

Die vorstehenden Mittheilungen kann ich nicht abschliessen, ohne den HH. J. Bongartz und Wirth, welche mich bei der Ausführung der Versuche vielfach unterstützten, meinen besten Dank ausgedrückt zu haben.

Aachen, den 9. October 1884.

536. F. O. Blümlein: Ueber gebromte Phtalsäuren.

(Eingegangen am 25. Oct.*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gebromten Abkömmlinge der Phtalsäure sind schon mehrfach untersucht und verschiedene derselben dargestellt worden.

Faust¹⁾ hat beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200^o eine Monobromphtalsäure erhalten. Dieselbe schmilzt bei 138—140^o, ihr Anhydrid bei 60—65^o.

In seiner interessanten Abhandlung »Ueber die Derivate des Naphthalins« beschreibt Guareschi²⁾ die Darstellung einer Monobromphtalsäure aus Monobromnitronaphtalin und einer Dibromphtalsäure aus α -Dibromnaphthalin. Letztere Säure hat den Schmelzpunkt 135^o, ihr Anhydrid 207—208^o. Die Monobromphtalsäure schmilzt bei 174^o bis 176^o und ist, wie Guareschi annimmt, mit der von Smith³⁾ aus Tetrabrom- β -Naphthol erhaltenen Monobromphtalsäure identisch.

In hiesigen Laboratorium erhielt R. Flessa⁴⁾ durch Bromirung des β -Naphthols, nach der Gustavson'schen Methode, ein Pentabrom- β -Naphthol, welches bei der Oxydation eine bei 191^o schmelzende Tribromphtalsäure lieferte.

Die gebromten Phtalsäuren verdienen unsere Beachtung, weil sie u. A. die Darstellung gebromter Fluoresceine ermöglichen und war namentlich von Interesse, die Perbromphtalsäure zu erhalten, welche mit Resorcin beim Zusammenschmelzen ein dem Eosin isomeres, gebromtes Fluorescein liefern musste.

Hr. Professor V. Merz hat mich veranlasst, die Darstellung der Perbromphtalsäure auf folgenden zwei Wegen zu versuchen:

*) cfr. S. 2380.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 62.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 262.

³⁾ Diese Berichte XII, 680.

⁴⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1884.

I. Energische Bromirung des α -Naphtols und Oxydation des erhaltenen Produktes.

II. Darstellung des Tetrabrom-*o*-Xylols und Oxydation dieses Körpers.

In der That ist es mir gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Pentabrom- α -Naphtol, $C_{10}H_2Br_5OH$.

Es liegt bis jetzt nur eine Mittheilung über die Einwirkung von Brom auf α -Naphtol vor.

Biedermann¹⁾ erhielt beim Zusammenbringen von α -Naphtol, welches in Eisessig gelöst war, mit Brom ein Dibrom- α -Naphtol.

Dasselbe schmolz bei 110⁰ und ging beim Kochen mit Alkalien in ein Dioxynaphtol über.

Zunächst habe ich das α -Naphtol ohne Weiteres bis zum Ueberschuss mit Brom versetzt und entstand hierbei ein sechs Bromatome enthaltender, übrigens in hohem Grade unbeständiger Körper, welcher sich als ein Bromadditionsprodukt »vielleicht« des Dibromnaphtols charakterisirt. Derselbe verliert bei der Behandlung mit Lauge schon in der Kälte einen grossen Theil seines Broms und färbt sich im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft blau. Er schmilzt bei 153⁰ unter Aufschäumen und Entwicklung von Brom- und Bromwasserstoffdämpfen.

Analysenergebniss:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_3Br_2(Br_4)OH$	$C_{10}H_3Br_4(Br_2)OH$
Brom	77.67	77.17	77.41 pCt.

Ich habe mich mit der Oxydation dieses Additionsproduktes nicht abgegeben, sondern bin zur Bromirung des α -Naphtols in Gegenwart von Aluminiumbromid übergegangen.

Gustavson²⁾ hat zuerst vorgeschlagen, bei der Darstellung hochbromirter Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe Aluminiumbromid anzuwenden. Während nun diese im Kern meistens perbromirt werden, verlieren die Naphtole nur einen Theil ihres Wasserstoffs im Tausch gegen Brom.

Wie schon früher erwähnt, hat R. Flessa bei der Bromirung des β -Naphtols, in Gegenwart von Bromaluminium, ein Pentabrom- β -Naphlol erhalten.

Ich bin beim α -Naphtol zu demselben Resultate gelangt.

In 150 g Brom wurde unter guter Abkühlung 1 g Aluminium nach und nach eingetragen, welches sich unter Feuererscheinung und

¹⁾ Diese Berichte VI, 1119.

²⁾ Diese Berichte X, 971.

Funkensprühen löst. Nachdem das Brom auf 0° C. abgekühlt war, folgte in kleinen Partien die Zugabe von 10 g α -Naphthol. Dasselbe wird unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen.

Zur Perbromirung des α -Naphthols wären zwar theoretisch nur 77.7 g Brom nothwendig, doch muss man den angegebenen Ueberschuss anwenden, weil sonst die Masse gegen das Ende der Operation zusammenbackt und die weitere Einwirkung erschwert wird. Die doppelte Menge Brom, als theoretisch nothwendig, hat sich genügend erwiesen, diesem Uebelstande abzuhelpen.

Sobald die Bromwasserstoffentwicklung bei 0° aufgehört hat, wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt. Zur Entfernung des Aluminiums digerirte ich das fein zerriebene Reaktionsprodukt mehrmals mit concentrirter, heisser Salzsäure, worauf dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen eine hellbraun gefärbte, homogene Masse darstellte.

Dieser Körper war unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Toluol, Xylol und Cumol, leicht löslich in heissem Nitrobenzol oder Phenol. Durch direkte Krystallisation aus einem dieser Lösungsmittel liess sich jedoch ein reines Produkt nicht erhalten, da die verunreinigenden Substanzen ebenfalls gelöst und beim Erkalten wieder mitabgeschieden werden.

Als beste Reinigungsmethode hat sich folgendes Verfahren erwiesen:

Die bei 100° getrocknete Substanz wird mit wenig Cumol ausgekocht, welches den grössten Theil der Verunreinigungen aufnimmt, so dass nach dem Absaugen und Verdrängen des Cumols mit Aether ein wesentlich heller gefärbtes Produkt zurückbleibt. Dasselbe ist für manche Versuche rein genug. Den nahezu schwarz gefärbten Cumol-auszug verarbeitete ich nicht weiter.

Um den vom Cumol zurückgelassenen Körper analysenrein zu erhalten, wurde er aus heissem Phenol umkrystallisirt und das Phenol nach dem Erkalten mit Aether entfernt. Die durch diese Operation noch heller gewordene Substanz reinigte ich weiter durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Xylol. Beim Erkalten schied sich das gebromte Naphthol in feinen, verfilzten Nadelchen aus, die jedoch stets noch schwach gelblich gefärbt waren, eine Färbung, welche sich selbst durch wiederholte Krystallisation nicht beseitigen liess.

Die Analysen stimmen auf ein Pentabromnaphthol, $C_{10}H_2Br_5 \cdot OH$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	22.22	21.86 pCt.
Wasserstoff	0.57	0.90 »
Brom	74.21	74.57 »

Das Pentabrom- α -Naphthol schmilzt bei 238—239°, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Xylol und Cumol.

Die Ausbeute an Pentabrom- α -Naphthol betrug nach dem Auskochen mit Cumol (s. o.) circa 90 pCt. der theoretischen Menge.

In Alkalien ist das Pentabrom- α -Naphthol löslich. Die hierbei gebildeten Metallverbindungen krystallisiren und sind wasserfrei.

Pentabrom- α -Naphtholnatrium, $C_{10}H_2Br_5 \cdot ONa$.

Pentabrom- α -Naphthol wurde in Alkohol suspendirt und mit der berechneten Menge an reinem Aetznatron versetzt.

Die Natriumverbindung löste sich leicht auf und krystallirte beim Verdunsten des Alkohols in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Auch in Wasser ist sie sehr leicht löslich.

Natriumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Natrium	4.10	3.96 pCt.

Pentabrom- α -Naphtholkalium, $C_{10}H_2Br_5 \cdot OK$.

Dasselbe wird ebenso dargestellt wie die Natriumverbindung und unterscheidet sich von letzterer nur durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser.

Aus Wasser krystallisirt die Kaliumverbindung in kleinen, farblosen Nadelchen, die sich jedoch, bei 100° getrocknet, grau färben.

Kaliumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Kalium	6.86	6.60 pCt.

Oxydation des Pentabrom- α -Naphthols mit verdünnter Salpetersäure bei 100°.

Tetrabrom- α -Naphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$.

Gebromte Naphtochinone sind bis jetzt nur wenige bekannt.

Merz und Diehl¹⁾ erhielten beim Bromiren von α -Naphthol in Gegenwart von Jod und von Wasser ein Dibromnaphtochinon.

Ein isomeres Chinon stellte Guareschi²⁾ aus dem bei 81° schmelzenden Dibromnaphthalin durch Oxydation mit Chromsäure dar und er bezeichnet es im Unterschiede von dem oben angeführten Chinon als α -Dibrom- α -Naphtochinon.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1065.

²⁾ S. a. a. O.

Zu einem höher bromirten Chinon gelangte Flessa ¹⁾ durch Oxydation des Pentabrom- β -Naphtols.

Aehnlich wie dieser Körper liefert auch das Pentabrom- α -Naphtol ein vierfach gebromtes Naphtochinon, welches sich jedoch von dem isomeren Chinon aus β -Naphtol wesentlich unterscheidet.

Wird reines Pentabrom- α -Naphtol mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 (1 Theil $C_{10}H_2Br_5.OH$ und 10 Theile Säure) am Rückflusskühler erwärmt, so entweichen sehr bald Stickstoffperoxyd und Bromdampf, während das Pentabrom- α -Naphtol in einen gelben, etwas ins Röthliche schimmernden Körper übergeht, der von der Salpetersäure getrennt und gut ausgewaschen wurde. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich obigen Körper in schönen, goldgelben Blättchen, welche bei 265° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen, nachdem sie schon bei 255° etwas gesintert waren.

Ihre Analyse gab Werthe, die auf ein Tetrabromnaphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$, stimmen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	25.31	25.70 pCt.
Wasserstoff	0.42	0.83 »
Brom	67.51	67.59 »

Das Tetrabrom- α -Naphtochinon löst sich wenig in Alkohol und Aether, reichlich in Eisessig und Benzol.

Durch vorsichtige Sublimation in einem Porzellantiegel mit aufgelegtem Schälchen erhielt ich es gleichfalls in goldgelben, glänzenden Blättchen.

Verwendet man zur Oxydation rohes oder nur mit Cumol ausgekochtes Pentabrom- α -Naphtol, so entsteht ein scharlachroth gefärbtes Chinon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol glatt bei 185° schmolz. Die Analyse stimmte wiederum auf ein Tetrabrom- α -Naphtochinon, so dass ich anfänglich glaubte, zwei isomere Körper unter den Händen zu haben.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	25.31	25.33 pCt.
Wasserstoff	0.42	0.94 »
Brom	67.51	66.90 »

Doch hat sich diese Ansicht nicht bestätigt. Schon mehrmaliges Umkrystallisiren des rothen Chinons aus Benzol steigerte seinen Schmelzpunkt ganz erheblich. Auch erhielt ich bei der Sublimation zum Theil ganz rein gelbe Substanz, die den normalen Schmelzpunkt 265° zeigte.

¹⁾ S. a. a. O.

Jedenfalls ist es beachtenswerth, dass geringe Verunreinigungen, welche die Analyse nicht mehr anzeigt, sowohl den Schmelzpunkt als auch die Farbe eines Körpers in der oben erwähnten auffallenden Weise verändern können.

Oxydation des Pentabrom- α -Naphthols mit verdünnter Salpetersäure bei 150°.

Dibromphtalsäure, $C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$.

Während Flessa bei der Oxydation seines Pentabrom- β -Naphthols eine Tribromphtalsäure erhielt, hat die Oxydation des isomeren gebromten α -Naphthols nur zu einer Dibromphtalsäure geführt.

Die beiden Pentabromnaphthole unterscheiden sich von vornherein in ihrem Verhalten zu Oxydationsmitteln; der α -Körper geht um Vieles langsamer in Säure über.

5 g Pentabrom- α -Naphthol wurden mit 50 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Nach sechsstündigem Erhitzen hatte sich in der Flüssigkeit eine weisse Krystallmasse abgeschieden, während der grösste Theil des angewandten Pentabromnaphthols in einen gelben Körper übergegangen war, der sich nach Analyse und Schmelzpunkt als Tetrabromnaphtochinon charakterisirte.

Erst 18stündiges Erhitzen reichte aus, um die vollständige Umwandlung dieses Körpers in die gebromte Phtalsäure herbeizuführen; sie schied sich in kleinen Nadelchen aus. Die Röhren enthalten natürlich grossen Druck und müssen von Zeit zu Zeit geöffnet werden.

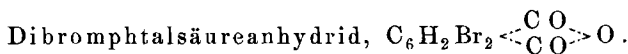
Durch Umkrystallisiren aus Aether und Petrolenmäther bekam ich die neue Säure vollständig analysenrein.

Analysenergebniss:

	Berechnet für $C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$	Gefunden
Kohlenstoff	29.62	29.97 pCt.
Wasserstoff	1.23	1.61 »
Brom	49.38	49.00 »

Die Dibromphtalsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; schwer löslich in Petroläther und kaltem Wasser.

Aus einem Krystallisationsgemisch von Aether und Petroleumäther wird sie in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, aus heissem Wasser in schön seidenglänzenden Nadelchen erhalten. Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 206°, indem sie in ihr Anhydrid übergeht.



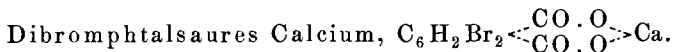
Durch Sublimation der Dibromphtalsäure in einem Porzellantiegel mit aufgelegtem Uhrglase erhält man das Anhydrid in langen, farblosen Nadeln, welche aus der geschmolzenen Masse herauszuschliessen scheinen.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	31.37	31.59 pCt.
Wasserstoff	0.65	0.89 »

Das Dibromphtalsäureanhydrid schmilzt bei 208°. Es ist schwer löslich in Aether und in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

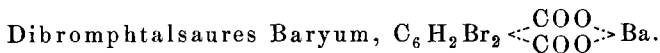
Die Salze der Dibromphtalsäure sind, abgesehen von denjenigen mit den Alkalimetallen, in Wasser wenig lösliche Substanzen, und enthalten die von mir untersuchten Salze kein Krystallwasser.



Chlorcalcium erzeugt in einer Lösung des Ammoniums Salzes der Säure einen flockigen, scheinbar amorphen Niederschlag, der aber nach längerem Stehen krystallinisch wird. In Wasser ist das Calciumsalz sehr schwer löslich.

Calciumbestimmung:

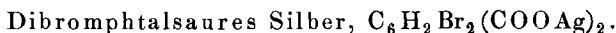
	Berechnet	Gefunden
Calcium	11.05	10.68 pCt.



Dasselbe wurde in gleicher Weise dargestellt wie das Calciumsalz und theilt mit ihm alle Eigenschaften.

Baryumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	29.84	29.60 pCt.



Durch salpetersaures Silber entsteht in der Lösung des dibromphtalsäuren Ammoniums ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen, farblosen Blättchen ausfällt.

Am Lichte färbt sich das Silbersalz schwach röthlich.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Silber	40.14	39.81 pCt.

Beim Zusammenschmelzen von Dibromphtalsäureanhydrid und Resorcin entsteht offenbar ein gebromtes Fluoresceïn, welches sich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak leicht löst.

Die im durchfallenden Lichte rothe Lösung zeigt im auffallenden Lichte eine prächtig grüne Fluorescenz, die sich auch bei grosser Verdünnung noch stark bemerkbar macht.

Wie aus dem vorgehenden Theil dieser Untersuchung ersichtlich ist, hat mich die Oxydation des Pentabrom- α -Naphtols nicht zur Tetrabromphtalsäure geführt.

Schon in der Einleitung ist der zweite Weg angedeutet, auf dem dieses Ziel erreicht wurde.

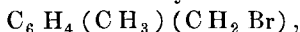
Durch Bromirung von *o*-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid musste, nach den Erfahrungen mit andern Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, ein Tetrabrom-*o*-Xylol entstehen, als dessen Oxydationsprodukt die Tetrabromphtalsäure zu erwarten war.

Diese Voraussetzungen haben sich in allen Punkten bestätigt.

Einwirkung von Brom auf *o*-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid.

Tetrabrom-*o*-Xylol, $C_6 Br_4 (CH_3)_2$.

Die Bromsubstitutionsprodukte des *o*-Xylols sind bisher noch wenig untersucht. Radziszewsky und Wispek¹⁾ erhielten durch Einleiten von Brom in siedendes *o*-Xylol ein *o*-Xylylbromid,



und ein *o*-Xylylenbromid, $C H_4 (CH_2 Br)_2$. Ein isomeres *o*-Xylylenbromid haben Baeyer und Perkin²⁾ durch Bromirung von *o*-Xylol bei 150—155° dargestellt und unterscheidet sich dieses von dem zuerst erwähnten durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in Aether. Denselben Körper beschreibt auch A. Colson³⁾.

Im Kern bromirte *o*-Xylole scheinen noch nicht bekannt zu sein.

In 100 g Brom wurde 1 g Aluminium gelöst und bei 0° tropfenweise 10 g *o*-Xylol zugegeben. Die Reaktion ist äusserst heftig. Jeder einfallende Tropfen Xylol verursacht ein stark zischendes Geräusch, während sich Ströme von Bromwasserstoff entwickeln. Den Kolbeninhalt brachte ich in eine Schale. Nachdem sich das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt hatte, bildete das Reaktionsprodukt eine weisse, krümelige Masse.

Das Aluminium wurde auch hier wieder durch Auskochen mit Salzsäure entfernt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1713.

²⁾ Diese Berichte XVII, 123.

³⁾ Diese Berichte XVII, Referat S. 351.

Durch Umkrystallisation aus Benzol erhielt ich den gebromten Körper in farblosen, seideglänzenden Nadelchen.

Die Analysen stimmen auf ein Tetrabromxylo!, $C_6Br_4(CH_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	22.74	22.95 pCt.
Wasserstoff	1.42	1.52 »
Brom	75.82	75.59 »

Das Tetrabrom-*o*-Xylol ist fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol oder Xylol.

Es schmilzt bei 254—255⁰ und destillirt unzersetzt bei 374—375⁰.

Die Analyse des destillirten Produktes ergab folgende Werthe.

Kohlenstoff	23.13,	Wasserstoff	1.79 pCt.
-------------	--------	-------------	-----------

Oxydation des Tetrabrom-*o*-Xylols.

Tetrabromphtalsäure, $C_6Br_4(CO_2H)_2$.

Durch Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 wird das Tetrabrom-*o*-Xylol weder bei 150⁰ noch auch bei 200⁰ angegriffen. Erst bei 250—270⁰ lässt sich eine Veränderung der Masse beobachten. Da jedoch auch hier die Umwandlung nur sehr unvollständig ist, und die wenigsten Röhren den hohen Druck auszuhalten vermögen, so musste obiges Oxydationsmittel aufgegeben, beziehungsweise eine concentrirtere Säure angewandt werden.

Schon Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.20 verändert bei 180 — 200⁰ das gebromte Xylol vollständig, doch geht, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, die Reaktion nicht in der erwarteten Weise.

5 g Tetrabrom-*o*-Xylol wurden mit 50 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.20 auf 190⁰ erhitzt.

Nach achtstündigem Erhitzen bestand der Röhreninhalt aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit, in der sich eine weisse Krystallmasse abgeschieden hatte. Die Röhren enthielten Druck. Nachdem die Krystalle von der Salpetersäure getrennt waren, wurden sie aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Der Körper zeigte keinen constanten Schmelzpunkt. Schon bei 215⁰ begann er zu schmelzen, aber fiel erst bei 228⁰ vollständig zusammen. Eine mit diesem Präparat vorgenommene Prüfung auf Stickstoff ergab dessen Anwesenheit.

Die Brombestimmung lieferte Werthe, welche in der Mitte derjenigen für die Tetrabromphtalsäure und einer Mononitrotribromphtalsäure liegen.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6Br_4(CO_2H)_2$	$C_6Br_3NO_2(CO_2H)_2$	
Brom	66.39	53.37	58.47 pCt.

Die Oxydation des Tetrabromxylols geht demnach nicht glatt vor sich, sondern es entsteht nebenbei eine zugleich nitrierte und gebromte Säure.

Durch fraktionirte Krystallisation meines Präparates aus Wasser habe ich zwei verschiedene Körper erhalten.

Der Bromgehalt des leicht löslichen Körpers liegt dem der Tribrommonitrophtalsäure am Nächsten (gefunden 55.87 pCt. Brom), der des schwer löslichen dem der Tetrabromphtalsäure (gefunden 64.90 pCt. Brom).

Eine vollständige Trennung der beiden Säuren ist mir nicht gelungen, und habe ich deshalb die Oxydation des Tetrabrom-*o*-Xylols noch auf andere Weise versucht.

Von der Ueberlegung ausgedehnt, dass die Oxydation der Methylgruppen des gebromten Xylols in Gegenwart von Brom leichter stattfinden würde, habe ich 5 g Tetrabrom-*o*-Xylol mit 50 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.15 und etwa 10 g Brom im geschlossenen Rohre auf 170° erhitzt. Schon nach fünfstündigem Erhitzen war das Tetrabromxylol vollkommen verändert und das Versuchsrohr mit einer blätterigen Krystallmasse erfüllt.

Der krystallisirte Körper wurde von der Salpetersäure durch Absaugen und Waschen mit Wasser befreit, hierauf in verdünnter Lauge gelöst, aus der klaren Lösung durch überschüssige Salzsäure gefällt und wieder gut ausgewaschen. Er ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich.

Man erhält derart zunächst eine weisse, voluminöse Masse, welche nach dem Trocknen ein Gemenge feiner Nadelchen darstellt.

Die Analysen geben auf die Perbromphtalsäure, $C_6Br_4(CO_2H)_2$, stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	19.91	20.57 pCt.
Wasserstoff	0.41	0.61 »
Brom	66.39	66.41 »

Die Tetrabromphtalsäure ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel, auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie in kleinen, glänzenden Nadelchen, während sie beim langsamen Verdunsten einer Benzollösung in farblosen Prismen anschießt. Sie schmilzt unter Wasserabgabe, also Bildung ihres Anhydrids, bei 266°.

Tetrabromphtalsäureanhydrid, $C_6Br_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$.

Das Anhydrid erhält man durch Sublimation der Tetrabromphtalsäure zwischen zwei Uhrgläsern. Es setzt sich hierbei am obern, abgekühlten Uhrglase in farblosen, glänzenden Nadelchen an, die bei

258—259^o schmelzen und in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	20.68	20.78 pCt.
Wasserstoff	—	0.43 »

Mit den Alkalien bildet die Tetrabromphtalsäure in Wasser leicht lösliche Salze.

Die Salze der übrigen Metalle sind in Wasser wenig oder nicht löslich.

Näher untersucht wurde das Baryum- und das Calciumsalz.

Tetrabromphtalsaures Baryum, $C_6Br_4 \left\langle \begin{array}{c} COO \\ COO \end{array} \right\rangle Ba$.

Chlorbaryum ruft in der Lösung des Natriumsalzes der Tetrabromphtalsäure einen weissen, körnig krystallinischen Niederschlag hervor, der in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Es enthält kein Krystallwasser.

Baryumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	22.20	21.88 pCt.

Tetrabromphtalsaures Calcium, $C_6Br_4 \left\langle \begin{array}{c} COO \\ COO \end{array} \right\rangle Ca$.

Versetzt man eine wässrige Lösung des tetrabromphtalsäuren Ammoniums mit Chlorcalcium, so entsteht nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer, auch in kochendem Wasser wenig löslicher Niederschlag. Das Calciumsalz ist gleichfalls wasserfrei.

Calciumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Calcium	7.69	7.75 pCt.

Beim Zusammenschmelzen von Tetrabromphtalsäure mit Resorcin erhält man ein gebromtes Fluoresceïn, welches mit dem Eosin¹⁾ isomer

¹⁾ Wie ich freundlicher Mittheilung aus der Fabrik des Hrn. Dr. Bindschedler in Basel entnehme, unterscheiden sich die Färbungen durch die unter Anwendung von Di-, Tri- und Tetrabromphtalsäure dargestellten Eosine nicht anders von einander als die Färbungen durch Eosine, denen verschieden hoch gechlorte Phtalsäuren zu Grunde liegen. Je höher der Chlor- oder Bromgehalt der angewandten Phtalsäure, um so blautichiger tingirt das correspondirende Eosin und ist daher für das tetrachlorirte und tetrabromirte Eosin (Tetrachlortetrabrom- und Octobromfluoresceïn) der Blaustich am stärksten entwickelt.

Das di- und tetrabromirte Eosin färben übrigens in der Art der ihnen entsprechenden Chloresosine und ist ein Nüancenunterschied nicht zu erkennen.

V. Merz.

sein muss. Die Schmelze löst sich in Alkalien und in Ammoniak mit dunkelrother Farbe. Ihre Lösung zeigt nach dem Verdünnen bei auffallendem Lichte eine prachtvoll grüne Fluorescenz.

Die nähere Untersuchung der Tetrabromphtalsäure soll im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate lassen sich kurz in folgende Punkte zusammenfassen:

I. α -Naphthol liefert bei der Einwirkung von Brom unter Ausschluss von Aluminiumbromid ein sechsfach gebromtes, leicht veränderliches Derivat, welches ein Additionsprodukt, vielleicht des Dibrom- α -Naphthols, vorstellt.

II. Ist Aluminiumbromid zugegen, so erhält man ein Pentabrom- α -Naphthol. Dasselbe schmilzt bei 238 — 239° , ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Xylol.

III. Durch Oxydation des Pentabrom- α -Naphthols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 bei 100° entsteht ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Tetrabromnaphtochinon vom Schmelzpunkt 265° .

IV. Das eben erwähnte Chinon liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 150° eine mit der von Guareschi dargestellten Dibromphtalsäure isomere Säure, die sich von ersterer wesentlich unterscheidet. Während die Säure von Guareschi bei 135° schmilzt und aus Wasser nur schlecht krystallisirt, zeigt vorliegende Dibromphtalsäure den Schmelzpunkt 205° und lässt sich aus Wasser sehr wohl krystallisirt erhalten.

V. Was die Vertheilung der Bromatome im Molekül des Pentabrom- α -Naphthols betrifft, so kann mit Sicherheit nur angenommen werden, dass in derjenigen Abtheilung des Naphtholkerns, welche die Hydroxylgruppe enthält, alle Wasserstoffatome (am Kern selbst) durch Brom ersetzt sind. Welche Stellung den zwei übrigen Bromatomen in der andern Abtheilung des Kerns zukommt, lässt sich ohne Weiteres nicht bestimmen; doch können sie nicht in der Parastellung zu einander stehen, da man sonst bei der Oxydation die Dibromphtalsäure von Guareschi erhalten müsste, für welche dieser Forscher die Parastellung der Bromatome nachgewiesen hat.

VI. Durch Bromirung von Orthoxylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid entsteht ein Tetrabrom-*o*-Xylol; dasselbe schmilzt bei 254 — 255° , siedet nahezu unzersetzt bei 374 — 375° und krystallisirt in farblosen Nadelchen. Sämmtliche Bromatome befinden sich im

Kern, da bei der Oxydation mit Salpetersäure in Gegenwart von Brom bei 170° die

VII. Tetrabromphtalsäure entsteht. Diese Säure wird von den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel nur wenig gelöst, krystallisiert übrigens in Nadeln und schmilzt bei 266°. Beim Schmelzen entsteht das Anhydrid der Tetrabromphtalsäure, welches zu farblosen, glänzenden Nadelchen sublimiert. Mit Resorcin zusammengeschmolzen, liefert die Säure, resp. ihr Anhydrid, ein Fluorescein, das ohne Zweifel mit dem Eosin isomer ist.

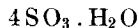
Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für die mir bei meiner Untersuchung in Rath und That geleistete Hülfe meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. Merz.

537. Rud. Weber: Ueber achtfachschwefelsaure Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Existenz des vom Verfasser aufgefundenen, nach der empirischen Formel



zusammengesetzten Hydrates liess vermuthen, dass Salze von einem grösseren Säuregehalte als die bisher bekannten bestehen.

Ein in dieser Absicht angestellter Versuch ergab, dass sich tatsächlich derartige Verbindungen darstellen lassen, welche gut krystallisieren und leicht isolirbar sind.

Zur Darstellung solcher Verbindungen wurde folgender Weg eingeschlagen:

Sorgfältig getrocknete Sulfate wurden in einer zugeschmolzenen Röhre mit Schwefelsäureanhydrit in Berührung gebracht, welches nach dem vom Verfasser früher beschriebenen Verfahren und zwar in folgender Weise hergestellt ist:

In ein mit Ansatzbehälter versehenen knieförmigen Rohre von 7—8 mm Durchmesser und etwa 130 mm Schenkellänge wird möglichst reines Schwefelsäureanhydrit gegossen und nach erfolgtem Zuschmelzen des offenen Schenkels eine Destillation bei gelinder Wärme vorgenommen. Der Ansatzbehälter wird dann abgeschmolzen, und nachdem durch nochmalige Destillation die letzten Antheile von Hydrat beseitigt