

3. Molekulargewichtsbestimmung.

a) Kryoskopisch in Phenol nach Eijkman¹²⁾:
0,0575 des obigen Novolakes in 16,5856 g Phenol: $\Delta = 0,05^\circ$.
Ber. Mol-Gew. 730. Gef. 527.

b) Nach der Methode von Riesche. In absolutem Äthylalkohol als Lösungsmittel, ebullioskopisch:

$$L = 5172 \text{ m} \quad Mg = \frac{K}{L} \frac{S}{\Delta} + 5\% \text{ empirischer Zuschlag}$$

$$K = 1150 \quad L = 1150 \quad \Delta = 0,05^\circ$$

$$15,095 \text{ mg (S)}; \text{ Erhöhung} = 0,011^\circ;$$

$$27,164 \text{ mg}; \text{ Erhöhung} = 0,020^\circ.$$

Ber. Mol-Gew. 730. Gef. 523, 517.

Bei längerem Erhitzen (über 15 min) in Alkohol steigt der Siedepunkt weiter um ungefähr 0,001°.

4. Versuche zur Titration und Verseifung.

a) Löst man das harzartige Produkt in überschüssiger, doppelt normaler Natronlauge auf und titriert mit 2 n-Schwefelsäure zurück, so tritt lackmussaure Reaktion ein, sobald 0,1296 g NaOH für 1 g des Novolaks verbraucht sind. Dies entspricht bei Annahme eines Molekulargewichtes von 730 nach obiger Formel einem Verbrauch von 2,36 Mol NaOH.

b) Behandelt man 1 g des Novolaks während 3½ Stunden mit siedender, überschüssiger, doppelt normaler Natronlauge unter Zusatz von 50 cm³ Alkohol am Rückflußkühler, so errechnen sich in gleicher Weise 1,84 Mol NaOH bis zum Eintritt der sauren Reaktion.

c) Wurde endlich die gleiche Menge des Novolaks 24 Stunden mit überschüssiger, methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht und zurücktitriert, so trat saure Reaktion ein, als 2,13 Mol KOH verbraucht waren.

Diese Analysen stimmen nicht sehr scharf untereinander überein; dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Rücktitration mit Säure das Harz auszufallen beginnt, wodurch der Umschlagspunkt undeutlich wird.

5. Bestimmung der Hydroxylzahlen nach der Methode von Tschugaeff und Zerevitinoff¹³⁾.

Einwaage in g	Barometer- stand m/m Hg	Tempe- ratur °C	Volumen in cm ³	Anzahl OH-Gruppen im Molekül
0,1124	750	23	47,00	12,23
0,0458	750	25	19,06	12,43
0,0757	751,5	23,5	33,61	12,99
0,0747	755	21	33,81	13,41

Diese Werte wurden auf das Molekulargewicht 730 berechnet.

6. Abspaltung von Phenol durch Schütteln mit Wasser.

a) 1 g Novolak wurde mit 250 cm³ Wasser 24 h bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine behandelt. Nach Filtration ließen sich im Wasser 0,1224 g Phenol bromometrisch nachweisen, entsprechend 0,9505 Mol Phenol für 1 Mol des Novolaks.

b) Dieselbe Behandlung während 48 h ergab eine abgespaltene Phenolmenge von 0,2330 g, entsprechend 1,808 Mol Phenol.

Die Ergebnisse unserer Arbeit sind sonach die folgenden:

1. Die sauren Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd (Novolake) entstehen durch Zusammentreten von 7 Mol Phenol mit 6 Mol Formaldehyd unter Austritt von 6 Mol Wasser.

2. In dem entstandenen Kondensationsprodukt sind die beiden endständigen Oxyphenylgruppen von den mittelständigen Oxyphenylgruppen dadurch unterschieden, daß sie schon durch die Einwirkung von Wasser in der Kälte und noch leichter durch neutrale Lösungsmittel bzw. Einwirkung von Alkalien in der Wärme abgespalten werden können.

3. Das Molekül des Novolaks dürfte kettenartig gebaut sein, was sich aus den analytischen Daten, der Ungleichwertigkeit der Oxyphenylreste und der leichten Spaltbarkeit auch der mittelständigen Gruppen durch längeres Kochen mit neutralen Lösungsmitteln ergibt.

4. Der harzige Charakter des Produktes scheint infolgedessen nicht eine Folge der besonderen Molekulargröße zu sein, sondern ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer Anzahl isomerer Produkte zurückzuführen.

[A. 130.]

¹²⁾ Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“ I. Bd., S. 840 [1921].

¹³⁾ Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“, III. Bd., S. 32 [1923]; II. Bd., S. 792 [1924].

Über die Einwirkung von Brom auf Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren.

Von Prof. Dr. GUSTAV HELLER, Leipzig.

Nach Versuchen von Herbert Arnold und Johannes Schmidt. Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 14. September 1930.)

Wie früher mitgeteilt wurde¹⁾, bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf α -Naphtholsulfosäuren meist zunächst 2,4-Dibromiderivate, die bei weiterer Einwirkung in 1,4-Naphthochinon- bzw. -chihydronsulfosäuren übergehen und schließlich 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinone und deren Sulfosäuren ergeben.

Bei den β -Naphtholsulfosäuren wurde dagegen wohl Substitution durch ein oder zwei Bromatome beobachtet, wobei auch eine Sulfogruppe von mehreren durch Halogen ersetzt wurde, dagegen konnte eine Chinonbildung in keinem Falle nachgewiesen werden.

Es erschien von Interesse, zu erfahren, wie Brom auf Naphthylaminsulfosäuren einwirken würde. In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen zeigte sich, daß das Halogen auch hier wohl als Substituent in den Kern tritt, dabei zuweilen auch eine Sulfogruppe verdrängt, daß aber eine oxydierende Wirkung auf die Aminogruppe niemals nachgewiesen werden konnte.

Größere Mannigfaltigkeit der Reaktionen ergab sich bei den Aminonaphtholsulfosäuren. Die vom α -Naphthol

sich ableitenden wurden bei energischer Bromierung in 1,4-Naphthochinonderivate übergeführt, in einigen Fällen ließen sich als Zwischenprodukte einfache Bromsubstitutionsverbindungen isolieren.

Von den β -Amino- α -naphtholsulfosäuren wurde aus der Säure 2 R (2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure), γ (2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure) und J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) dasselbe Tetrabrom-2-amino-5,8-naphthochinon erhalten. Damit ist für drei der Halogenatome die Stellung 3, 6, 7 bewiesen, für das vierte ist offenbar 1 anzunehmen. Ein Chihydron liegt nicht vor, wie diesbezügliche Versuche zeigten. Bei der Reduktion des Chinons wurde eine farblose Substanz erhalten, welche ein Bromatom weniger enthielt. Durch Acetylierung ließen sich eine oder zwei Acetyle in die Aminogruppe des Chinons einführen, ferner konnte ein Halogen durch den Anilinrest ausgetauscht werden.

Aus der J-Säure ließ sich als Zwischenprodukt eine Dibromaminonaphtholsulfosäure isolieren, welche das Halogen vielleicht in 1- und 3-Stellung enthält.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 171 [1928].

Von den 1-Amino-8-naphtholsulfosäuren lieferten die 4-sulfosäure und die 2,4-disulfosäure dasselbe Tribromaminonaphthochinon. Außer in 2 und 4 ist das Bromatom wohl in 7-Stellung anzunehmen, da auch die Sulfogruppe in 6 schwer verdrängt wird.

1-Amino-8-naphthol-5-sulfosäure und -4,6-disulfosäure (K-Säure) geben dasselbe Tetrabromaminonaphthochinon, für welches die Stellung der Halogene in 2, 4, 6, 7 wahrscheinlich ist.

Beim Bromieren der Aminonaphthol-4,6-disulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure kam es zur Bildung einer wasserlöslichen Tribromnaphthochinonsulfosäure; es ist also bemerkenswerterweise in diesem einzigen Falle die Aminogruppe durch Halogen verdrängt worden. Von den beiden wahrscheinlichen Formeln 1,2,4- und 1,3,4-Tribrom-5,8-naphthochinon-6-sulfosäure ist wohl erstere anzunehmen.

Ferner wurde aus der K-Säure eine farblose Verbindung von der Konstitution einer 2,4,7- oder 2,4,5-Tribrom-1-amino-8-naphthol-6-sulfosäure erhalten.

Aus der H-Säure (1-Amino-3-naphthol-3,6-disulfosäure) konnte eine intensiv violette wasserlösliche Substanz von Chinchoncharakter gewonnen werden; bezüglich der Stellung des Halogens sind mehrere Möglichkeiten vorhanden, zwischen denen nicht mit Sicherheit entschieden werden kann. Das dazugehörige, nicht näher untersuchte Chinon ist gelb, während die erhaltenen wasserunlöslichen Chinone, welche keine Chinchonine sind, violette Färbung besitzen. Diese Tatsache ist nicht erklärt.

Bei den 1-Amino-2-naphtholen tritt, wie bekannt, durch Brom Bildung von 1,2-Naphthochinonen ein; aus der -4-sulfosäure würde außer der von Böninger²⁾ erhaltenen 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure bei der Einwirkung von Halogen in der Wärme 3,4-Dibrom-1,2-naphthochinon erhalten, schließlich entstand beim Kochen mit Bromeisessig in wenig glatter Reaktion 2,3-Bromoxy-1,4-naphthochinon.

Bei der 1-Amino-2-naphthol-4,6-disulfosäure wurde in der Kälte 1,2-Naphthochinon-4,6-disulfosäure erhalten, in der Hitze dagegen eine Bromnaphthochinonsulfosäure, die wegen der leichten Ersetzbarkeit der Sulfogruppe als 4-Bromderivat anzusprechen ist.

Experimenteller Teil.

Bromierung der Naphthionsäure (1-Naphthylamin-4-sulfosäure) 2,4-Dibrom-1-naphthylamin (Arnold).

Die Naphthionsäure wurde durch Umkristallisieren des Natriumsalzes gereinigt und dann mit verdünnter Mineralsäure die schwer lösliche Naphthylaminsulfosäure abgeschieden.

2,25 g Naphthionsäure wurden in 5 cm³ Eisessig suspendiert und 3,2 g (2 Mol) Brom zugegeben. Die Umsetzung trat unter Erwärmen ein, und zur Beendigung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Säure ging allmählich in Lösung, während neue Kristalle sich abzuscheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde filtriert und von unveränderter Substanz durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge getrennt. Die Verbindung enthält keinen Schwefel mehr, kristallisiert aus Alkohol und erwies sich als identisch mit dem von Franzen und Asland²⁾ aus Benzyliden-*a*-Naphthylamin gewonnenen 2,4-Dibrom-1-naphthylamin. Ein Überschuss von Brom lieferte kein anderes Produkt.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 23 [1894].

³⁾ Journ. prakt. Chem. 95, 161, 165.

0,1203 g Sbst.: 5,05 cm³ N (24°, 757 mm). — 0,0906 g Sbst.: 0,1126 g AgBr.

C10H7NBr2. Ber.: N 4,65; Br 53,09.
Gef.: N 4,80; Br 52,88.

Bromierung der 1,5-Naphthylaminsulfosäure. Brom-1-naphthylamin-5-sulfosäure.

1,1 g Substanz, welche aus Schäfferscher Säure durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhalten worden war, wurden in Eisessig suspendiert und nach Zugabe von 0,8 g Brom mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Die abfiltrierte Substanz gab, aus Wasser umkristallisiert, fast farblose Nadeln von Brom-1-naphthylamin-5-sulfosäure, ihr Natriumzusatz war in Wasser leicht löslich. Die Säure kuppelte weder mit diazotiertem Anilin, in alkalischer und essigsaurer Lösung, noch gelang es, sie unter den gewöhnlichen Bedingungen zu diazotieren.

0,1076 g Sbst.: 4,35 cm³ N (21°, 747 mm). — 0,0984 g Sbst.: 0,0604 g AgBr.

C10H8O3NSBr. Ber.: N 4,64; Br 26,49.
Gef.: N 4,74; Br 26,12.

2,4-Dibrom-1,5-Naphthylaminsulfosäure.

5 g Naphthylaminsulfosäure in der 30fachen Menge Wasser suspendiert, gingen mit Brom im Überschuss langsam in Lösung; die Umsetzung wurde auf dem Wasserbad vollendet. Die filtrierte Lösung schied erst nach dem Eindampfen auf ein Drittel und längerem Stehen Kristalle aus, die aus Wasser umgelöst, gelbe Nadeln bildeten. Die aus der Mutterlauge mit Chlorkalium als Kaliumsalz abgeschiedene Verbindung kristallisierte aus heißem Wasser in gelblich grünen Blättern und erwies sich als das Salz der gleichen Dibromnaphthylaminsulfosäure.

0,1232 g Sbst.: 4,0 cm³ N (21°, 765 mm). — 0,0835 g Sbst.: 0,0822 g AgBr.

C10H7O3NSBr2. Ber.: N 3,67; Br 41,99.
Gef.: N 3,62; Br 41,88.

Brom anilino-1,5-naphthylaminsulfosäure.

Eine Probe der Dibromnaphthylaminsulfosäure wurde mit Wasser und Anilin auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Nach dem Erkalten schieden sich rote Nadeln ab, die sich aus Alkohol, Eisessig und Wasser umkristallisieren ließen.

0,0634 g Sbst.: 3,85 cm³ N (18°, 764 mm). — 0,1652 g Sbst.: 0,0788 g AgBr.

C16H13O3N2SBr. Ber.: N 7,12; Br 20,34.
Gef.: N 7,08; Br 20,32.

Bromierung der 1-Naphthylamin-8-sulfosäure, 2,4-Dibrom-1-naphthylamin-8-sulfosäure.

Die technische Säure wurde durch Kristallisation des Natriumsalzes gereinigt, aus dessen wässriger Lösung sich die freie Sulfosäure beim Ansäuern abschied.

Die Bromierung der in 50 Teilen Wasser verteilten Säure mit überschüssigem Halogen verlief in analoger Weise. Nach der durch Erhitzen vollendeten Umsetzung schieden sich erst beim Eindampfen auf die Hälfte Kristalle ab. Auch hier ließ sich aus der Mutterlauge nur das Salz der gleichen Säure mit Chlorkalium fällen. Die freie Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Wasser braune Blättchen und ließ sich nicht diazotieren oder mit diazotiertem Anilin kuppln.

0,1718 g Sbst.: 5,65 cm³ N (23°, 753 mm). — 0,0724 g Sbst.: 0,0712 g AgBr.
 $C_{10}H_7O_3NSBr_2$. Ber.: N 3,67; Br 41,99.
 Gef.: N 3,56; Br 41,85.

Die Substanz setzt sich in gleicher Weise, wie oben beschrieben, mit Anilin durch 1½stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade um. Aus Wasser oder Eisessig rote Nadeln.

0,1082 g Sbst.: 0,0521 g AgBr.
 $C_{16}H_{13}O_3N_2SBr$. Ber.: Br 20,34.
 Gef.: Br 20,49.

1 - Brom - 2 - naphthylamin - 6 - sulfosaures Natrium.

3 g 2-Naphthylamin-6-sulfosäure mit wenig Eisessig angerührt, gingen bei Zusatz von 4,8 g Brom allmählich in Lösung; beim halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich das Reaktionsprodukt schon ab; es wurde durch Kristallisation des Natriumsalzes aus wenig Wasser in glänzenden farblosen Tafeln rein erhalten. Die Verbindung ließ sich diazotieren und kuppelte mit alkalischer β -Naphthollösung unter Bildung eines rotbraunen Farbstoffes, ließ sich aber selbst nicht mit diazotiertem Anilin zusammenlegen, woraus sich ihre Konstitution ergibt.

0,1456 g Sbst.: 5,3 cm³ N (20°, 747 mm). — 0,0586 g Sbst.: 0,0334 g AgBr.
 $C_{10}H_7O_3SNBrNa$. Ber.: N 4,32; Br 24,68.
 Gef.: N 4,17; Br 24,26.

Überschüssiges Brom führte die Reaktion nicht weiter, auch ließ sich eine Umsetzung mit Anilin unter den beschriebenen Bedingungen nicht erzielen.

1 - Brom - 2 - naphthylamin - 5 - sulfosäure.

Die Substanz bildet sich leicht aus 10 g 2-Naphthylamin-5-sulfosäure beim Rühren mit 30 g Eisessig und 15,5 g Brom und halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert die Verbindung in blaß-violetten Prismen. Das Natriumsalz ist leicht löslich und scheidet sich mit überschüssiger Lauge in farblosen Nadeln ab. Das durch Umsetzung mit Chlorzink erhaltenen Zinksalz kristallisiert aus Wasser in braunen, glänzenden Nadeln.

0,1188 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 4,85 cm³ N (22°, 759 mm). — 0,1135 g Sbst.: 0,0710 g AgBr.
 $C_{10}H_9O_3NSBr$. Ber.: N 4,64; Br 26,49.
 Gef.: N 4,69; Br 26,61.

Die Verbindung lässt sich diazotieren und gibt mit alkalischer β -Naphthollösung einen kirscharten Azofarbstoff. Durch Erhitzen mit Anilin und Alkohol erhält man nur das schwach gefärbte Anilinsalz.

1 - Brom - 2 - naphthylamin - 7 - sulfosäure.

10 g 2-naphthylamin-7-sulfosaures Natrium wurden in Eisessig nach Zugabe von 15 g Brom (2 Mol) eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei größtenteils Lösung erfolgte. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit schied sich das Bromderivat beim Erkalten ab; schwach violette Nadeln aus heißem Wasser. Die diazotierte Substanz gab mit alkalischer β -Naphthollösung einen roten Niederschlag.

0,1648 g Sbst.: 6,75 cm³ N (19°, 751 mm). — 0,1318 g Sbst.: 0,0826 g AgBr.
 $C_{10}H_8O_3NSBr$. Ber.: N 4,64; Br 26,49.
 Gef.: N 4,84; Br 26,67.

Bromierung der 2,8 - Naphthylamin - sulfosäure.

Die Bromierung verlief unter verschiedenen Bedingungen unregelmäßig, und das erhaltene Produkt ließ sich nicht kristallisieren, wurde daher auch nicht analysiert. Die Un-

löslichkeit in Alkali sprach dafür, daß die Sulfogruppe durch Halogen ersetzt wurde. Andererseits kann Halogen nicht in Stellung 1 eingetreten sein, da die Substanz anscheinend mit diazotiertem Anilin kuppelte.

Auch die Bromierung der 2-Naphthylamin-1-sulfosäure verlief unregelmäßig und gab eine voluminöse Abscheidung, die aber nicht kristallisierte. Das Produkt war alkalilöslich, nicht diazotierbar und kuppelte auch nicht.

Bromierung der 2 - Naphthylamin - 3,6 - disulfosäure.

Zu 10 g 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, welche durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt war, wurde Brom im Überschuss gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat Lösung ein, und bei weiterem Erhitzen schied sich das Bromderivat aus und wurde nach dem Erkalten filtriert. Schwach violette Nadeln aus heißem Wasser. Die Analyse zeigte, daß eine Sulfogruppe verdrängt und außerdem ein Halogen eingetreten war, und zwar in 1, da die Substanz mit diazotiertem Anilin nicht kuppelte, auch selbst nicht diazotierbar war.

0,2626 g Sbst.: 8,23 cm³ N (18°, 749 mm). — 0,0970 g Sbst.: 0,0960 g AgBr.

$C_{10}H_7O_3NSBr_2$. Ber.: N 3,67; Br 41,99.
 Gef.: N 3,62; Br 42,12.

Brom - 2 - naphthylamin - 6,8 - disulfosäures Natrium.

2 g Natriumsalz der 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure, welches aus Wasser kristallisiert war, wurde in 10 cm³ Wasser gelöst und 1,2 g Brom in Eisessig zugegeben. Es schied sich zunächst freie Säure ab, die aber alsbald wieder in Lösung ging, worauf nach einiger Zeit von neuem Kristallisation erfolgte. Die Verbindung, ein Natriumsalz, kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln.

0,1016 g Sbst.: 0,1176 g Na₂SO₄. — 0,1284 g Sbst.: 0,0576 g AgBr.

$C_{10}H_6O_6NS_2BrNa$. Ber.: Na 5,7; Br 19,8.
 Gef.: Na 5,6; Br 19,09.

Dibrom - 2 - naphthylaminsulfosäures Natrium.

Der gleiche Versuch mit der doppelten Menge Brom ausgeführt, lieferte eine Kristallisation, welche sich ebenfalls aus Wasser in langen, farblosen Nadeln ausschied. Es war noch ein zweites Bromatom unter Verdrängung einer Sulfogruppe eingetreten.

0,1185 g Sbst.: 3,85 cm³ N (24°, 754 mm). — 0,0809 g Sbst.: 0,752 g AgBr.

$C_{10}H_6O_3NSBr_2Na$. Ber.: N 3,48; Br 39,65.
 Gef.: N 3,61; Br 39,58.

Bromierung der 2 - Amino - 8 - naphthol - 3,6 - disulfosäure, 1,3,6,7 - Tetrabrom - 2 - amino - 5,8 - naphthochinon.

Das technische saure Natriumsalz 2R wurde in heißem Wasser gelöst, die freie Verbindung mit konzentrierter Salzsäure gefällt und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Die Säure wurde mit überschüssiger (20 Mol) Brom-eisessiglösung (1 g in 1 cm³) auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der farblosen Substanz erhitzt, wobei ein geringer Zusatz von Wasser förderlich zu sein scheint. Nach dem Erkalten schied sich ein Kristallbrei von violettschwarzen Nadeln ab, welche nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 241° zeigte. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich, die gelbe Pyridinlösung wird in ein paar Mi-

nuten braun. Die Verbindung löst sich nicht in Mineral-säuren.

6,78 mg Sbst.: 6,110 mg CO₂, 0,510 mg H₂O. — 6,479 mg Sbst.: 0,176 cm³ N (21°, 759 mm). — 7,146 mg Sbst.: 0,191 cm³ N (759 mm, 21°). — 0,0649 g Sbst.: 0,0996 g AgBr. — 0,1484 g Sbst.: 0,2281 g AgBr.

0,0158 g in 0,1308 g Campher zeigten eine Depression von 10,5°.

C₁₀H₈O₂NBr₄. Ber.: C 24,55; H 0,58; N 2,87; Br 65,41. Gef.: C 24,56; H 0,84; N 3,15, 3,10; Br 65,31, 65,38. Mol.-Gew.: Ber.: 489; Gef.: 460.

1,3,6,7-Tetrabrom-2-diacetamino-5,8-naphthochinon.

0,5 g des Chinons wurden mit der 10—15fachen Menge Essigsäureanhydrid und 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten auf 50° erwärmt, bis Lösung mit gelber Farbe erfolgt war. Nach einigem Stehen wurde die Substanz durch Wasserzusatz isoliert und aus Alkohol umkristallisiert. Rotbraune Prismen vom Schmp. 160—161°, 0,22 g. Durch Kochen der Eisessiglösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure werden die Acetylgruppen abgespalten, mit Salzsäure dagegen wird das Chinon nicht mehr rein zurück erhalten.

8,051 mg Sbst.: 0,190 cm³ N (19°, 750 mm). 0,0066 g, 0,0153 g in 0,090, 0,1557 g Campher geben Depressionen von 5,35, 7,1°.

C₁₄H₇O₄NBr₄. Ber.: N 2,45. Gef.: N 2,72.

Mol.-Gew. Ber.: 573. Gef.: 548, 554.

Die Monoacetylverbindung wird entweder durch Kochen der heißen Eisessiglösung mit wenig Halogenwasserstoff erhalten, wobei sich hellgelbe Nadeln abscheiden, oder durch vorsichtige Einwirkung von wenig Schwefelsäure auf die Lösung des Chinons in Essigsäureanhydrid bis gerade Farbenumschlag von Rotbraun nach Braungelb erfolgt, worauf man mit Wasser abscheidet. Die aus Eisessig kristallisierte Substanz schmolz gegen 255° unter Zersetzung. Durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoff entsteht Tetrabrom-amino-naphthochinon.

5,611 mg Sbst.: 0,142 cm³ N (20°, 754 mm). — 0,0026 g in 0,0433 Campher geben eine Depression von 4,7°.

C₁₂H₅O₃NBr₄. Ber.: N 2,64. Gef.: N 2,93.

Mol.-Gew. Ber.: 531. Gef.: 509.

Tribrom-2-amino-anilino-5,8-naphthochinon.

Das Chinon setzt sich bei einstündigem Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade um, ohne daß eine Farbenveränderung erfolgt. Die nach Zusatz von verdünnter Salzsäure beim Stehen ausgeschiedene Verbindung wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester in blaßroten Tafeln mit violettem Schimmer erhalten. Die Substanz schmilzt bei 215—216° nach vorherigem Sintern.

3,065 mg Sbst.: 0,153 cm³ N (21°, 757 mm).

C₁₆H₉O₂N₂Br₃. Ber.: N 5,59. Gef.: N 5,77.

Tribrom-2-amino-5,8-dioxynaphthalin.

Zur Reduktion wurde mit einer Mischung von Eisessig und konzentrierter Zinnchlorürlösung einige Zeit zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Die farblose Substanz wurde mit Salzsäure und Wasser gewaschen und schmilzt bis 300° nicht. Der Analyse zufolge ist ein Bromatom ausgetreten.

5,601 mg Sbst.: 0,181 cm³ N (20°, 745 mm). — 0,0526 g Sbst.: 0,0718 g AgBr.

C₁₀H₈O₂NBr₃. Ber.: Br 58,22; N 3,40. Gef.: Br 58,09; N 3,69.

Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit 10%igem Wasserstoffsuperoxyd wurden schwarze Nadeln erhalten, die bis 300° nicht schmolzen.

Bromierung der J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure).

Das saure Natriumsalz wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser in reinem Zustand erhalten.

(Für C₁₀H₈O₄NSNa. Ber.: Na 5,36. Gef.: Na 5,56).

Die Bromierung führte unter gleichen Bedingungen, wie vorher, zum selben Endprodukt, aber viel schwieriger, doch gelang es leicht, nicht völlig bromierte Substanz mit verdünntem Ammoniak zu entfernen. Nach wiederholtem Umkristallisieren war dann Identität mit Tetrabromaminonaphthochinon vorhanden.

Dibrom-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure.

3 g J-Säure wurden in 9 cm³ Eisessig suspendiert und allmählich mit 9 cm³ Bromeisessig (0,5 g in 1 cm³) = 2 Mol Brom, versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; am anderen Tage wurde der entstandene Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol, dem einige Tropfen verdünnten Ammoniaks zugesetzt waren, ließ sich die Substanz durch fraktioniertes Fällen mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze in einheitlichen grauweißen Nadeln erhalten.

5,549 mg Sbst.: 0,183 cm³ N (24°, 761 mm). — 0,0999 g Sbst.: 0,0944 g AgBr. — 0,0999 g Sbst.: 0,0575 g BaSO₄.

C₁₀H₇O₄NSBr₂. Ber.: N 3,53; Br 40,27; S 8,08. Gef.: N 3,80; Br 40,21; S 7,91.

Zu derselben Substanz führte die Bromierung in Wasser.

Bromierung der γ -Säure (2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure).

Ein technisches Präparat der freien Säure wurde durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in farblosen Nadeln erhalten.

(C₁₀H₈O₄NS. N Ber.: 5,86; Gef.: 5,89).

Die Überführung in 1,3,6,7-Tetrabrom-2-amino-5,8-naphthochinon wurde in folgender Art erreicht.

1 g γ -Säure wurde in 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, in der Kälte ein Sechstel des Volumens Wasser vorsichtig zugegeben und in kleinen Portionen 45 cm³ Bromeisessiglösung (1 in 1). Die Mischung wurde eine Stunde bei 35° gehalten, dann in 90 cm³ 30%iger Essigsäure gegossen und das überschüssige Brom vorsichtig abgedampft. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Chinon abfiltriert, mit Eisessig und verdünntem Ammoniak gewaschen und aus

Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert. Die Substanz war dann rein.

Bei der Bromierung der γ -Säure in Eisessig mit $4\frac{1}{2}$ Mol Brom wurde ein farbloses Zwischenprodukt erhalten, welches aber der Analyse zufolge ein Gemisch von Mono- und Dibromsubstitutionsprodukt war.

Bromierung der 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure (Säure S).

Die Säure wurde durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, gereinigt.

2,4,7-Tribrom-1-amino-5,8-naphthochinon.

Eine glatte Bromierung gelang nur in sehr verdünnter Lösung.

0,5 g Säure wurden in 300 cm^3 60%iger Essigsäure eingetragen, mit 3 cm^3 Bromeisessig (1 in 1) versetzt und zum schwachen Sieden erhitzt. Nachdem das nicht aufgenommene Brom verdampft war, schlug die Farbe allmählich von Braun nach Violett um und der entstandene braune Niederschlag ging größtenteils in Lösung. Es wurde noch 10–15 min weiter gekocht, bis die Reinheit des violetten Farbtones nicht mehr zunahm, und heiß filtriert. Die erhaltene Substanz (0,6 g) kristallisierte aus Eisessig in rubinroten Blättchen, welche bei vorherigem Sintern gegen 235° schmolzen.

Dieselbe Substanz resultierte nicht ganz so rein beim Halogenieren in der 2000fachen Menge Wasser von 80° . Beim Bromieren in konzentrierter Schwefelsäure, wie vorhin, war die Ausbeute nur sehr gering. Die Verbindung löst sich im allgemeinen ziemlich leicht mit violettröter Farbe, mit Ausnahme von Alkohol.

4,299 mg Sbst.: $0,138 \text{ cm}^3$ N (22° , 758 mm). — 0,1016 g Sbst.: 0,1398 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}_3$. Ber.: N 3,42; Br 58,51.
Gef.: N 3,70; Br 58,56.

0,017 g, 0,0050 g in 0,1951, 0,1090 g Campher gaben Depressionen von 8,3, 4,5°.

Mol.-Gew. Ber.: 410.
Gef.: 420, 432.

Die Reduktion gelang am besten durch Stehenlassen des gepulverten Chinons mit einem aus gleichen Teilen Eisessig und Zinnchlorürlösung bestehenden Gemisch, wobei farblose Tafeln entstanden, die aber sehr empfindlich waren und beim Umkristallisieren sich wieder oxydierten.

Umsetzungsversuche des Chinons mit Anilin und mit Essigsäureanhydrid ergaben keine befriedigenden Resultate.

Bromierung der Säure SS (1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure).

Das saure Natriumsalz wurde durch Lösen in heißer 15%iger Salzsäure und Zugabe von rauchender Säure gereinigt.

Die Bromierung ließ sich wie bei der Säure S in Essigsäure durchführen und ergab dasselbe Tribromaminonaphthochinon. In anderer Art wurden nur geringe Mengen des Jodproduktes erhalten.

Bromierung der K-Säure (1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure).

Das saure Natriumsalz wurde durch Lösen in heißem Wasser und Zugabe von etwas Chlornatriumlösung und Salzsäure zum Filtrat gereinigt.

1-Amino-2,4(x)-tribrom-8-naphthol-6-sulfosäure.

Zu $0,5 \text{ g}$ des Salzes in 50 cm^3 Eisessig wurden 10 cm^3 Bromwasserstoffsäure und 1 g Brom zugegeben und zum Sieden erhitzt. Ohne daß völlige Lösung eintrat, kam es zur Bildung von farblosen, lanzettförmigen Nadeln. Die Substanz ist sehr empfindlich und ließ sich nur in kleinen Mengen so reinigen, daß man in Alkohol eintrug, die Verbindung durch Zugabe einiger Tropfen Ammoniak in Lösung brachte und durch sofortige Zugabe von Salzsäure wieder fällte. Das Rohprodukt wurde analysiert.

6,341 mg Sbst.: $0,160 \text{ cm}^3$ N (20° , 751 mm). — 0,0980 g Sbst.: 0,1155 g AgBr. — 0,1269 g Sbst.: $0,0596 \text{ BaSO}_4$.
 $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{NSBr}_3$. Ber.: N 2,94; S 6,74; Br 50,38.
Gef.: N 2,91; S 6,45; Br 50,15.

1,2,4-Tribrom-5,8-naphthochinon-6-sulfosäures Kalium.

1 g Natriumsalz der K-Säure wurde in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 5 cm^3 Bromeisessig (1 in 1) zugegeben und auf 100° so lange erwärmt, bis der Überschuß des Halogens abgedampft war. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, wobei eine rein blauviolette Lösung entstand, die sich aber nicht stabilisieren ließ und nach Gelbbräun umschlug. Es wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt, mit Chlorkaliumlösung versetzt und heiß filtriert. Die im Filtrat abgeschiedenen homogenen gelbbräunen Nadeln (0,75 g) ließen sich aus Wasser umkristallisieren. Die Substanz wird von schwefliger Säure nicht völlig entfärbt, leicht aber von Zinnchlorür, konzentrierte Salpetersäure stellt die Färbung wieder her.

Die Verbindung enthält $2\frac{1}{2}$ Mol Wasser. Bei 150° getrocknet, ist sie rotbraun und enthält noch 1 Mol Wasser, sie ist stickstofffrei.

0,184 g verloren bei 150° 0,0090 g Wasser.

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_5\text{Br}_3\text{SK} + 2,5 \text{ H}_2\text{O}$. Ber.: $1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ 4,84.
Gef.: 4,64.

0,0727 g Sbst.: 0,0771 g AgBr. — 0,0881 g Sbst.: $0,0372 \text{ BaSO}_4$. — 0,448 mg Sbst.: $0,392 \text{ mg K}_2\text{SO}_4$.
 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_5\text{Br}_3\text{SK} + \text{H}_2\text{O}$. Ber.: Br 45,16; S 6,04; K 7,36.
Gef.: Br 45,13; S 5,80; K 7,20.

2,4,6,7-Tetrabrom-1-amino-5,8-naphthochinon.

Die Verbindung wurde bei zahlreichen Versuchen nur einmal erhalten⁴⁾.

Eine Probe Natriumsalz der K-Säure wurde in einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure gelöst und so viel Bromeisig im Überschuß zugegeben, daß der zuerst gebildete Niederschlag wieder in Lösung ging, dann auf 40° erwärmt und stehengelassen. Am anderen Tage wurde der anscheinend bromhydrathaltige Niederschlag auf einem Glasfritter filtriert und mit Wasser erwärmt, wobei eine geringe Menge Kristalle zurückblieb, welche aus Eisessig in schwarzvioletten Prismen kristallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 255° nach vorherigem schwachen Sintern. Die Substanz löste sich schwer in Alkohol, leichter in Aceton, Essigester mit rotvioletter Farbe.

5,994 mg Sbst.: $0,160 \text{ cm}^3$ N (21° , 745 mm). — 0,0165 g Sbst.: 0,0254 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}_4$. Ber.: N 2,87; Br 65,41.
Gef.: N 3,04; Br 65,51.

⁴⁾ Die Mißerfolge dürften wohl zum Teil auf die erst später festgestellte Tatsache zurückzuführen sein, daß die Substanz leicht Brom verliert und nur bei Gegenwart von etwas freiem Brom gut umkristallisiert werden kann.

Bromierung von 1-Amino-8-naphthol-5-sulfosäure.

Die Säure wurde zur Reinigung in kaltem Kalkwasser gelöst und mit Säure gefällt. Bei der Einwirkung von Brom wurde zunächst nur unkristallisiertes Produkt erhalten, das Endprodukt der Halogenierung entstand unter Einhaltung folgender Bedingungen.

0,5 g Substanz wurde in 15 cm³ Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung 2 g Brom in 2 cm³ Eisessig zugegeben, wobei lebhafte Einwirkung erfolgte; durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde überschüssiges Halogen allmählich verdampft und das braunschwarze Reaktionsgemisch in eine Lösung von 2 g Brom in 10 cm³ Eisessig eingegossen und wieder auf 100° erhitzt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurden 8 cm³ Wasser bis zur beginnenden Abscheidung zugefügt. Der beim Stehen ausgeschiedene Kristallbrei wurde mit 50 cm³ Eisessig, dem 2 g Brom zugegeben waren, ausgezogen, worauf sich im Filtrat schwarzviolette Nadeln abschieden, 0,2 g, welche mit 2,4,6,7-Tetrabrom-1-amino-5,8-naphthochinon identisch waren.

6,432 mg Sbst.: 0,166 cm³ N (20°, 751 mm). — 7,706 mg Sbst.: 0,205 cm³ N (22°, 751 mm). — 0,0851 g Sbst.: 0,1306 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2NBr_4$. Ber.: N 2,87; Br 65,41.
Gef.: 2,97, 3,04; Br 65,31.

Wurde die Verbindung in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Kühlung konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise bis zum Farbenumschlag zugesetzt, so ließ sich durch Eingießen in Wasser ein Acetylderivat isolieren, welches aus Alkohol in braunen Nadeln vom Schmp. 184° kristallisierte.

Bromierung der Säure H (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure).

Das Dinatriumsalz der Säure wurde aus heißem Wasser umkristallisiert.

2,4(?)-Dibrom-1-amino-5,8-naphthochinhydrone-3,6-disulfosäures Kalium.

Zu 5 g Natriumsalz, in 25 cm³ Chlorkaliumlösung suspendiert, wurden allmählich 3,5 cm³ Brom zugetropft, wobei Erwärmung erfolgte. Nach einer Stunde war die Masse zu einem Brei schwarzvioletter Nadeln erstarrt, die aus 45 cm³ 10%iger Essigsäure umkristallisiert wurden. Lanzettförmige, tiefviolette Nadeln. 2,1 g.

0,2661 g verloren im Vakuum 0,0163 g Wasser.

9,306 mg Sbst.: 0,203 cm³ N (20°, 753 mm). — 8,324 mg Sbst.: 0,186 cm³ N (18°, 752 mm). — 0,0971 g Sbst.: 0,0639 g AgBr. — 5,798 mg Sbst.: 1,814 mg K_2SO_4 . — 0,1046 g Sbst.: 0,0879 $BaSO_4$.

$C_{20}H_8O_16N_2Br_4S_4K_4 + 4H_2O$. Ber.: H_2O 5,96.
Gef.: H_2O 6,13.

$C_{20}H_8O_16N_2Br_4S_4K_4$. Ber.: N 2,47; Br 28,13; S 11,29; K 13,76.
Gef.: N 2,52, 2,59; Br 28,00; S 11,54; K 14,04.

Auf Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat zur wässrigen Lösung schlug die Farbe nach Gelbbräun um, doch war keine Abscheidung zu erzielen. Wurde dagegen das Kaliumsalz des Chinhydrone in wenig Salpetersäure (1,4) gelöst und gerade so viel HNO_3 (1,5) zugetropft, bis die Lösung braungelb war, so konnten mit Eisessig gelbe Nadelchen gefällt werden, die sich aus wenig Wasser umkristallisierten ließen. Ihre wässrige Lösung wurde auf Zusatz von Zinnchlorür über Violett hin entfärbt.

Die violette Lösung der Substanz hellte sich auf Zusatz von schwefliger Säure nur bis Gelb auf, mit Zinn-

chlorür fielen dagegen nach einiger Zeit farblose Nadeln aus, die zweimal aus mäßig verdünnter Salzsäure mit etwas Zinnchlorür umkristallisiert wurden und dann farblos waren. Die wässrige Lösung wurde mit salpetriger Säure erst violett, dann braungelb.

7,119 mg Sbst.: 0,170 cm³ N (23°, 750 mm).

$C_{10}H_8O_8NS_2Br_2$. Ber.: N 2,84.
Gef.: N 2,75.

Bromierung von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure.

Nach Böniger entsteht durch Einwirkung von Brom in der Kälte 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure.

3,4-Dibrom-1,2-naphthochinon.

Als eine Suspension von 0,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure in 3 cm³ Wasser und 1 cm³ Bromeisessig 10 min bei 100° gehalten wurde, schieden sich schon in der Hitze rote Blättchen von 3,4-Dibrom-1,2-naphthochinon aus (0,4 g), welche gleich den richtigen Schmelzpunkt 171° des 3,4-Dibrom-2-naphthochinons zeigten.

0,0692 g Sbst.: 0,0827 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2Br_2$. Ber.: Br 50,60.
Gef.: Br 50,86.

2,3-Bromoxy-1,4-naphthochinon.

1 g Aminonaphthol-4-sulfosäure wurde in 4 cm³ Wasser suspendiert und nach Zusatz von 5 cm³ Eisessig und 2 g Brom in einem offenen Rohr über freier Flamme erhitzt, bis sich der Farbenumschlag von Rot nach Braun einstellte. Dann wurde sofort stark gekühlt und das doppelte Volumen Wasser zugegeben. Beim Stehen erfolgte Kristallisation, die aber häufig ausblieb. In diesem Falle zieht man die dunkle Abscheidung mit heißem Wasser aus. Die jetzt erhaltenen Nadelchen bilden nach mehrmaligem Kristallisieren aus Alkohol lanzettförmige Kristalle vom Schmp. 196—198°, welche mit dem aus 1,4-Naphthochinon hergestellten Bromoxynaphthochinon keine Depression ergeben; auch ließ sich die Substanz in das von Baltzer⁵) beschriebene Anilinderivat überführen.

0,0918 g Sbst.: 0,0684 g AgBr.

$C_{10}H_8O_3Br$. Ber.: Br 31,59.
Gef.: Br 31,71.

1,2-Naphthochinon-4-brom-6-sulfosäures Kalium.

1 g 1-amino-2-naphthol-4,6-disulfosäures Salz wurden in 3 cm³ Wasser suspendiert, 1 cm³ Bromeisessig zugegeben und das Gemisch über freier Flamme erhitzt. Nach Verjagen des Broms erfolgte ein Farbenumschlag von Gelbrot nach Dunkelbraun. Es wurde gekühlt und filtriert, worauf sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Chlorkalium das Kaliumsalz der 1,2-Naphthochinon-4-brom-6-sulfosäure abschied. Durch Kristallisation aus wenig Wasser wurde es rein in goldschimmernden Blättchen erhalten.

0,510 g Sbst. verloren 0,023 g Wasser bei 115°. — 0,0758 g Sbst.: 0,0396 g AgBr. — 0,0928 g Sbst.: 0,0590 $BaSO_4$. — 2,97 mg Sbst.: 0,715 mg K_2SO_4 . — 3,18 mg Sbst.: 0,757 mg K_2SO_4 .

$C_{10}H_8O_6BrSK + H_2O$. Ber.: H_2O 4,83.
Gef.: H_2O 4,51.

$C_{10}H_8O_6BrSK$. Ber.: Br 22,51; S 9,03; K 11,01.
Gef.: Br 22,23; S 8,73; K 10,80, 10,68.

⁵) Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 1902 [1881]. [A. 135.]