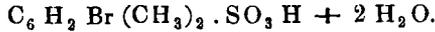


Die Mutterlauge wurde abgepresst und die Sulfonsäure wiederholt aus verdünnter Schwefelsäure umkristallisirt. Sie bildete dann farblose Blättchen, oder, aus verdünnterer Lösung abgeschieden, lange, flache Prismen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol, viel weniger in absolutem Alkohol. Verdünnte Schwefelsäure löst sie noch erheblich weniger, als die nicht bromirte α -Metaxyloisulfonsäure.

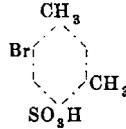
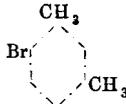
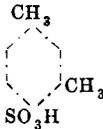
Die Analyse führte zu der Formel:



Von dieser Säure wurden sämtliche Derivate hergestellt, welche oben als aus der auf dem ersten Wege erhaltenen Monobromsulfonsäure entstanden beschrieben sind. Sie erwiesen sich mit diesen durchaus identisch.

Es entsteht also durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrommetaxylole (1, 3, 4) dieselbe Sulfonsäure, welche durch Bromirung der α -Metaxyloisulfonsäure (1, 3, 4) erhalten werden kann.

Damit ist für diese Monobromsulfonsäure des Metaxyloles die Constitution 1, 3, 4, 6 bewiesen.



264. Th. Diehl und V. Merz: Ueber das Dibromnaphtochinon und die Bromnaphthalinsäure.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laborat. Zürich.]

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Laurent durch Erhitzen des Chlornaphthalinbichlorürs mit Salpetersäure das Bichlornaphtochinon (sein Chloroxynaphtylchlorür) und aus diesem durch Kalilauge das Chloroxynaphtochinon, gewöhnlich Chlornaphthalinsäure geheissen, dargestellt.

Diese Säure diente eine Zeit lang als Farbstoff und wurde auch von E. und P. Depouilly¹⁾ nach einer aus dem Laurent'schen Verfahren hervorgegangenen Methode im Grossen gewonnen.

Graebe²⁾ zeigte, dass das Dichlornaphtochinon beim Erhitzen des Naphthalingelb mit Kaliumchlorat und mässig verdünnter Salzsäure sehr reichlich entsteht. Noch bessere Ergebnisse und zwar c. p. liefert, wie Wichelhaus und Darmstädter³⁾ gefunden haben, das α -Naphtol selbst.

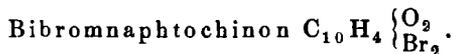
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 363.

²⁾ Ibid. 149, 13.

³⁾ Ibid. 152, 301.

Die dem Dichlornaphtochinon und Chloroxynaphtochinon entsprechenden Bromchinone sind noch unbekannt. Versuche um diese Substanzen waren nicht ohne Interesse — namentlich auch wegen der Aussicht auf ein eventuell weiterhin erhältliches und mit dem bekannten sogenannten Naphtazarin vermuthlich isomeres Dioxynaphtochinon.

Wir gehen zu unseren Versuchen über.



Diese Substanz lässt sich in ähnlicher Weise erhalten wie aus dem Phenol das Bromanil

Es wird α -Naphtol mit der doppelten Jodmenge sowie mit vielem Wasser gemischt und nun langsam das 7fache Gewicht an Brom zugesetzt. In der Kälte ist die Einwirkung nur gering, wesshalb am Rückflusskühler erhitzt wurde. Nach einigen Stunden war ungeachtet des noch vorhandenen freien Broms alle Reaction vorüber, und hatte sich eine dunkle, in der Hitze zähe harzige, kalt dagegen harte und spröde Masse gebildet. Dieselbe wurde mit vielem Weingeist oder auch Eisessig anhaltend ausgekocht, wobei der grössere Theil unter rothbrauner Farbe in Lösung ging; zurück blieb ein indifferentes rothbraunes Harz. Das heisse Filtrat secernirte beim Erkalten krystallinische orangefarbene bis bräunliche, körnige Bildungen seltener Flocken, während die erkaltete Mutterlauge nur noch wenig feste Substanz zurückhielt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden die körnigen Bildungen immer heller und schliesslich hellgelb mit einem schwachen Stich ins Röthliche. Denselben Farbenwechsel zeigten auch die auf einander folgenden Mutterlauen.

Wiedeanalyse ergab, war reines Dibromnaphtochinon $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$, erhalten worden.

Wir heben noch hervor, dass bei der Darstellung des Bibromnaphtochinons mit dem Brom nicht gespart werden darf; fehlte der Ueberschuss, so erhielt man schliesslich nach einer sonst gleichen Serie von Erscheinungen nicht die reine Bibromverbindung, sondern eine Mischung von einfach und zweifach gebromtem Chinon.

Das Bibromnaphtochinon schießt aus seinen heissen Lösungen in kleinen Körnern an, welche gehäuft oder krustenartig vereinigt sind und aus haarfeinen Nadelchen bestehen. In Wasser löst sich die Bibromverbindung blos spurweise und auch in Benzol, Aether, kaltem Weingeist oder Eisessig nur spärlich auf. Eine bei 13° gesättigte Lösung zeigte das Verhältniss: 1 Thl. feste Substanz auf 102 Thl. des 98 procentigen Alkohols. Siedender Weingeist ebenso Eisessig nehmen das Bibromchinon reichlich auf.

Vorsichtig erhitzt, sublimirte das Chinon doch nicht ohne merkliche Verkohlung in schönen gelben Nadelchen, welche so und auch nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist (wiederum gelbe Nadelchen

ohne irgend welchen Stich ins Röthliche) bei 15.15° schmolzen. Durch blosses Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt nie ganz so hoch zu bringen. Beobachtetes Maximum 149.5° .

Noch sei erwähnt, dass wir das Bibromnaphtochinon auch aus dem Dinitronaphtol haben darstellen können und zwar nach demselben Verfahren wie aus dem Naphtol selbst. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen gegen 50 pCt. von der theoretischen Menge.

Von warmer Natronlauge oder auch nur siedender Sodalösung wird das am besten gepulverte Bibromchinon unter schön rother Färbung gelöst, indem Bromoxynaphtochinon also:



entsteht.

Man filtrirt eventuell von einem kleinen Rückstande ab, setzt zum Filtrat überschüssige Salzsäure, wobei voluminöse, gelbe Flocken ausfallen, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und dabei in Schuppen oder Nadelchen erhalten wurden.

Wird übrigens Bibromnaphtochinon mit concentrirter weingeistiger Kalilauge erwärmt, so krystallisirt massenhaft ein schön rothes Salz heraus und dieses lieferte mit Salzsäure versetzt u. s. w. die eben vorhin erwähnten Schuppen.

Ihre Analyse bewies das Vorliegen einer Bromnaphtalinsäure, $C_{10}H_5BrO_3$.

Vortheilhaft kann ferner die Bromnaphtalinsäure auch aus der relativ leicht zugänglichen Naphtalinsäure erlangt werden. Man löst diese Säure in Eisessig, lässt ihr etwa $1\frac{1}{2}$ faches Gewicht an Brom zufließen und erbitzt nun, da in der Kälte nur schwache Einwirkung stattfindet, 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler, bez. so lange als noch Bromwasserstoff entweicht. Durch hinzugenommenes Jod wird die Reaktion beschleunigt, das Ergebniss aber nicht geändert. Beim Erkalten schiessen dunkle, gelbe, harte Schuppen an, welche abgewaschen, in Natronlauge gelöst, durch Salzsäure wieder niedergeschlagen und schliesslich wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt wurden. Sie waren nunmehr reine Bromnaphtalinsäure.

Ausbeute an reiner Säure circa 90 pCt. von der theor. Menge.

Die Bromnaphtalinsäure krystallisirt aus heisser weingeistiger Lösung in compacten, nahezu goldgelben Schuppen, aus heissem wässrigeren Weingeist in buschartig vereinigten Zweigen, die wiederum aus verzweigten Nadelchen bestehen; mitunter entstehen auch an die Krystallisationen des Salmiaks erinnernde Bildungen. Von Wasser wird die Bromnaphtalinsäure selbst in der Hitze blos spurweise gelöst; Lösung gelblich. Auch Benzol und Aether wirken nur wenig lösend.

Doch lieferte die ätherische mit etwas Ligroin versetzte Lösung beim freiwilligen Abdunsten gerade besonders schöne Krystalle, dicke, dunkle und lebhaft glänzende Schuppen, welche nesterweise bei einander sitzen. In heissem Weingeist löst sich die Bromnaphtalinsäure reichlich und zwar bei wachsender Menge mit successiv gelber, rothgelber bis rother Farbe auf. Die Säure schmilzt bei 196.5° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen nicht ohne bedeutende Verkohlung in schön goldgelben Spiessen. Schmelzpunkt wie oben.

Von den Hydraten sowie Carbonaten der Alkalimetalle und von Ammoniakflüssigkeit wird die gebromte Naphtalinsäure leicht mit blutrother Farbe aufgenommen; überschüssige Mineralsäuren scheiden sie in voluminösen gelben Flocken wieder ab.

Die Salze der Bromnaphtalinsäure sind durchweg schön gefärbt und der Mehrzahl nach wenig löslich.

Kaliumsalz, $C_{10}H_4BrO_3K + 4H_2O$, bildet aus kleinen dunkelrothen Nadeln bestehende Warzen. Ist sehr leicht löslich.

Dasselbe gilt von der ungefähr gleich aussehenden Ammoniumverbindung.

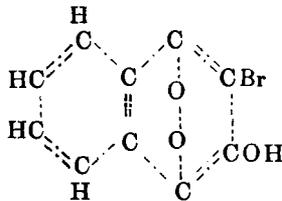
Bariumsalz $(C_{10}H_4BrO_3)_2Ba$. Anhydriisch. Wird beim Vermischen der kalten Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium orangefarben in krystallinischen Flocken abgeschieden, in der Hitze entsteht ein Haufwerk aus verfilzten, feinen, indessen doch deutlichen Nadeln. Die Bariumverbindung erfordert 1464 Thl. Wasser von 13° zur Lösung und wird auch von siedendem Wasser nur spärlich aufgenommen.

Silbersalz, $C_{10}H_4BrO_3Ag$. Kirschrother, in der Hitze körnigkrystallinischer, sonst fein flockiger Niederschlag.

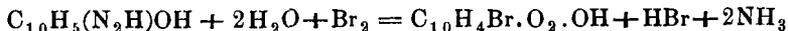
Thonerdesalze werden durch Lösen des Bromnaphtalinsäure-Kaliums orangefarben, Ferrisalze braunroth, Bleisalze ziegelroth, Mercuriverbindungen intensiv orangefarben, Cuprisalze roth gefällt.

Dampft man Bromnaphtalinsäure mit verdünnter Salpersäure auf dem Wasserbade ein, so entsteht viel Phtalsäure, welche sublimirt die charakteristischen Nadeln des Anhydrids (Schm. 128°) lieferte und weiterhin durch die Fluoresceïn-Reaction identificirt wurde.

Hiernach ist die Bromnaphtalinsäure analog constituirt wie die Chlornaphtalinsäure, enthält somit die negativen Gruppen in derselben Abtheilung des Naphtalinskeletts:



Versuche die Bromnaphthalinsäure direct aus Diamidonaphtol im Sinne der folgenden Gleichung:



zu erhalten, ergeben als Hauptprodukt in vielem siedenden Wasser lösliche nahezu farblose Schuppen (Schmelzpt. 175⁰), deren Analyse am ehesten zur Formel, C₁₀H₆Br₂O₃, stimmt. Ausserdem war noch eine stickstoffhaltige wie Anthraketon aussehende Substanz entstanden. Näheres hierüber später.

Die Bromirung der Naphtalinsäure in heissem Eisessig geht bei selbst überschüssigem und stark jodhaltigem Brom doch nicht hinaus über die Monobromsäure. Diese kann zwar unter solchen Verhältnissen fast isometrische Gestalten annehmen, indessen eine neue Substanz, wie zu vermuthen war, liegt doch nicht vor, und lieferte das übliche Reinigungsverfahren zuletzt ausschliesslich das schon bekannte Monobromprodukt.

Ist auch Bromaluminium zugegen, so wird die Bromnaphthalinsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von noch intacter Säure gespalten, wobei einerseits mit Wasserdämpfen leicht flüchtige und kampherähnlich riechende, andererseits erst oberhalb 210⁰ schmelzende Substanzen sich bilden. Wir sind diesen Reactionsverhältnissen nicht weiter gefolgt.

Variirte Versuche, um aus dem Bromoxynaphtochinon das Dioxy-naphtochinon zu erhalten, haben — analog den Versuchen von Liebermann¹⁾ mit Chlornaphthalinsäure — nicht zum Ziel geführt. Die Schmelzen mit Aetzkali und Aetznatron ergaben unter keinen Umständen ein greifbares homogenes Produkt. Barytwasser wirkt auf die Bromnaphthalinsäure bei 130⁰ noch nicht, bei 160—170⁰ sehr langsam ein; gegen 200—210⁰ war viel Brombarium und ein grauer Bariumlack entstanden, welcher Spuren eines in Ammoniak mit schön blauvioletter Farbe löslichen Körpers lieferte. Der grösste Theil an derartiger Substanz war offenbar weiter verändert worden und zwar unter Bildung wenig erquicklicher Produkte; auch scheint die Reactionsmasse, nach einem geringen Bromgehalt zu urtheilen, noch etwas unveränderte Bromnaphthalinsäure enthalten zu haben.

Bei Versuchen mit Kaliumacetat und Eisessig hielt die organische Substanz selbst um 250⁰ kleine Mengen von Brom zurück und hatten gleichfalls auch hier tiefer greifende Zersetzungen stattgefunden.

Die Darstellung von Dioxynaphtochinon dürfte, wenn überhaupt möglich, doch nur bei Arbeiten in grösserem Massstabe gelingen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 334.

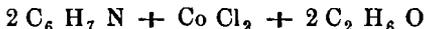
Dagegen lässt sich das hier erwartete Dioxychinon, wie wir demnächst mittheilen werden, aus der von uns dargestellten Nitro- bez. Amido-naphtalinsäure erhalten.

265. Eduard Lippmann u. Vortmann: Ueber eine Verbindung von Kobaltchlorür mit Anilin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schiff hat bereits vor längerer Zeit Verbindungen vor Chlorzink, Chlorzinn, Chlorquecksilber u. s. w. mit Anilin dargestellt. Eine solche mit Kobaltchlorür hat er nicht erhalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorür, welche bekanntlich blaue Farbe zeigt, mit Anilin, so entsteht nach kurzer Zeit ein blassrother Niederschlag, der wie unsere Analysen, (Kobalt, Chlor und Alkoholbestimmung) zeigen, als eine Verbindung von der Zusammensetzung



anzusehen ist. Der Alkohol vertritt hier das Krystallwasser.

Das rothe Salz verliert bereits an der Luft theilweise seinen Alkoholgehalt, vollständig bei 100° C., hierbei wechselt es seine Farbe, wird blau und zeigt dann die Zusammensetzung



Dasselbe Salz in blauen, stark glänzenden Nadeln wird durch Erhitzen von wasserfreiem Kobaltchlorür mit Anilin und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhalten.

Eine weitere eingehendere Untersuchung wird vorbehalten, ebenso sollen auch ähnliche Kobaltverbindungen mit anderen Theerbasen dargestellt werden.

Wien, den 8. Mai 1878, Laboratorium der Handelsakademie.

266. H. Fudakowski: Zur Charakteristik der beiden näheren Milchzucker-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einiger Unterbrechung habe ich die Untersuchung der beiden die Galactose bildenden Zuckerarten zu einem Abschluss gebracht, dabei aber auch einige nahe gelegene physiologische Fragen berücksichtigt. Ein näheres Studium dieser Körper war erwünscht, für die Möglichkeit einer Unterscheidung sowohl der Zuckerarten, die die Glycoside liefern als auch derjenigen, die wir im thierischen Organismus antreffen. Hiermit erlaube ich mir in Kürze die gesammten gewonnenen Resultate mitzutheilen.