oxy-azofarbstoffs zeigt. Den



beiden Derivaten kommen also die Formeln VIII und IX zu.

Bei der weiteren Bromierung der Verbindung VIII entstanden zwei Substanzen, von denen die eine, farblose, durch Austausch einer Sulfogruppe gegen Brom entstanden war. Da der Substituent in 8 bei keiner Säure nachweislich eliminiert wird, so kommt der Verbindung die Formel X einer 3,4-Dibrom-1-naphthol-8-sulfosäure zu.



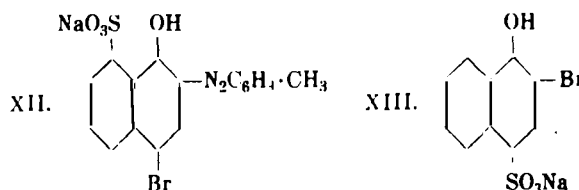
Die zweite Substanz war rot gefärbt und hatte Chinoncharakter. In ihr waren die beiden Sulfogruppen vorhanden, aber auch ein Bromatom; da das Halogen in 4 nach dem Vorausgegangenen bei der Chinonbildung entfernt wird, kann das Brom nur nachträglich in 2-Stellung eingetreten sein. Der Substanz kommt also die Formel XI zu. Als Endprodukt der Halogenierung war auch hier das Entstehen der 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosäure festzustellen, die als solche und in Form des p-Toluidinderivates identifiziert wurde.

Den Erwartungen bezüglich des Endproduktes entsprechend verläuft auch die Bromierung der 1-Oxynaphthalin-5-sulfosäure. War die Annahme bezüglich des Verlaufes der Reaktion richtig, so müßte die erwartete Substanz, welche in der Tat die Zusammensetzung einer 2,3-Dibrom-naphthochinon-sulfosäure hatte, mit der aus der 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure entstehenden identisch sein. Das war auch der Fall, wie sich namentlich mit Sicherheit aus den Eigenschaften des p-Toluidinderivates ergab. Kleine Abweichungen ergaben sich nur beim Isolieren der Verbindung, die leichter löslich war, sowie bei der Kristallform. Es zeigte sich, daß das auf einen anderen Umstand zurückzuführen war; als Ausgangsmaterial war das leicht rein zu erhaltende 1-naphthol-5-sulfosaure Zink genommen worden, und so erwies sich das daraus dargestellte 2,3-dibromnaphthochinonsulfosaure Natrium als etwas zinkhaltig, wodurch die Abweichungen ausreichend erklärbar sind. Zwischenprodukte konnten bei der Bromierung der 1-Naphthol-5-sulfosäure nicht isoliert werden.

Die Bromierung der 1-Naphthol-5-sulfosäure nicht isoliert werden.

Auch die 1-Oxynaphthalin-4-brom-8-sulfosäure ließ sich untersuchen, da das 4-Bromnaphtholsulton beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge aufgespalten wurde. Beim Ansäuern erhielt man die 4-Bromnaphthol-sulfosäure, welche als Natriumsalz zur Analyse kam. Auf die Isolierung von Zwischenprodukten bei der Einwirkung des Broms auf die wässrige Lösung wurde verzichtet; es konnte aber bei Anwendung von 3 Mol. Brom bei Zimmertemperatur an der Violettfärbung beobachtet werden, daß die Reaktion über das Chinhydron zu derselben 2,3-Dibromnaphthochinon-8-sulfosäure hinging. Damit ist der im Anfang geschilderte Verlauf der Umsetzung wieder bestätigt, daß nämlich das zuerst in 4 eintretende oder sich befindende Brom durch 1,4-Chinonbildung entfernt wird und dann wieder Brom in 3- oder 2- und 3-Stellung eintritt.

Nebenher wurde das Verhalten der 1-Oxynaphthalin-4-brom-8-sulfosäure bei der Kupplung mit diazotiertem p-Toluidin untersucht, und es zeigte sich, daß hier eine normale Azofarbstoffbildung in 2-Stellung, entsprechend Formel XII, also ein Ortho-oxy-azofarbstoff nur schwer



erhalten wird. Bei acht Versuchen war nur einer, der richtige Zahlen für den verlangten Bromgehalt lieferte. Unter anscheinend nicht wesentlich verschiedenen Bedingungen bei der Darstellung betrug der Halogengehalt nur 0,4-16,12%, so daß eine Verdrängung des Broms bei der Kupplung fast ebenso leicht erfolgt als der Eintritt des Azoresestes in die Orthostellung.

Die Bromierung der 1-Naphthol-4-sulfosäure gestaltete sich unter Berücksichtigung der Nichtsubstituierbarkeit des zweiten Benzolkerns nur wenig abweichend. Bei Einwirkung von 1 Mol. Halogen auf die wässrige Lösung konnte das Monobromderivat XIII erhalten werden, bei dem die Substitution in 2-Stellung erfolgt sein muß, weil die Substanz nicht mehr kuppelt. Als dann ein zweites Molekül Brom auf die wässrige Lösung des ersten Reaktionsproduktes zur Einwirkung kam, trat noch ein Brom substituierend ein, ohne daß Chinonbildung erfolgte. Die Substanz war sehr empfindlich, entsprach aber ihren Eigenschaften nach dem Vorliegen eines 2,3-dibrom-1-naphthol-4-sulfosauren Kaliums. Erst überschüssiges Brom in Wechselwirkung auf die 1-Naphthol-4-sulfosäure führte zur Chinonbildung; da hierbei entsprechend den vorangegangenen Erfahrungen die Sulfogruppe entfernt wurde, entstand ein im Wasser unlösliches Produkt, welches sich bei der Kristallisation in zwei Körper von den Schmelzpunkten 127,5–128° und 216–217° trennen ließ. Sie erweisen sich als 2-Brom- und 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon, was ohne weiteres verständlich ist.

Ganz anders verlief die Einwirkung von Brom auf β-Naphtholsulfosäuren. Armstrong und Graham^{*)} erhielten aus dem Kaliumsalz der 2,6-Naphtholsulfosäure (Schäffersche Säure) durch Einwirkung des Halogens auf die wässrige Lösung ein Mono- und ein Dibromderivat. Ließen sie die vierfache Menge Brom einwirken, so bildete sich in geringer Menge ein in dunkelgelben Blättchen kristallisierendes Salz, welches

^{*)} Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 14, 1286–87 [1881]. Journ. chem. Soc. London 30, 137 [1881].

sie für ein Naphthochinonderivat ansehen. Die Bildung des Monobromderivates, welches das Halogen in 1-Stellung enthielt, und der Dibromverbindung konnte bestätigt werden, dagegen gelang es nicht, die Umsetzung weiterzuführen und ein Naphthochinonderivat zu erhalten. Der Grund dafür, daß die genannten Forscher eine geringe Menge eines Chinons fanden, dürfte darin zu suchen sein, daß das von ihnen verwendete β -Naphthol mit α -Naphthol verunreinigt war (die Versuche stammen aus dem Jahre 1880), bei dessen Sulfosäuren, wie gezeigt wurde, die Oxydation zu einem Chinon sehr leicht eintritt.

Aus 2-Naphthol-6,8-disulfosäure entstand mit überschüssigem Brom eine als leichtlösliches Natriumsalz isolierbare Tribrom-2-naphtholsulfosäure.

In die 2-Naphthol-3,6,7-trisulfosäure trat auch mit reichlichen Mengen Brom nur ein Halogenatom in Stellung 1 ein. In keinem Falle konnte bei den 2-Naphtholsulfosäuren mit Brom eine Chinonbildung beobachtet werden. Das Halogen tritt durchgängig in dieselbe Stelle wie die Azogruppe, da die Substanzen nicht mehr kuppeln.

Experimenteller Teil.

Bromierung des Naphthsulton-, 4-Brom-naphthsulton (Eisenschmidt).

2,1 g reines aus Benzol kristallisiertes Naphthsulton wurden in 8 g Eisessig heiß gelöst, rasch abgekühlt, und zu dem Kristallbrei 3,2 g Brom (2 Mol.) in 3,2 g Eisessig zugegeben. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich die Substanz in das schwach graubraune Bromderivat umgewandelt, welches filtriert und aus Eisessig umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt 199°, 2,5 g. Die Verbindung löst sich in heißem Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin.

0,1176 g Subst.: 0,0771 g AgBr.

$C_{10}H_5O_4BrS$.

Ber.: Br 28,07.

Gef.: 27,9%.

Bromierung der Naphthsulton-4-sulfosäure.

2 g naphthsulton-4-sulfosaures Natrium⁷⁾ wurden in 30 g Wasser gelöst und schwach mit Schwefelsäure angesäuert. Auf Zugabe von Brom in Eisessig trübte sich die Flüssigkeit und schied allmählich farblose Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 199° schmolzen und sich mit obigem 4-Bromnaphthsulton identisch erwiesen.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als die 1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure unter gleichen Bedingungen mit Brom behandelt wurde.

Bromierung der 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure.

2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin-8-sulfosaures Natrium.

Das Natriumsalz der 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure wurde abweichend von der Vorschrift von H. Erdmann⁸⁾, der bis auf 130° erhitzt, durch Erwärmen von Naphthsulton mit fünf Teilen 8%iger Natronlauge auf dem Wasserbade erhalten. Die Lösung und Kristallisation erfolgt leicht, und das Salz läßt sich aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkristallisieren (Na ber. 9,34, gef. 9,21).

8,1 g des Natriumsalzes wurden in 80 ccm Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, in Kältemischung stark gekühlt, 11,1 g Brom in 22 g Eisessig zugegeben und in der Kälte stehengelassen. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde beobachtet man die Abscheidung einer

nur schwach gefärbten Substanz (4 g), die dann abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Man kristallisiert unter mäßigem Erwärmen aus Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist, um und erhält die Verbindung in nur schwach gefärbten Nadeln. Sie löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 257 Teilen Wasser. Zur Analyse wurde im Exsiccator getrocknet.

0,1391 g Subst.: 0,0236 g Na_2SO_4 . — 0,2026 g Subst.: 0,1780 g AgBr.
— 0,1458 g Subst.: 0,1307 g AgBr. — 0,0837 g Subst.: 0,0037 g H_2O .
 $C_{10}H_5O_4Br_2SNa + H_2O$.

Ber.: Br 37,91, Na 5,45, H_2O 4,26%.

Gef.: Br 37,4, 38,15, Na 5,49, H_2O 4,42%.

Die Verbindung zeigt die schon erwähnte Farbenerscheinung. Schüttelt man 30 mg mit 5—10 ccm Wasser einige Minuten, so daß eine ziemlich gesättigte Lösung entsteht, filtriert und setzt einige Tropfen Alkali zu, so bleibt die Flüssigkeit nahezu unverändert, und am nächsten Tage läßt sich durch Ansäuern die Verbindung wieder zur Abscheidung bringen, welche nach dem Erwärmen bis zur Lösung in Nadeln auskristallisiert und die nachstehend beschriebene Erscheinung wieder zeigt. Gibt man zu der ziemlich konzentrierten Lösung, ohne zu filtrieren, 2—3 Tropfen Alkali und schüttelt kurz um, so beobachtet man, daß sich beim Stehen an den ungelösten Kristallen rote Flecken bilden, die sich mehr oder minder weit ausbreiten und zuweilen die ganze Flüssigkeit erfüllen. In der filtrierten alkalischen Lösung kann dieselbe Farbstoffbildung gleichmäßig durch die ganze Flüssigkeit auf Zugabe von etwas Ferricyanalkaliumlösung hervorgerufen werden. Nach wenigen Minuten tritt dann erneuter Farbumschlag in schwach Olivbraun ein. Aus der großen Ähnlichkeit der Erscheinungen ergibt sich, daß die erste Rotfärbung durch die im folgenden beschriebene Chinhydronbildung hervorgerufen wird, was auch noch dadurch dargetan werden kann, daß die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der 2,4-Dibrom-1-naphthol-8-sulfosäure auf Zusatz von Eisenchlorid langsam rein blaurot wird und also eine recht glatte und schließlich anscheinend vollständige Umwandlung erleidet; auch salpetrige Säure oxydiert in gleicher Weise, aber schneller.

Chinhydron der 2-Brom-1,4-naphthochinon-8-sulfosäure (Reichardt).

Wenn man den vorigen Ansatz bei Zugabe des Broms nicht so stark kühlt, sondern nur mit Eiswasser, so läßt sich auch wohl zuweilen eine geringe Abscheidung des farblosen Dibromderivates beobachten, doch nimmt die Flüssigkeit sehr bald einen intensiv dunkel-violetten Farbton an. Nach etwa 12—15 Stunden wird abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen. Man erwärmt die Substanz mit Wasser auf 50° und versetzt das Filtrat mit ca. 1% einer gesättigten Natriumacetatlösung, worauf sich die Verbindung allmählich in granatfarbigen, braunroten Kristallen mit grünlichem Metallglanz abscheidet, welche sich in Wasser bläulich-rot lösen. Die Chinhydronnatur der Substanz ergibt sich daraus, daß sie sich einerseits durch Zinnchlorürlösung, viel langsamer durch schweflige Säure zu einer farblosen Verbindung reduzieren läßt, die man auch durch Zugabe von Kochsalzlösung abscheiden kann, aber nicht gut kristallisiert, und deren Lösung mit Eisenchlorid den Farbstoff regeneriert, daß sie ferner mit Salpetersäure oder Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Bichromat zum gelben Chinon oxydiert wird, welches ebenfalls ausgefällt werden kann, aber keine gute Kristallisationsfähigkeit besitzt. Gibt man schließlich die verdünnten Lösungen von Hydrochinon und Chinon, welche an und für sich beim Stehen anscheinend keine Veränderung erleiden,

⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 3090 [1890].

⁸⁾ LIEBIGS Ann. 247, 348 [1888].

zusammen, so stellt sich, allerdings sehr langsam, erst nach Stunden ziemlich lebhaft, die violette Chinhydronfärbung wieder ein.

0,4244 g Subst.: 0,0814 g Na_2SO_4 . — 0,1884 g Subst.: 0,1040 g AgBr.
 $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_5\text{Br}_2\text{SNa} + \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_2\text{SNa}$.
 Ber.: Na 6,78, Br 23,53%.
 Gef.: Na 6,67, Br 23,5%.

Da die Chinhydronnatur der Substanz sich durch die Analyse nicht feststellen läßt, wurde mit 0,17 n Zinnchlorürlösung reduziert und mit Jodlösung zurücktitriert. Dabei ergab sich:

0,2766 g verbrauchten 0,67 mg Wasserstoff, 0,4226 g verbrauchten 1,17 mg Wasserstoff. Berechnet 0,813 und 1,25 mg Wasserstoff.

Wird die Lösung der Substanz mit verdünntem Alkali versetzt, so schlägt die Farbe nach einiger Zeit in braun um, ebenso wie es bei der Farbenerscheinung der 2,4-Dibrom-1-naphthol-8-sulfosäure schließlich der Fall ist.

2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosaures Natrium (V) (E.).

Die Lösung des 1-oxynaphthalin-8-sulfosauren Natriums wurde, wie vorher mit Brom, aber der doppelten Menge, unter Eiskühlung versetzt. Die Reaktion geht jetzt über die Zwischenstufen hinweg, und die Flüssigkeit färbt sich intensiv orangegelb. Nach längerem Stehen scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Die Verbindung löst sich in Alkali mit roter Farbe, welche sich beim Stehen oder Erwärmen bis zum schwachen Braunrot entfärbt. Für die Analyse wurde im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,0860 g Subst.: 0,0888 g CO_2 u. 0,0151 g H_2O . — 0,0437 g Subst.: 0,0375 g AgBr. — 0,0593 g Subst.: 0,094 g Na_2SO_4 . — 0,0942 g Subst.: 0,0037 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_5\text{Br}_2\text{SNa} + \text{H}_2\text{O}$.

Ber.: C 27,52, H 1,14, Br 36,69, Na 5,27, H_2O 4,12%.
 Gef.: C 27,49, H 1,72, Br 36,52, Na 5,13, H_2O 3,92%.

Durch Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure, geht die Verbindung in ein farbloses Hydrochinon über.

Brom- α -naphthochinon-4-p-methylanil-2-p-toluidino-8-sulfosäure. VII.

0,5 g gepulvertes dibrom-(naphthochinon)-sulfosaures Natrium wurden mit 8 ccm Alkohol und 0,5 g p-Toluidin stehengelassen. Nach 24 Stunden war die Substanz in Lösung gegangen und rubinrote, nicht ganz einheitliche Kristalle hatten sich ausgeschieden. In derselben Weise verläuft die Umsetzung, wenn man zwei Stunden auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, wobei alles in Lösung geht und beim Erkalten kristallisiert. Das Rohprodukt wurde zuerst mit heißem Wasser behandelt, wobei ein geringer Teil in Lösung ging, und der Rückstand aus 50% Alkohol kristallisiert; es wurden so karminrote Kristalle erhalten, die sich in Alkali dunkelrotviolett lösen.

0,0896 g Subst.: 4,15 ccm N (19°, 754 mm). — 0,0192 g Subst.: 0,0071 g AgBr. — 0,0520 g Subst.: 0,024 g BaSO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber.: N 5,47, Br 15,65, S 6,26%.
 Gef.: N 5,37, Br 15,73, S 6,33%.

Wird statt des p-Toluidins Anthranilsäure unter Zugabe von Natriumcarbonat angewandt, so bildet sich unter ähnlichen Bedingungen das analoge Derivat.

1-oxynaphthalin-4-brom-8-sulfosaures Natrium (Wild).

2,9 g 4-Bromnaphthosulton wurden mit 15 ccm 10%iger Natronlauge verrührt und auf dem Wasserbade erhitzt, worauf allmählich Lösung erfolgte und die schwachgelbe

Färbung in Grün übergang. Nach dem Erkalten wurde die Substanz durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung gebracht und aus Wasser kristallisiert, wobei warzenförmige Kristalle erhalten wurden.

0,0982 g Subst.: 0,021 g Na_2SO_4 . — 0,1026 g Subst.: 0,0598 g AgBr.
 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_2\text{SNa}$. Ber.: Br 24,59, Na 7,08%.
 Gef.: Br 24,80, Na 8,13%.

Kupplung mit diazotiertem p-Toluidin. XII.

3,3 g 1-oxynaphthalin-4-brom-8-sulfosaures Natrium wurden unter schwachem Erwärmen in 30 ccm 10%iger Natronlauge gelöst, filtriert und unter Kühlung mit einem Mol. diazotiertem p-Toluidin versetzt, worauf sofort Kupplung mit intensiv dunkelroter Farbe erfolgte. Aus verdünnter Essigsäure kristallisierte der Farbstoff in Nadeln, welche fast schwarz mit grünem Glanze erschienen. Die Verbindung löst sich in Säure, wie Alkalien mit roter, etwas bläulichroter Farbe, die auch beim Erwärmen sich nicht verändert, ist also 4-brom-2-toluolazo-1-naphthol-8-sulfosaures Natrium.

0,1048 g Subst.: 5,8 ccm N (21°, 761 mm). — 0,1202 g Subst.: 0,021 g Na_2SO_4 . — 0,0984 g Subst.: 0,0523 g BaSO_4 . — 0,1012 g Subst.: 0,0426 g AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{BrSNa}$.

Ber.: N 6,33, Na 5,19, S 7,24, Br 18,04%.
 Gef.: N 6,43, Na 5,22, S 7,30, Br 17,91%.

Wie schon angeführt, wurde meist ein Präparat erhalten, welches erheblich weniger Brom, und zwar in wechselnder Menge, enthielt, so daß unter nicht näher ermittelten Umständen Neigung zur Verdrängung des Broms, und demnach zur Kupplung in Stellung 4, vorhanden ist.

1-oxy-2-p-toluol-azonaphthalin-8-sulfosaures Natrium.

Zum Vergleich wurde die Kupplung des 1-oxynaphthalin-8-sulfosauren Natriums mit diazotiertem p-Toluidin unter ganz ähnlichen Bedingungen wie vorhin vorgenommen, wobei sofort Rotfärbung und bald Ausscheidung des Reaktionsproduktes eintrat. Die Kristallisation aus verdünnter Essigsäure lieferte dunkle, dem bromhaltigen Farbstoff ähnlich aussehende Nadeln, welche sich mit mehr kirschroter Farbe lösen und ebenfalls ein Ortho-oxyazofarbstoff zu sein scheinen, da sie mit Säure und Alkali keinen Farbumschlag zeigten.

0,0648 g Subst.: 4,4 ccm N (22°, 769 mm). — 0,1064 g Subst.: 0,069 g BaSO_4 . — 0,1152 g Subst.: 0,0232 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}$. Ber.: N 7,7, S 8,81, Na 6,32%.
 Gef.: N 7,95, S 8,90, Na 6,52%.

Überführung des 1-oxynaphthalin-4-brom-8-sulfosauren Natriums in 2,3-dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosaures Natrium.

3,3 g 1-oxynaphthalin-4-brom-8-sulfosaures Natrium wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und unter Kühlung 4,8 g Brom (3 Mol.) in Eisessig zugegeben; die Färbung ging über Rotviolett nach Braunrot über. Am nächsten Tage hatten sich gelbe Kristallnadeln in reichlicher Menge abgeschieden, welche mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurden. Die Substanz erwies sich in Kristallform und den Umsetzungen mit Basen als identisch mit der vorher beschriebenen Verbindung. Bei 100° getrocknet, wird sie wasserfrei erhalten.

0,087 g Subst.: 0,0785 g AgBr. — 0,0922 g Subst.: 0,0518 g BaSO_4 . — 0,1046 g Subst.: 0,0181 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_5\text{Br}_2\text{SNa}$. Ber.: Br 38,24, S 7,67, Na 5,5%.
 Gef.: Br 38,40, S 7,72, Na 5,6%.

Bromierung der 1-Oxynaphthalin-2,4,8-trisulfosäure.

Als Ausgangsmaterial diente ein technisches Präparat, welches durch mehrfache Kristallisation aus Wasser in fast farblosen Kristallkörnern erhalten wurde.

2,3 g des Salzes wurden in der dreifachen Menge Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und bei schwacher Kühlung 1,6 g Brom in Eisessig zugegeben. Die nach Eintritt der Reaktion schwach gelbliche Färbung der Lösung ging beim Stehen über Rot nach Violett hin unter Kristallabscheidung. Die filtrierte Substanz wurde mit der achtfachen Menge Wasser bei 50° digeriert, und das Filtrat mit wenig Natriumacetat versetzt, worauf sich, wie vorhin, das Chinhydron in vierseitigen Nadeln oder Tafeln abschied, die ihrem Verhalten nach identisch mit der aus der 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure erhaltenen waren.

0,6062 g Subst.: 0,1372 g Na_2SO_4 . — 0,1022 g Subst.: 0,1054 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{BrSNa} + \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{BrSNa}$.

Ber.: Na 6,78, Br 23,53%.
Gef.: Na 6,35, Br 23,34%.

0,5503 g verbrauchten 1,659 mg Wasserstoff. Berechnet für die Chinhydronformel 1,618 mg.

Bleibt der Ansatz mit Brom länger stehen, so bildet sich eine blaue bis violette Substanz, welche durch Wasser nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Sie hat aber auch Chinhydroncharakter, da sie bei weiterem Stehenlassen mit überschüssigem Brom in 2,3-dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosaures Natrium überging; ebenso läßt sich aus dem kristallisierten Chinhydron durch Einwirkung von Halogen dasselbe gelbe Salz erhalten.

Ferner wurde einmal beim Bromieren das oben beschriebene 1-oxynaphthalin-2,4-dibrom-8-sulfosaure Natrium erhalten, dessen Bildung leicht verständlich ist und die angenommene Formel beweist.

Bromierung der 1-Oxynaphthalin-3,8-disulfosäure.

Das technische Natriumsalz wurde durch Kristallisation aus verdünnter Chlornatriumlösung gereinigt; es kristallisiert mit 6 Mol. Wasser.

1-oxynaphthalin-4-brom-3,8-disulfosaures Natrium.

4,5 g 1-oxynaphthalin-3,8-disulfosaures Natrium wurden in 15 cm Wasser unter Erwärmen gelöst, rasch abgekühlt und mit 1,6 g Brom (1 Mol.) in Eisessig versetzt, worauf etwa abgeschiedene Substanz in Lösung geht und nach kurzer Zeit neue, fast farblose Kristalle sich absondern, welche aus Wasser in schwach rosa gefärbten, strahlenförmig angeordneten Nadeln sich abscheiden.

0,128 g Subst.: 0,0568 g AgBr. — 0,1386 g Subst.: 0,154 g BaSO_4 . — 0,1474 g Subst.: 0,05 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{BrS}_2\text{Na}_2$. Ber.: Br 18,72, S 15,02, Na 10,77%.
Gef.: Br 18,88, S 15,26, Na 10,98%.

Die Lösung der Substanz in der zehnfachen Menge 12%iger Natronlauge wurde unter Kühlung mit diazotiertem p-Toluidin versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald rotorange und schied das Kupplungsprodukt aus, welches aus verdünnter Essigsäure kristallisierte. Die Verbindung ist auch in Alkohol löslich und wird von saurem und alkalischem Wasser mit der gleichen tiefroten Farbe aufgenommen. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0,1214 g Subst.: 5,45 cm N (22°, 763 mm). — 0,0964 g Subst.: 0,0328 g AgBr. — 0,1022 g Subst.: 0,027 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_2\text{BrS}_2\text{Na}_2$. Ber.: N 5,14, Br 14,66, Na 8,44%.
Gef.: N 5,22, Br 14,48, Na 8,68%.

Die Substanz ist das normale Kupplungsprodukt, 1-oxynaphthalin-2-p-toluolazo-4-bromnaphthalin-3,8-disulfosaures Natrium.

1,4-naphthochinon-2-brom-3,8-disulfosaures Natrium.

4,3 g 1-oxynaphthalin-4-brom-3,8-disulfosaures Natrium wurden in 20 cm Wasser gelöst und unter Kühlung mit 1,6 g Brom (1 Mol.) in Eisessig versetzt. Es schieden sich zunächst in geringer Menge, etwa 0,1 g, farblose Kristalle ab; dann wurde gesättigte Kochsalzlösung zugegeben, und beim Stehen über Nacht fiel ein roter kristallinischer Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Kochsalzlösung wurden rote Kristallnadeln erhalten. In Alkali löst sich die Substanz gelbgrün, beim Erwärmen gelbbraun werdend. Sie wurde im Vakuum getrocknet.

0,0978 g Subst.: 0,0414 AgBr. — 0,1122 g Subst.: 0,12 g BaSO_4 . — 0,096 g Subst.: 0,0302 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{BrS}_2\text{Na}_2$. Ber.: Br 18,12, S 14,54, Na 10,43%.
Gef.: Br 18,01, S 14,69, Na 10,19%.

Durch Erwärmen der Substanz unter Zusatz von schwefeliger Säure läßt sie sich in ein wenig beständiges, kristallisierendes, farbloses Hydrochinon überführen. In alkoholischer wässriger Lösung gibt die Verbindung mit p-Toluidin alsbald starke Rotfärbung und bei weiterer Einwirkung Kristallisation des Umsetzungsproduktes.

1-oxynaphthalin-3,4-dibrom-8-sulfosaures Natrium.

Die in geringen Mengen erhaltene Substanz A kommt so zustande, daß die Sulfogruppe in 3-Stellung des Ausgangsmaterials durch Brom ersetzt wird. Die Verbindung gibt keine Chinonreaktion und löst sich in Alkali farblos.

0,0968 g Subst.: 0,0903 g AgBr. — 0,1054 g Subst.: 0,0622 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_2\text{SNa}$. Ber.: Br 39,56, S 7,94%.
Gef.: Br 39,70, S 8,11%.

2,3-dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosaures Natrium aus 1-oxynaphthalin-3,8-disulfosaurem Natrium.

Als 4,5 g 1-oxynaphthalin-3,8-disulfosaures Natrium in 20 cm Wasser gelöst und mit 6,4 g Brom (4 Mol.) in Eisessig versetzt und dann ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurden, schieden sich nach dem Erkalten die oben beschriebenen Nadeln des 2,3-dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosauren Salzes aus, welche durch Analyse und Überführung in das p-Toluidinderivat nach genauem Vergleich sich als identisch erwiesen.

2,3-dibrom-1,4-naphthochinon-8-sulfosaures Natrium aus 1-Oxynaphthalin-5-sulfosäure.

Das technische Natriumsalz der 1-Oxynaphthalin-5-sulfosäure wurde durch Chlorzink in das Zinksalz übergeführt und dieses aus Wasser kristallisiert. Es scheidet sich mit 8 Mol. Kristallwasser aus.

3,3 g 1-oxynaphthalin-5-sulfosaures Zink wurde in der fünffachen Menge Wasser gelöst und unter Kühlung mit 4,8 g Brom in Eisessig versetzt; nach einigem Stehen wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt schied sich erst ab, als die Flüssigkeit mit Benzol extrahiert und dann mit konz. Natriumacetatlösung versetzt wurde und ließ sich dann auch durch Kristallisation aus Wasser reinigen.

0,1328 g Subst.: 0,1195 g AgBr. — 0,1328 g Subst.: 0,0762 BaSO_4 . — 0,1180 g Subst.: 0,0204 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_2\text{SNa}$. Ber.: Br 38,24, S 7,67, Na 5,5%.
Gef.: Br 38,3, S 7,88, Na 5,6%.

Die Kristalle der Substanz zeigten gegenüber den auf andere Weise dargestellten eine Abweichung, da sie nicht aus Nadeln, sondern aus Schuppen bestanden. Es ergab sich aber, daß hieran ein geringer Zinkgehalt schuld war. Bei der Umsetzung des Salzes mit p-Toluidin wurde ein mit dem vorher beschriebenen identisches Derivat erhalten.

Bromierung der 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure.

Aus dem technischen Natriumsalz wurde mit konzentrierter Chlorzinklösung das Zinksalz dargestellt und dieses mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Es enthält auch 8 Mol. Wasser.

1-oxynaphthalin-2-brom-4-sulfosaures Kalium.

Durch Erwärmen wurden 3,3 g des Zinksalzes in der fünffachen Menge Wasser gelöst und unter Kühlung mit 1,6 g Brom in Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen wurde durch Zusatz von Chlorkaliumlösung das Reaktionsprodukt als schwach gefärbter kristallinischer Niederschlag abgeschieden. Aus Wasser kristallisiert die Substanz in fast farblosen Nadeln, Natronlauge löst gelbbraun. Daß ein einfaches Substitutionsprodukt vorlag, ergab sich daraus, daß die Verbindung in alkoholischer Lösung mit p-Toluidin nicht reagierte, und die Stellung des Broms in 2 ist dadurch ermittelt, daß mit diazotiertem p-Toluidin eine Kupplung nicht zu erreichen war.

0,124 g Subst.: 0,0680 g AgBr. — 0,1240 g Subst.: 0,0874 g BaSO₄. — 0,1754 g Subst.: 0,0438 g K₂SO₄.
 C₁₀H₆O₄BrSK. Ber.: Br 23,44, S 9,4, K 11,47%.
 Gef.: Br 23,34, S 9,68, K 11,21%.

1-oxynaphthalin-2,3-dibrom-4-sulfosaures Kalium.

3,4 g 1-oxynaphthalin-2-brom-4-sulfosaures Kalium wurden in 4 Teilen Wasser gelöst, und unter Kühlung 1,6 g Brom in Eisessig zugegeben. Zur Abscheidung mußte gesättigte Chlorkaliumlösung zugefügt werden, worauf sich die neue Substanz in fast farblosen Kristallen abschied. Umkristallisieren ließ sich die Verbindung nicht, da Verfärbung und Abscheidung von blauschwarzen Flocken erfolgte. Auch mit Alkali tritt sofort Blauviolett färbung ein. Die Analysen mußten mit einem ausgewaschenen Rohprodukt ausgeführt werden.

0,1156 g Subst.: 0,1036 g AgBr. — 0,1156 g Subst.: 0,064 g BaSO₄. — 0,149 g Subst.: 0,0319 g K₂SO₄.
 C₁₀H₄O₄Br₂SK. Ber.: Br 38,06, S 7,63, K 9,31%.
 Gef.: Br 38,14, S 7,60, K 9,61%.

2-Brom-1,4-naphthochinon.

3,3 g 1-oxynaphthalin-4-sulfosaures Zink wurden in der fünffachen Menge Wasser gelöst und unter Kühlung mit 6,4 g Brom in Eisessig versetzt. Nach mehrstündigem Stehen in Eis hatten sich geringe Mengen dunkler Flocken abgeschieden. Das Filtrat wurde mit 10 cm Wasser verdünnt und blieb bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf allmählich Kristallisation erfolgte. Die nach mehreren Tagen filtrierte Substanz wurde mit wenig Alkohol erhitzt und vom Ungelösten (B.) abfiltriert. Es gelang, durch weiteres Kristallisieren des Ausgeschiedenen ein Präparat vom konstanten Schmelzpunkt 127,5–128° zu erhalten.

0,1822 g Subst.: 0,1448 g AgBr.
 C₁₀H₆O₂Br. Ber.: Br 33,72. Gef.: 33,82.

Zum Vergleich wurde 2-Brom-1,4-naphthochinon nach Zincke und Schmidt^{*)} dargestellt, welches sich mit der in Frage stehenden Substanz als identisch erwies.

Die im Alkohol schwerer lösliche Verbindung B. wurde mehrmals aus einer größeren Menge des Lösungsmittels umkristallisiert und schmolz dann bei 216–217°. Sie erwies sich durch direkten Vergleich als identisch mit 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon.

Bromierung des 1-oxynaphthalin-3,6-disulfosauren Natriums.

Es sei nur erwähnt, daß bei der Bromierung ein gelbes Chinon erhalten wurde, welches aber sehr leicht löslich war und infolgedessen nicht ganz rein erhalten wurde. Die Analysen deuten aber darauf hin, daß ein 2-Brom-1,4-naphthochinon-3,6-disulfosaures Natrium vorlag. Auch die Umsetzungsprodukte dieser Verbindung mit Basen waren sehr leicht löslich.

^{*)} Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2758 [1894].

II. β -Naphtholsulfosauren.

Bromierung der 2-Naphthol-6-sulfosaure, 1-brom-2-naphthol-6-sulfosaures Natrium (E.).

5 g Natriumsalz der Schäfferschen Säure wurden in wenig Wasser gelöst, schwach angesäuert und 3,75 g Brom in Eisessig unter Eiskühlung allmählich zugegeben. Etwa ausgeschiedene Substanz ging in Lösung; das Substitutionsprodukt schied sich erst nach Einrühren von festem Chlornatrium allmählich ab. Es wurde dann aus Wasser umkristallisiert und so in schwach graubraunen Kristallen erhalten. Auch in Alkohol und Eisessig ist die Verbindung löslich.

0,0949 g Subst.: 0,0552 g AgBr. — 0,0673 g Subst.: 0,0143 g Na₂SO₄.
 C₁₀H₆O₄BrSNa. Ber.: Br 24,6, Na 7,07%.
 Gef.: Br 24,75, Na 6,88%.

Dibrom-2-naphthol-6-sulfosaures Natrium.

Die Bereitung erfolgte, wie vorhin, mit der doppelten Menge Brom. Es mußte die Substanz wieder mit Kochsalz abgeschieden werden und sie wurde dann aus Wasser in langen büschelförmig angeordneten Nadeln erhalten; löslich in Alkohol.

0,0754 g Subst.: 0,0642 g AgBr. — 0,0787 g Subst.: 0,0137 g Na₂SO₄. — 0,1136 g Subst.: 0,009 g H₂O.
 C₁₀H₄O₄Br₂SNa + 2H₂O.
 Ber.: Br 36,36, Na 5,22, H₂O 8,18%.
 Gef.: Br 36,23, Na 5,63, H₂O 7,92%.

Mit überschüssigem Brom ging die Reaktion nicht weiter.

Aus 2-naphthol-3,6-disulfosaurem Natrium konnte ein Mono- und Dibromsubstitutionsprodukt erhalten werden, die wenig charakteristisch sind.

2-naphthol-6,8-disulfosaures Natrium ergab mit überschüssigem Brom ein leicht lösliches Derivat, welches den Analysen zufolge ein tribrom-2-naphtholmonosulfosaures Natrium ist.

1-Brom-2-naphthol-3,6,7-trisulfosaure (W.).

4,5 g 2-oxynaphthalin-3,6,7-trisulfosaures Natrium wurden in 5 Teilen Wasser nach schwachem Ansäuern mit 1 Mol. Brom in Eisessig versetzt und zum Schluß auf dem Wasserbad eine Stunde erwärmt. Die Substanz schied sich beim Erkalten gallertartig aus, aber auf Zusatz von etwas Natriumacetat in der Hitze kristallinisch und ließ sich dann aus Wasser in fast farblosen Kristallen erhalten. In saurer Lösung gibt die Verbindung mit Eisenchlorid Blaufärbung.

0,1340 g Subst.: 0,0472 g AgBr. — 0,0938 g Subst.: 0,1226 g BaSO₄. — 0,084 g Subst.: 0,0340 g Na₂SO₄.
 C₁₀H₄O₁₀BrS₃Na₃. Ber.: Br 15,11, S 18,18, Na 13,04%.
 Gef.: Br 14,99, S 17,95, Na 13,11%.

Die Substanz bildet mit p-Toluidin ein schwer lösliches Salz in wässrig alkoholischer Lösung. Eine Kupplung erfolgt nicht, woraus sich die Stellung des Broms ergibt.

[A. 153.]

Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel¹⁾.

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS.

Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie und Wissenschaftliche Abteilung der Deutschen Werkstelle für Farbkunde in Dresden.

(Eingeg. 10. Januar 1923.)

Einem Wunsch, der von mehreren Seiten geäußert wurde, Folge leistend, sind in diesem Bericht wieder die Farbtonbestimmungen nach der Ostwaldschen Methode in der jetzigen, durch das Pulfrichsche Stufenphotometer und das u. a. durch F. A. O. Krüger verbesserte und vereinfachte Verfahren angegeben. Dies war nur insoweit möglich, als die den Prospekten beigegebenen Muster eine sichere Messung zuließen, und als der zwischen Eingang und Veröffentlichung stehende Zeitraum es erlaubte. Ich wäre dankbar, wenn die interessierten Leser dieses Berichts mir mitteilen wollten, ob diese Angaben ihnen nützlich erscheinen. Sollte dies der Fall sein, so würde ich Sorge

tragen, daß die Meßzahlen in Zukunft noch vollständiger und womöglich auch an einheitlichem, zur Messung geeignetem Textilmaterial vorgenommen werden. Die Färbungen der Farbstoffe, die in der am Schluß alphabetisch zusammengestellten Tabelle stehen, sind im Text durch einen * gekennzeichnet. Für die erhebliche Mühe, diese Messungen gemacht zu haben (da es sich um verschiedenartiges Textilmaterial handelte), spreche ich meinem Mitarbeiter an der Werkstelle, Herrn Privatdozent Dr. Klughardt, und denen, die ihm dabei geholfen haben, besten Dank aus.

In diesem Bericht ist weiter neu, daß auch die in letzter Zeit in großer Zahl im Handel erschienenen chemischen Textilhilfsmittel in einem beson-

¹⁾ Letzter Bericht Ztschr. angew. Chem. 40, 147 [1927].