

Berechnung des Schwefel-Gehaltes auf Grund der Titration:

100 Tle. Substanz enthalten	81.2 Tle. SCN	= 44.8% S
	18.8 Tle. NH ₄ SCN	= 7.9% S
		52.7% S.

b) Schwefel-Gehalt des kristallisierten Körpers.

Mittelwert: $52.3 \pm 0.1\%$ S.

Abweichung vom Titrationswert: 0.4%.

Die gute Übereinstimmung der Werte ist ein weiterer Beweis für die Brauchbarkeit der Titration des freien Rhodans.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß es gelingt, sowohl in alkoholischen wie in wäßrigen Lösungen auf elektrolytischem Wege aus Alkalirhodaniden freies Rhodan herzustellen. Es findet eine Anlagerung des Rhodans an Rhodanid zu gelbem Trirhodanid $\text{Me}(\text{SCN})_3$ statt (analog den Trijodiden), welches sich bis auf die geringere Empfindlichkeit gegen Wasser chemisch genau so verhält wie freies Rhodan. Lösungen von Rhodan in Methylalkohol lassen sich durch Eindampfen zur Krystallisation bringen.

Die Strömausbeute bis zum Tripunkte beträgt je nach der Konzentration des Elektrolyten 75–90%.

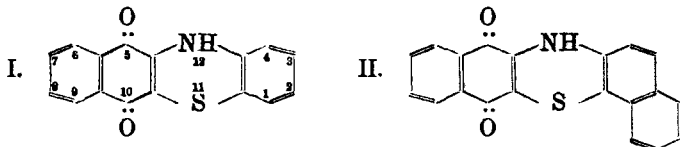
90. K. Fries und E. Köhler: Chinone anellierter Ringsysteme mit austauschfähigem Halogen im nicht-chinoiden Kern.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. Januar 1924.)

Eine in den Annalen erschienene Mitteilung von Fries und Kerkow¹⁾ berichtet über parachinoide Verbindungen aus der Reihe des linearen Dibenzo-*p*-thiazins, die, vom Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 ausgehend, leicht zugänglich sind, und deren einfachster Vertreter das *lin*-[Benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (I) ist. Diese formal dem Anthrachinon oder seinen Derivaten vergleichbaren Verbindungen haben den Charakter von Küpenfarbstoffen, und wenn auch der Prototyp selbst aus der Küpe auf die pflanzliche Faser nicht und auf die tierische nur schwach aufzieht, so läßt sich doch dieser Mangel durch Einführung geeigneter Substituenten in den Benzol- oder Naphthalin-Kern beheben.

In der angeführten Arbeit ist bereits der Weg bezeichnet, den man einschlagen kann, um im Benzolkern substituierte Vertreter dieser Farbstoffe zu gewinnen oder solche, die an Stelle des anellierten Benzolrings andere Ringsysteme enthalten. Ihm folgend, ist ein im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenes [Dinaphtho-*p*-thiazin]-chinon, das Benzo-1.2-[*lin*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (II), erhalten worden.

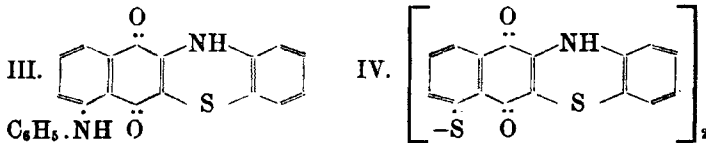


Weniger einfach gestaltet sich die Darstellung von Verbindungen dieser Reihe, die Substituenten — insbesondere solche, die als Auxochrome wirken — im Naphthalinring tragen, weil dazu entsprechend substituierte Abkömmlinge des Dichlor-2.3-naphthochinons-1.4 benötigt werden, für deren Gewinnung bisher kein leicht

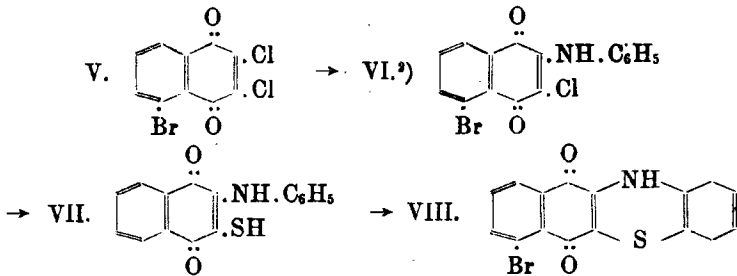
¹⁾ A. 427, 281 [1921].

gangbarer Weg bekannt war. In einigen Fällen wurde er gefunden, worüber in einer später folgenden Mitteilung berichtet werden soll.

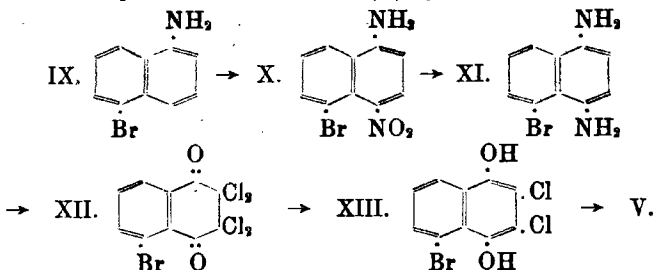
Handelt es sich um den besonderen Fall, die Stellen 6 oder 9 im [Benzonaphtho-*p*-thiazin]-chinon durch auxochrome Gruppen zu besetzen, so bot sich von vornherein zu seiner Verwirklichung außer der vorher erwähnten Möglichkeit noch eine weitere. Man dürfte erwarten, daß in *peri*-Stellung zum Chinon-Sauerstoff substituierte Halogen-Abkömmlinge der *p*-Thiazin-Verbindung das Verhalten entsprechender Anthrachinon-Derivate zeigen, daß in ihnen also das Halogen austauschbar ist. Diese Annahme hat sich bei der experimentellen Prüfung als richtig erwiesen. In dem Brom-9-[*lin*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (VIII) z. B. läßt sich das Halogenatom verhältnismäßig leicht ersetzen. So entsteht beim Erhitzen mit Anilin in guter Ausbeute das Anilino-9-[benzonaphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (III). *p*-Toluidin und vor allem *p*-Anisidin reagieren noch rascher. Die Umsetzung mit Natriumdisulfid führt zu einer Verbindung, der die Formel IV zukommt.



Auf welche Weise das Brom-9-[*lin*-benzonaphtho-*p*-thiazin]-chinon 5.10 gewonnen wurde, ersieht man aus dem folgenden Schema:



Die nächsten Formelbilder weisen den Weg, auf dem wir zum Brom-5-dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 (V) gelangten:

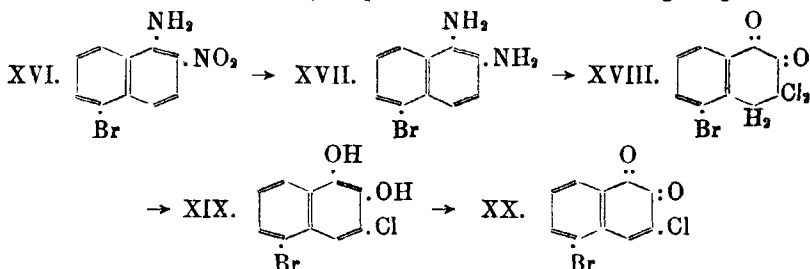


In den Halogenderivaten des α -Naphthochinons, die ein Halogenatom in der *peri*-Stellung zum Chinon-Sauerstoff tragen, ist dieses Halogen ebenfalls ziemlich leicht austauschbar. Wir beobachteten das zuerst bei

*) siehe S. 498.

Wir haben auch damit begonnen, Halogen-Substitutionsprodukte des β -Naphthochinons, die den Substituenten im nicht-chinoiden Kern tragen, auf die Austauschfähigkeit des Halogens zu untersuchen. Formal liegen die Dinge hier genau so wie bei den entsprechenden Derivaten des α -Naphthochinons, und man darf daran annehmen, daß sie es auch tatsächlich tun. Soviel konnten wir feststellen, daß bei längerem Erhitzen des Brom-5-chlor-3-naphthochinons-1,2 (XX) mit Anilin in Xylo-Lösung die Reaktionsflüssigkeit Brom-Ionen enthält. Das Reaktionsprodukt ist aber nicht einfacher Art, wir berichten später darüber.

Hier sei noch der Weg gezeigt, auf dem wir zu dem in der 5-Stellung durch Brom substituierten β -Naphthochinon-Derivat XX gelangten.



Gegenüber den Beobachtungen, die Zincke bei ähnlichen, vom Amino-1-naphthol-2 ausgehenden Umwandlungen gemacht hat, ist es bemerkenswert, daß unter dem Einfluß des *peri*-ständigen Broms die 4-Stellung unbesetzt bleibt. Zu der Auffassung, daß in dem Chlorierungsprodukt des Brom-naphthylendiamins XVII die Cl-Atome gemäß Formel XVIII und nicht auf die C-Atome 3 und 4 verteilt sind, zwingt die Tatsache, daß es uns auf keine Weise gelingen wollte, an das Brom-5-chlor-3-naphthochinon-1,2 (XX) Chlor anzulagern, während Chlorwasserstoff, unter Rückbildung des Tetralin-Derivates XVIII, leicht aufgenommen wird.

Beschreibung der Versuche.

I. Brom-5-naphthochinon-1,4 und Abkömmlinge.

Zur Herstellung dieses Chinon-Derivates brauchten wir das noch nicht beschriebene Diamino-1,4-brom-5-naphthalin (XI). Es wurde durch Reduktion von Brom-5-nitro-4-amino-1-naphthalin (X) gewonnen. Zur Darstellung dieser Nitroverbindung aus Brom-5-amino-1-naphthalin (IX) kann man genau so verfahren wie bei der des Nitro-4-amino-1-naphthalins aus α -Naphthylamin, indem man das Oxaminsäure-Derivat nitriert und das Nitrierungsprodukt verseift⁴⁾, wobei im wesentlichen das *p*-Nitroderivat erhalten wird.

Nitriert man dagegen die Acetylverbindung, so nimmt die Reaktion den gleichen Verlauf wie bei der Nitrierung des α -Acetnaphthalids⁵⁾, *o*- und *p*-Nitroverbindung entstehen nebeneinander in ungefähr gleichen Anteilen. Da wir neben dem *p*-Nitroderivat für die in der Einleitung beschriebenen Versuche auch die *o*-Verbindung benötigten, haben wir öfters größere Mengen des Brom-5-acetamino-1-naphthalins nitriert und geben darum im folgenden eine ausführliche Beschreibung unserer dabei gesammelten Erfahrungen.

⁴⁾ D. R. P. 58227; Friedl. 3, 509.

⁵⁾ Liebermann, A. 183, 229 [1876]. — Lellmann, B. 17, 109 [1884]. — Lellmann und Remy, B. 19, 796 [1886]. — Meisenheimer und Patrij, B. 39, 2541 Anm. [1906].

Nach einer von Liebermann gefundenen und von Lellmann bestätigten Beobachtung läßt sich ein Gemisch von *o*- und *p*-Nitro- α -acet-naphthalid durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen; die einzelnen Fraktionen liefern einheitliche Krystalle, die einen scharfen und stets denselben Schmelzpunkt zeigen.

Ähnliches haben auch wir an dem Gemisch der bromsubstituierten Nitrierungsprodukte beobachtet. Nach dem Witt-Utermannschen Verfahren⁶⁾ läßt sich die Trennung aber leicht bewerkstelligen. Wir haben, wie es auch schon Lellmann tut, mit Vorteil die verschieden leichte Verseifbarkeit der Isomeren zur Scheidung benutzt. Daß in dem einen das Brom-5-nitro-4-acetamino-1-naphthalin vorliegt, wurde durch Umwandlung in Brom-5-naphthochinon-1.4 bewiesen. Die 2-Stellung der Nitrogruppe in dem zweiten Isomeren folgt aus dem Verhalten seines Reduktionsproduktes, in dem das Brom-5-diamino-1.2-naphthalin (XVII) vorliegen muß, da es Orthokondensationen gibt und sich in das Brom-5-chlor-3-naphthochinon-1.2 (XX) überführen läßt.

Brom-5-amino-1-naphthalin (IX).

Das von Ullmann und Consomo⁷⁾ aus der Nitroverbindung mit Zinnchlorür dargestellte Amin läßt sich einfacher und billiger durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure gewinnen. Auch mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid geht die Reduktion glatt vonstatten: 264 g (1 Mol.) Nitro-1-brom-5-naphthalin versetzt man mit $\frac{1}{2}$ l Alkohol, erhitzt zum Sieden und fügt unter kräftigem Turbinieren die Lösung von 250 g Ammoniumchlorid in $\frac{3}{4}$ l Wasser hinzu. Unter fortgesetztem Rühren trägt man nun in kleinen Anteilen 300 g Zinkstaub ein, wobei die Flüssigkeit infolge der Reaktionswärme im Sieden bleibt. Hinterher kocht man noch 1 Stde., destilliert den Hauptteil des Alkohols ab, verdünnt mit $\frac{1}{2}$ l Wasser und läßt 24 Stdn. stehen. Das scharf abgesaugte Reaktionsprodukt verreibt man mit 150 ccm Eisessig zu einem feinen Brei und erwärmt nach Zugabe von $\frac{3}{4}$ l roher Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad. Der beim Erkalten sich abscheidende Krystallbrei ist die Salzsäureverbindung des Brom-5-amino-1-naphthalins. Durch Auskochen mit viel schwach angesäuertem Wasser und Fällen mit roher Salzsäure (oder Einleiten von Chlorwasserstoff) erhält man sie rein. Sie wird in der üblichen Weise in die zur Nitrierung nötige Acetylverbindung übergeführt.

Billiger und unmittelbar gewinnt man das Brom-5-acetamino-1-naphthalin nach folgender Vorschrift: 132 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Brom-5-nitro-1-naphthalin werden in der 7-fachen Menge Eisessig gelöst und in die heiße Flüssigkeit unter Schütteln nach und nach 80 g gesiebtes, nicht zu feines Eisenpulver eingetragen. Läßt die stürmische Reaktion nach, so erhitzt man noch 15 Min. zum Sieden, fügt 15 ccm rohe Salzsäure zu und kocht eine weitere Viertelstunde. Nun saugt man die heiße Lösung schnell vom Eisenoxydul ab, versetzt mit 51 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Essigsäure-anhydrid und hält 10 Min. im Sieden. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung in Nadeln krystallisiert aus. Man saugt sie ab und wäscht sie mit heißer verd. Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisen-Reaktion aus. Zur Weiterverarbeitung ist sie so genügend rein. Ausbeute 90–95% d. Th., Schmp. 210°. Noch einmal aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt sie den in der Literatur angegebenen Schmp. 215°. Aus der Mutterlauge destilliert man nach Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat (zur Bindung von Chlorwasserstoff und Wasser) den größten Teil des Eisessigs ab und verwendet ihn zu neuen Ansätzen.

⁶⁾ B. 39, 3903 [1906].

⁷⁾ B. 35, 2804 [1902].

Die Nitrierung der Acetverbindung ist uns nur mittels Salpetersäure in Eisessig-Lösung gut gelungen. Versuche, in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu nitrieren, gaben wesentlich schlechtere Ausbeuten.

Nitrierung der Acetylverbindung des Brom-5-amino-1-naphthalins: 1 Tl. der Acetylverbindung trägt man in kleinen Anteilen in ein auf -2° abgekühltes Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Tln. Eisessig und 3 Tln. Salpetersäure (D. 1.48). Darnach läßt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei der gleichen Temperatur stehen und gießt nun die Nitrierungsflüssigkeit auf Eis. Das in hellgelben Flocken sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, scharf abgepreßt, mit dem gleichen Gewicht Aceton gut durchgearbeitet, wieder abgesaugt und mit Aceton gedeckt. Ausbeute 65–70% d. Th. Aus der Aceton-Mutterlauge scheidet sich ein stark verharztes Produkt aus, dessen Aufarbeitung sich nicht lohnt.

In dem Nitrierungsprodukt liegt ein Gemisch der Acetylverbindungen des [Brom-5-nitro-2-naphthyl-1]-amins (XVI) und des [Brom-5-nitro-4-naphthyl-1]-amins (X) vor. Durch fraktionierte Krystallisation lassen sie sich nicht vollständig trennen. Wohl ist es möglich, durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Auskochen mit $1\frac{1}{2}$ Tln. Aceton und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eisessig die reine Acetylverbindung der *p*-Nitro-amino-Verbindung (Schmp. 225°) zu gewinnen. Ein erheblicher Teil davon bleibt aber zusammen mit dem der isomeren *o*-Nitro-amino-Verbindung (Schmp. 240°) in der Aceton-Mutterlauge. Dieses verbleibende Gemisch schmilzt bei 195° und behält diesen Schmelzpunkt auch nach häufigem Umkrystallisieren aus Eisessig oder anderen Lösungsmitteln bei, so daß wir zunächst annehmen mußten, es läge ein einheitliches Produkt vor⁶⁾. Erst durch Aufarbeitung in der im Folgenden beschriebenen Weise ließ sich seine wahre Natur erkennen.

Brom-5-nitro-4-amino-1-naphthalin (X).

Ein Gemisch von 100 g des nach der obigen Vorschrift erhaltenen und mit kaltem Aceton gereinigten Nitrierungsproduktes mit 300 ccm Alkohol und 100 ccm einer 40-proz. Natronlauge wird $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht. Zunächst entsteht eine klare Lösung, aber bereits während des Kochens scheidet sich ein Verseifungsprodukt in orangefarben, glänzenden Krystallen ab. Nach dem Erkalten und längerem Stehenlassen wird es abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Es werden so aus dem Gemenge der beiden Acetate 41 g der oben formulierten *p*-Nitro-amino-Verbindung (X) gewonnen, die zur Weiterverarbeitung unmittelbar zu verwenden sind. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Rotbraune Nadeln oder prismatische Krystalle, Schmp. 192° . Leicht löslich in Nitro-benzol und in Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, mäßig in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin.

0.1493 g Subst.: 13.7 ccm N (13° , 742 mm). — 0.1803 g Subst.: 0.1272 g Ag Br.

$C_{10}H_7O_2N_2Br$. Ber. N 10.50, Br 29.93. Gef. N 10.66, Br 30.02.

Längeres Kochen der Aminoverbindung mit alkohol. Natronlauge führt zu dem entsprechenden Naphthol-Derivat.

Erwärmt man die Aminoverbindung mit Essigsäure-anhydrid, bis gerade Lösung erfolgt, so erhält man ihr Monoacetat, kocht man aber die Lösung unter Zugabe von 2 Tln. Natriumacetat etwa 2 Stdn., so bildet sich das Diacetat.

Monoacetylverbindung: Krystallisiert aus Eisessig in hellgelben, glänzenden Nadeln, Schmp. 225° .

0.1753 g Subst.: 0.1071 g Ag Br. — $C_{12}H_9O_3N_2Br$. Ber. Br 25.86. Gef. Br 26.00.

⁶⁾ vergl. Liebermann, a. a. O., S. 230.

Diacetylverbindung: Krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, hellbraunen Blättchen, Schmp. 170°.

0.1464 g Sbst.: 0.0788 g AgBr. — $C_{14}H_{11}O_4N_2Br$. Ber. Br 22.76. Gef. Br 22.90.

Wird durch alkohol. Natronlauge zur Aminoverbindung, durch starke Schwefelsäure zum Monoacetat verseift.

Die bei der Gewinnung des Brom-5-nitro-4-amino-1-naphthalins aus dem Nitrierungsgemenge durch Verseifung verbleibende alkoholisch-alkalische Mutterlauge enthält die Acetylverbindung des Brom-5-nitro-2-amino-1-naphthalins (Schmp. 240°), die daraus beim Ansäuern gewonnen werden kann (siehe weiter unten, Abschnitt III). Das Acetat der *o*-Nitro-amino-Verbindung ist also alkalisch sehr viel schwerer verseifbar als das des *p*-Nitroderivats⁹⁾. Umgekehrt ist dieses gegen starke heiße Schwefelsäure ganz beständig, während jenes dadurch spielend leicht verseift wird.

Brom-5-diamino-1.4-naphthalin (XI)

wird als Salzsäure-Verbindung aus der vorher beschriebenen Nitroverbindung in guter Ausbeute in der üblichen Weise gewonnen. Durch Lösen in Wasser und Fällen mit konz. Salzsäure erhält man ein für die Weiterverarbeitung genügend reines Produkt.

Will man sehr reines, freies Diamin darstellen, so versetzt man eine siedende Lösung von 26.7 g ($1/10$ Mol.) der Nitroverbindung in 70 ccm Eisessig mit einer Lösung von 70 g Zinnchlorür in 70 ccm konz. Salzsäure. Das beim Erkalten und Stehenlassen sich ausscheidende Zinndoppelsalz wird in heißem Wasser gelöst, entzinnt und das Filtrat vom Zinnsulfid ammoniakalisch gemacht, worauf das Diamin sich abscheidet. Es wird durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Feine Nadeln, die aber nie ganz farblos, sondern stets schwach grün gefärbt erhalten wurden, Schmp. 132°. In Alkohol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin, schwer in Wasser.

0.1566 g Sbst.: 0.1288 g AgBr. — $C_{10}H_9N_2Br$. Ber. Br 33.71. Gef. Br 33.64.

Die Salzsäure-Verbindung $C_{10}H_9N_2Br \cdot 2HCl$ bildet feine, weiße Nadeln mit Seidenglanz (ber. 0.1910 g, gef. 0.1897 g Halogensilber).

Diacetylverbindung: Krystallisiert aus Eisessig in weißen, glänzenden Nadeln, Schmp. 257°.

0.1927 g Sbst.: 0.3690 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

$C_{14}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. C 52.34, H 4.08. Gef. C 52.24, H 4.41.

Brom-5-naphthochinon-1.4.

Versetzt man eine heiße Lösung der Salzsäure-Verbindung des Diamins oder des Zinnchlorid-Doppelsalzes mit einer konz. Lösung von Eisenchlorid, so daß dieses im Überschuß vorhanden ist, so färbt sich die Lösung zunächst dunkel, dann wird sie heller und das Chinon scheidet sich aus. Zur Reinigung wird es aus Benzin umkrystallisiert. Goldgelbe, schmale Prismen, Schmp. 160°. In Benzol und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol, mäßig in Benzin.

0.1519 g Sbst.: 0.1205 g AgBr. — $C_{10}H_5O_2Br$. Ber. Br 33.72. Gef. Br 33.76.

Mit Anilin entsteht in der gleichen Weise wie beim α -Naphthochinon eine Anilinverbindung. Ob die 2- oder 3-Stellung durch den Anilinrest eingenommen wird, hat sich nicht entscheiden lassen.

Brom-5-anilino-2-naphthochinon-1.4 scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in bronzeglänzenden, roten, prismatischen Blättchen aus, Schmp. 219°.

⁹⁾ Das stimmt mit den Beobachtungen von Leilmann und Remy (a. a. O.) an halogenfreien Verbindungen überein.

0.1235 g Sbst.: 0.0706 g Ag Br. — $C_{16}H_{10}O_2NBr$. Ber. Br 24.32. Gef. Br 24.33.

Kocht man eine Lösung des Chinons in 4 Tln. Xylol und 4 Tln. Anilin 6 Stdn., so entsteht eine violette, halogenfreie Verbindung, die keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Tetrachlor-2,2,3,3-brom-5-dioxy-1,4-tetralin (XII).

1 Tl. der Salzsäure-Verbindung des Brom-5-diamino-1,4-naphthalins oder des Zinn doppelsalzes wird in einem Gemisch aus 9 Tln. Eisessig und 1 Tl. konz. Salzsäure verteilt und solange chloriert, bis kein Halogen mehr aufgenommen wird. Die Lösung wird zuerst dunkel, dann wieder heller, und die Tetrachlorverbindung scheidet sich zusammen mit Ammoniumchlorid und Pinksalz ab, die man nach dem Absaugen des Niederschlags durch Auswaschen mit verd. Salzsäure entfernt. Durch Einengen der Eisessig-Mutterlauge im Vakuum gewinnt man noch einen weiteren Teil des Chlorierungsproduktes. Es läßt sich aus Benzin oder auch aus Eisessig umkrystallisieren. Im ersten Falle erhält man Nadelchen, im zweiten schöne, anscheinend monokline Krystalle, Schmp. 120°. In Benzin mäßig, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol sehr leicht löslich. Ausbeute 50% d. Th.

0.1800 g Sbst.: 0.3636 g Ag Cl + Ag Br. — $C_{10}H_8O_2Cl_4Br$. Ber. 0.3636 g Ag Cl + Ag Br.

Durch Reduktion erhält man das

Dichlor-2,3-brom-5-dioxy-1,4-naphthalin (XIII).

Zu einer Lösung von 37.7 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) der Tetrachlorverbindung in 100 ccm Eisessig gibt man bei etwa 40° nach und nach eine Lösung von 50 g Zinnchlorür in 50 ccm roher Salzsäure. Die Dioxyverbindung scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder aus Benzin. Farblose Nadeln, die sich an der Luft leicht bräunen, Schmp. 196°. In Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht, etwas schwerer in Benzin, in Aceton sehr leicht löslich. Ausbeute 90% d. Th.

0.1280 g Sbst.: 0.1966 g Ag Cl + Ag Br. — $C_{10}H_8O_2Cl_2Br$. Ber. 0.1972 g Ag Cl + Ag Br.

Acetylverbindung: Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, Schmp. 154°.

Dichlor-2,3-brom-5-naphthochinon-1,4 (V).

Eine Lösung der vorher beschriebenen Dioxyverbindung in 7 Tln. Eisessig wird mit einer konz. Lösung von Eisenchlorid im Überschuß versetzt. Das sich ausscheidende Chinon wird aus Eisessig oder aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute 95% d. Th. Die Oxydation läßt sich ebensogut mit Salpetersäure ausführen. Hellgelbe, schmale prismatische Krystalle, Schmp. 180°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, mäßig in Alkohol und in Benzin. Löst sich in konz. Schwefelsäure erst beim Erwärmen mit roter Farbe.

0.1767 g Sbst.: 0.2745 g Ag Cl + Ag Br. — $C_{10}H_8O_2Cl_2Br$. Ber. 0.2742 g Ag Cl + Ag Br.

Wird eine Lösung des Chinons (3 Tle.) in 10 Tln. Eisessig oder Alkohol mit 2 Tln. Anilin einige Minuten gekocht, so erhält man in einer Ausbeute von 80% d. Th. das

Anilino-2-chlor-3-brom-5-naphthochinon-1,4 (VI)¹⁰⁾.

Dunkelrote Nadeln, Schmp. 239°. In Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0.1185 g Sbst.: 0.1080 g Ag Cl + Ag Br. — $C_{16}H_9O_2ClBr$. Ber. 0.1082 g Ag Cl + Ag Br.

¹⁰⁾ vergl. Anm. 2.

II. Chlor-5-naphthochinon-1.4 und Abkömmlinge.

(Mit G. Schürmann.)

Bei der Gewinnung dieser Verbindung gingen wir den gleichen Weg wie bei der des entsprechenden Brom-naphthochinons, nur nahm er seinen Ausgang vom Chlor-8-nitro-4-acetamino-1-naphthalin, das bei der Nitrierung des Chlor-8-acetamino-1-naphthalins als Hauptprodukt der Reaktion entsteht. Seine Darstellung und die der Zwischenprodukte erfolgte im großen und ganzen auf die gleiche Weise, wie die der entsprechenden bromhaltigen Verbindungen. Bei der Beschreibung beschränken wir uns daher im wesentlichen auf die Mitteilung der Eigenschaften und der Analysen.

Chlor-8-nitro-4-amino-1-naphthalin.

Aus seiner Acetylverbindung durch Verseifung gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in braunroten, glänzenden Täfelchen, Schmp. 203°. In Alkohol mäßig löslich, etwas leichter in Benzol, schwerer in Benzin.

0.1787 g Sbst.: 20.1 ccm N (23° 749 mm). — 0.1493 g Sbst.: 0.0948 g Ag Cl.

$C_{10}H_7O_2N_2Cl$. Ber. N 12.59, Cl 15.93. Gef. N 12.78, Cl 15.71.

Acetylverbindung: Krystallisiert aus Benzol in Nadeln, die eine kaum bemerkbare, grünliche Farbe zeigen, Schmp. 167°.

0.1746 g Sbst.: 0.0927 g Ag Cl. — $C_{12}H_9O_3N_2Cl$. Ber. Cl 13.34. Gef. Cl 13.14.

Sie ist, wie oben schon bemerkt wurde, das Hauptprodukt der Nitrierung des Chlor-8-acetamino-1-naphthalins. Das rohe Nitrierungsprodukt wird mit Alkohol angerührt und damit 1 Tag stehen gelassen. So erhält man es krystallinisch. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Chlor-5-diamino-1.4-naphthalin.

Entsteht aus der vorher beschriebenen Verbindung durch Reduktion mit Zinnchlorür. Aus der Lösung in verd. Salzsäure fällt es auf Zusatz von Ammoniak in feinen Nadeln aus, die stets ganz schwach gelb gefärbt bleiben. Schmilzt gegen 116° unter Zersetzung.

Der Cl-Gehalt wurde etwas zu hoch gefunden. Offenbar war bei der Reduktion mit Zinnchlorür, wie das ja häufig vorkommt, in geringem Maße Chlorierung eingetreten.

0.1106 g Sbst.: 0.0868 g Ag Cl. — $C_{10}H_9N_2Cl$. Ber. Cl 18.41. Gef. Cl 19.41.

Diacetylverbindung: Krystallisiert aus Eisessig in feinen, farblosen Nadelchen, Schmp. 269°.

0.0585 g Sbst.: 0.0229 g Ag Cl. — $C_{14}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 12.81. Gef. Cl 12.64.

Chlor-5-naphthochinon-1.4.

Es wird durch Oxydation einer salzsauren Lösung des Chlor-diamino-naphthalins dargestellt. Zunächst aus Alkohol und dann aus Benzin umkrystallisiert, bildet es gelbe, glänzende Nadeln, Schmp. 163°. In Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in Eisessig und in Benzin, mittelmäßig in Alkohol. Sublimiert unzerstört.

0.1867 g Sbst.: 0.4260 g CO_2 , 0.0422 g H_2O . — 0.1443 g Sbst.: 0.1069 g Ag Cl.

$C_{10}H_5O_2Cl$. Ber. C 62.34, H 2.62, Cl 18.42. Gef. 62.23, H 2.34, Cl 18.32.

Anilino-2-chlor-5-naphthochinon-1.4¹¹⁾.

Krystallisiert aus Eisessig in roten, bronzeglänzenden Nadelchen, Schmp 219°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung. In Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.0956 g Sbst.: 0.0472 g Ag Cl. — $C_{16}H_{10}O_2NCl$. Ber. Cl 12.46. Gef. Cl 12.22.

¹¹⁾ vergl. Anm. 2.

Bei mehrstündigem Kochen mit Anilin entsteht eine halogenfreie Verbindung, die aus Alkohol in dunkelvioioletten Kryställchen herauskommt, Schmp. 140°. In verd. Säuren ist sie löslich. Die Werte für Stickstoff lassen erkennen, daß sich die Reaktion nicht auf den Austausch des Halogens gegen den Anilinrest beschränkt; es müssen vielmehr noch weitere Anlinogruppen in das Molekül eingetreten sein. Bisher ist die Verbindung nicht näher untersucht.

Pentachlor-2.2.3.3.5-dioxy-1.4-tetralin.

Durch Chlorierung der Salzsäure-Verbindung des Chlor-5-diamino-1.4-naphthalins oder seines Zinn doppelsalzes gewonnen. Läßt sich aus Eisessig und aus Benzin umkrystallisieren. Farblose Blättchen. Schmilzt unscharf gegen 82°.

0.1452 g Sbst.: 0.3139 g AgCl. — $C_{10}H_3O_2Cl_5$. Ber. Cl 53.45. Gef. Cl 53.35.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür liefert es das

Trichlor-2.3.5-dioxy-1.4-naphthalin.

Wird aus Eisessig in farblosen Nadeln erhalten, die sich an der Luft bläulich färben, Schmp. 204°.

0.1503 g Sbst.: 0.2438 g AgCl. — $C_{10}H_5O_2Cl_3$. Ber. Cl 40.38. Gef. Cl 40.12.

Acetylverbindung: Weiße, derbe Nadeln, Schmp. 162°.

Trichlor-2.3.5-naphthochinon-1.4 (XIV).

Bildet sich aus der vorher beschriebenen Verbindung durch Oxydation. Krystallisiert aus Eisessig in derben, gelben Nadeln, Schmp. 156°. In Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol schwerer, in Benzin schwer löslich. Sublimiert.

0.1635 g Sbst.: 0.2738 g CO_2 0.0190 g H_2O . — 0.1123 g Sbst.: 0.1840 g AgCl.

$C_{10}H_3O_2Cl_3$. Ber. C 45.91, H 1.16, Cl 40.69. Gef. C 45.67, H 1.30, Cl 40.52.

Anilino-2-dichlor-3.5-naphthochinon-1.4¹²⁾,

das aus Eisessig in dunkelroten Nadeln krystallisiert, Schmp. 225°, aus der vorigen Verbindung und Anilin. In Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Benzin mäßig löslich.

0.2580 g Sbst.: 10.50 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{16}H_9O_2NCl_2$. Ber. N 4.42. Gef. N 4.74.

Dianilino-2.5-chlor-3-naphthochinon-1.4 (XV).

Wird die vorher beschriebene Monoanilinoverbindung längere Zeit mit Anilin in Reaktion gebracht, so wird auch das in 5-Stellung stehende Chlor gegen die Anilinogruppe vertauscht. Eine Lösung der Anilinoverbindung in 4 Tln. Xylol und 4 Tln. Anilin wird 6 Min. gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des gebildeten Dianilins aus. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man es als bronzeglänzende Nadeln, die bei 221° schmelzen. Von konz. Schwefelsäure wird es violett-blau gefärbt. Natronlauge läßt es unangegriffen. In Eisessig und Benzol ist es mäßig löslich, schwerer in Alkohol.

0.1393 g Sbst.: 9.2 ccm N (13°, 749 mm). — 0.1212 g Sbst.: 0.0447 g AgCl.

$C_{22}H_{15}O_2N_2Cl$. Ber. N 7.48, Cl 9.46. Gef. N 7.76, Cl 9.12.

Bei manchen Versuchen war die Bildung des Dianilins in kürzerer Zeit beendet, manchmal erforderte sie längeres Kochen, trotzdem anscheinend die gleichen Bedingungen gewählt waren.

Wird das Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 mit Anilin in derselben Weise behandelt, so bleibt es völlig unverändert. Daraus

¹²⁾ vergl. Anm. 2.

folgt, daß bei der Umsetzung des Anilino-dichlor-naphthochinons mit Anilin das in der 5-Stellung befindliche Halogen ausgetauscht wird.

III. Brom-5-nitro-2-amino-1-naphthalin und Umwandlungsprodukte.

Brom-5-nitro-2-amino-1-naphthalin (XVI).

Das Acetylderivat dieser Verbindung findet sich in der alkoholisch-alkalischen Mutterlauge, die bei der Verarbeitung des durch Nitrierung von Brom-5-acetamino-1-naphthalins entstehenden Gemisches aus Brom-5-nitro-4-amino-1-naphthalin¹³⁾ hinterbleibt. Die Mutterlauge wird mit starker Salzsäure angesäuert, der ausfallende Niederschlag abgesaugt und zur Entfernung von bereits gebildetem Brom-5-nitro-2-oxy-1-naphthalin mit verd. Sodalösung ausgezogen. Der Rückstand (35 g aus 100 g des Gemisches der isomeren Nitro-brom-acetnaphthalide) wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und so die reine Acetylverbindung vom Schmp. 240° erhalten. Zur Verseifung löst man sie in 5 Tln. roher Schwefelsäure und setzt nach und nach unter Rühren und ohne zu kühlen 10 Tle. Wasser hinzu. Das sich ausscheidende freie Amin läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Orangerote Nadeln, Schmp. 223°. In Benzol und Alkohol mäßig löslich, leichter in Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in alkohol. Natronlauge.

0.1189 g Sbst.: 0.0834 g Ag Br. — $C_{10}H_7O_2N_2Br$. Ber. Br 29.93. Gef. Br 29.85.

Monoacetylverbindung: Mit Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Gelbe Nadeln, Schmp. 240°.

0.1405 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{12}H_9O_3N_2Br$. Ber. N 9.07. Gef. N 9.34.

Wird im Gegensatz zur isomeren *p*-Nitroverbindung durch Alkalien schwer und durch Schwefelsäure spielend leicht verseift. Bei der Verseifung mit Alkali erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak gleichzeitig Umwandlung zum entsprechenden Naphthol-Derivat, eine Reaktion, die bei der *p*-Nitroverbindung wesentlich langsamer vor sich geht.

Diacetylverbindung: Ihre Bildung erfolgt überraschend leicht beim kurzen Aufkochen desamins mit Essigsäure-anhydrid¹⁴⁾. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln, Schmp. 133°.

0.1912 g Sbst.: 0.1017 g Ag Br. — $C_{14}H_{11}O_4N_2Br$. Ber. Br 22.76. Gef. Br 22.64.

Brom-5-nitro-2-oxy-1-naphthalin.

Kocht man 1 Tl. der Acetylverbindung des Brom-5-nitro-2-amino-1-naphthalins mit 10 Tln. Natronlauge (2-n.), so tritt unter Rotfärbung Lösung ein. Nach kurzer Zeit entwickelt sich Ammoniak, und es beginnt die Abscheidung der orangefarbenen Nadeln des Natriumsalzes der Oxyverbindung. Man kocht, bis die Ammoniak-Entwicklung aufhört (etwa 1 Stde.), säuert an und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Eisessig um. Goldgelbe Blättchen, Schmp. 142°.

0.1116 g Sbst.: 5.3 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1538 g Sbst.: 0.1081 g Ag Br.

$C_{10}H_6O_3NBr$. Ber. N 5.23, Br 29.82. Gef. N 5.46, Br 29.92.

¹³⁾ siehe Abschnitt I.

¹⁴⁾ entsprechend der Regel, daß die Diacetylierung der Amine durch *o*-Substituenten begünstigt wird; B. 27, 98 [1891]; P. Ch. S. 17, 45 [1901]; A. 346, 153 [1906].

Ich habe Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, daß diese Diacetate der Formel $R.N:C(CH_3)O.CO.CH_3$ entsprechen. Durch das Studium gemischter Diacetylverbindungen wird sich entscheiden lassen, ob das richtig ist. Fries.

Brom-5-diamino-1.2-naphthalin (XVII)

wird aus der oben beschriebenen Nitroaminoverbindung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Das sich ausscheidende salzsaure Salz trägt man in starke Natronlauge ein und reinigt das freie Diamin durch Umlösen aus Alkohol und Umkrystallisieren aus Benzin oder Benzol. Glänzende, tafelförmige, farblose Krystalle oder feine Nadeln, Schmp. 122°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, mäßig in Benzin.

0.1196 g Sbst.: 0.0948 g AgBr. — $C_{10}H_9N_2Br$. Ber. Br 33.71. Gef. Br 33.73.

Diacetylverbindung: Aus Eisessig prismatische Kryställchen, Schmp. 287°.

0.0732 g Sbst.: 0.0425 g AgBr. — $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. Br 24.86. Gef. Br 24.71.

Durch kurzes Kochen mit alkohol. Natronlauge entsteht aus der Diacetylverbindung das Methyl 2-brom-6- α, β -naphthimidazol. Man kann diese Verbindung auch unmittelbar aus dem Brom-5-nitro-2-amino-1-naphthalin durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Lösung gewinnen. Das salzsaure Salz wird durch Lösen in Wasser und Auswaschen mit konz. Salzsäure gereinigt. Die freie Verbindung krystallisiert aus Benzol in feinen, weißen Nadeln, Schmp. 242°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0.16003 g Sbst.: 0.3231 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.1106 g Sbst.: 0.0795 g AgBr.

$C_{12}H_9N_2Br$. Ber. C 55.18, H 3.48, Br 30.61. Gef. C 54.99, H 3.80, Br 30.59.

Diphenyl-2.3-brom-7-[α, β -naphtho-chinoxalin].

Aus dem *o*-Diamin mit Benzil in alkohol. Lösung erhalten. Krystallisiert aus Eisessig in hellgelben, glänzenden Nadelchen, Schmp. 214°. Wird durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt.

0.1484 g Sbst.: 0.0677 g AgBr. — $C_{24}H_{15}N_2Br$. Ber. Br 19.43. Gef. Br 19.21.

Brom-5-dichlor-3.3-dioxo-1.2-tetralin (XVIII).

1 Tl. des Diamins wird in 9 Tln Eisessig gelöst, 1 Tl. rauchende Salzsäure hinzugefügt und in die Lösung Chlor bis zur Sättigung geleitet. Das in gelblich gefärbten Krystallen sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird durch Auswaschen mit verd. Salzsäure von beigemischtem Ammoniumchlorid befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Anscheinend monokline Krystalle, Schmp. 93°. Ausbeute 80%. In Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Benzin. Krystallisiert aus Benzin in Nadelchen.

0.1396 g Sbst.: 0.2241 g AgCl + AgBr. — $C_{10}H_6O_2Cl_2Br$. Ber. 0.2151 g AgCl + AgBr.

Geht beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig-Lösung in das unten beschriebene Brom-5-chlor-3-naphthochinon-1.2 über. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Lösung erhält man das

Brom-5-chlor-3-dioxy-1.2-naphthalin (XIX).

Aus Eisessig weiße Nadeln, Schmp. 176°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

0.1771 g Sbst.: 0.2130 g AgCl + AgBr. — $C_{10}H_6O_2ClBr$. Ber. 0.2144 g AgCl + AgBr.

Diacetylverbindung: Derbe Krystalle, Schmp. 147°.

Brom-5-chlor-3-naphthochinon-1.2 (XX).

Wird die Eisessig-Lösung der Dioxyverbindung mit Salpetersäure (D. 1.4) versetzt, so fällt das Chinon in Form roter Nadeln aus. Krystallisiert aus Benzin in roten Täfelchen, Schmp. 177°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Benzin und Alkohol.

0.0972 g Sbst.: 0.1196 g AgCl + AgBr. — $C_{10}H_4O_2ClBr$. Ber. 0.1186 g AgCl + AgBr.

Gibt mit *o*-Phenylendiamin ein in hellgelben Nadeln krystallisierendes, bei 241° schmelzendes Chinoxalin-Derivat. Addiert kein Chlor, dagegen leicht Chlorwasserstoff, wobei Verbindung XVIII entsteht.

IV. Verbindungen

aus der Reihe des *lin.* [Benzo-naphtho-*p*-thiazins].

Als Ausgangsmaterial in dieser Reihe diene das

Brom-5-chlor-3-anilino-2-naphthochinon-1.4 (VI).

Wird aus Brom-5-dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 mit Anilin in der üblichen Weise gewonnen. Es hat fast die gleichen Eigenschaften, wie die bromfreie Verbindung. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 239°.

0.1185 g Sbst.: 0.1080 g Ag Cl + Ag Br. — $C_{16}H_9O_2NClBr$. Ber. 0.1082 g Ag Cl + Ag Br.

Kocht man eine Lösung der Verbindung in einem Gemisch von 4 Tln. Xylol und 4 Tln. Anilin nach Zugabe von Kupferpulver 6 Stdn., so erhält man das halogenfreie Anilino-2-naphthochinon-1.4.

Brom 9 - [*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (VIII).

Für die Darstellung dieser Verbindung aus der vorher beschriebenen benutzten wir die zur Gewinnung der bromfreien Verbindung gegebene Vorschrift¹⁵⁾. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Bläulichgrüne, prismatische Kryställchen, Schmp. 325°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Farbe der Schwefelsäure-Lösung olivgrün.

0.1408 g Sbst.: 0.2756 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.0761 g Sbst.: 0.0402 g Ag Br. — 0.0406 g Sbst.: 0.0273 g Ba SO₄.

$C_{16}H_8O_2NBrS$. Ber. C 53.63, H 2.25, Br 22.32, S 8.95.

Gef. » 53.40, » 2.61, » 22.48, » 9.23.

Sulfoxyd: Bräunlichrote, derbe Kryställchen, Schmp. 270°. In heißer Sodalaugel löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt.

0.0623 g Sbst.: 0.0310 g Ag Br. — $C_{16}H_8O_3NBrS$. Ber. Br 21.36. Gef. Br 21.18.

Durch Eisessig-Bromwasserstoff leicht reduzierbar.

Sulfon: Orangerote, glänzende Blättchen. Schmilzt über 360°. In Soda leicht löslich.

0.0903 g Sbst.: 0.0525 g Ba SO₄. — $C_{16}H_8O_4NBrS$. Ber. S 8.22. Gef. S 7.99.

Wird durch Eisessig-Bromwasserstoff nicht verändert.

Triacetylverbindung des Brom-9-dioxy-5.10-[*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazins].

Das in kochendem Essigsäure-anhydrid verteilte Chinon wird durch Zinkstaub reduziert und darnach acetyliert. Man gibt solange Zinkstaub in kleinen Anteilen hinzu, bis die Lösung sich aufhellt, filtriert ab und versetzt das Filtrat mit Wasser. Aus Eisessig krystallisiert das Reaktionsprodukt in glitzernden Blättchen vom Schmp. 299°.

0.0966 g Sbst.: 0.1918 g CO₂, 0.0307 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 0.0396 g Ag Br.

$C_{22}H_{18}O_5NBrS$. Ber. C 54.32, H 3.32, Br 16.14. Gef. C 54.17, H 3.56, Br 16.33.

Daß wirklich eine Triacetylverbindung vorliegt, die Iminogruppe also ebenfalls acetyliert ist, wurde durch Bestimmung der beim Verseifen entstehenden Essigsäure sichergestellt (0.066 g Sbst.: $C_2H_4O_2$, ber. 0.0231 g; gef. 0.0244 g). Das bei der Verseifung sich bildende Hydrochinon-Derivat wird an der Luft rasch in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt.

¹⁵⁾ A. 427, 288 [1921]. Das gleiche gilt auch für die Darstellung des Sulfoxyds und Sulfons.

Anilino-9-[*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (III).

Eine Lösung des Brom-[*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinons in einem Gemisch aus 4 Tln. Xylol und 4 Tln. Anilin wird 35 Stdn. gekocht, wobei die anfangs schmutzig grüne Lösung sich allmählich dunkelviolett färbt. Das beim Erkalten und Alkohol-Zusatz sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird mit Benzol ausgekocht und dann aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Ist es noch nicht völlig halogenfrei, so muß das Umkrystallisieren wiederholt werden. Dunkelviolette, feine, glänzende Nadeln, Schmp. 265°. Ausbeute 65% d. Th. In den gebräuchlicheren Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ziemlich löslich in Nitro-benzol und in Anilin. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelblichbraune Lösung.

0.1291 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 761 mm).

C₂₂H₁₄O₂N₂S. Ber. C 71.32, H 3.81, N 7.57. Gef. C 71.13, H 4.13, N 7.92.

Mit Hydrosulfid erhält man eine gelbe Küpe. Die Neigung, auf die tierische Faser aufzuziehen, ist wesentlich größer, als beim [*lin.*-Benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon.

p-Anisidino-9-[*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10.

Zu einer Lösung von 1 Tl. Brom-[*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon in 6 Tln. Nitro-benzol und 4 Tln. *p*-Anisidin setzt man etwas Kupferpulver und kocht 10 Stdn. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol verdünnt, das sich abscheidende Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgekocht und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Dunkelviolette, glitzernde Krystalle, Schmp. 230°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun gefärbt. Ist in Nitro-benzol und Anilin merklich löslicher als die Anilinverbindung. Gibt eine gelbe Küpe.

0.1664 g Sbst.: 0.4204 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 762 mm).

— 0.0573 g Sbst.: 0.0342 g BaSO₄

C₂₃H₁₆O₃N₂S. Ber. C 68.97, H 4.03, N 7.00, S 8.01.

Gef. » 68.92, » 4.33, » 7.37, » 8.20.

[Naphthyl-2'-amino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4

entsteht in guter Ausbeute bei 2-stdg. Kochen einer alkohol. Lösung von Dichlor- α -naphthochinon (1 Mol.) und β -Naphthylamin (2 Mol.). Es läßt sich aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisieren. In Benzol und Benzin schwer löslich, Schmp. 194°. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in alkohol. Kalilauge sind tief blau gefärbt.

0.1087 g Sbst.: 0.0457 g AgCl. — C₂₀H₁₂O₂NCl. Ber. Cl 10.63. Gef. Cl 10.64.

Benzo-1.2-[*lin.*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (II) wird aus der vorher beschriebenen Verbindung mit Natriumsulfid in der gleichen Weise dargestellt, wie es früher¹⁵⁾ für das einfache *p*-Thiazin-Derivat beschrieben ist. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich. Krystallisiert aus Nitro-benzol in tief grünblau gefärbten, metallisch glänzenden, prismatischen Kryställchen, Schmp. 300°.

0.1032 g Sbst.: 0.2786 g CO₂, 0.0309 g H₂O. — 0.1259 g Sbst.: 5 ccm N (21°, 739 mm).

— 0.1713 g Sbst.: 0.1214 g BaSO₄.

C₂₀H₁₁O₂NS. Ber. C 72.97, H 3.36, N 4.25, S 9.72.

Gef. » 73.65, » 3.35, » 4.48, » 9.74.

Sulfon: Das in Eisessig suspendierte Dinaphtho-thiazin-chinon wird mit einem Überschuß von Perhydrol solange gekocht, bis ein rein rotes Reak-

¹⁵⁾ vergl. hierzu A. 427, 283 [1921].

tionsprodukt entstanden ist, was etwa $\frac{1}{2}$ Stde. dauert. Zur Reinigung wird aus Nitro-benzol oder Anilin umkrystallisiert. Orangefarbene Blättchen, Schmp. über 400°.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe.

0.1228 g Subst.: 0.0776 g BaSO₄. — C₂₀H₁₁O₄NS. Ber. S 8.86. Gef. S 8.68.

Das Sulfón hat Säure-Eigenschaften¹⁶⁾. Aus der Lösung in Natronlauge salzt Kochsalz das rote Natriumsalz aus. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bariumchlorid ein rotes Bariumsalz.

Triacetylverbindung des

Benzo-1,2-dioxy-5.10-[lin.-benzo-naphtho-*p*-thiazins].

Durch Reduktion des oben beschriebenen Dinaphtho-*p*-thiazin-chinons mit Zinnchlorür oder beim Ansäuern der mit Hydrosulfid entstehenden Küpe erhält man das zugehörige Hydrochinon, das aber außerordentlich unbeständig ist und an der Luft rasch in das Chinon verwandelt wird. Eine Triacetylverbindung dieses Hydrochinons bildet sich, wenn man auf das in siedendem Essigsäure-anhydrid verteilte Chinon Zinkstaub zur Einwirkung bringt, bis Lösung eintritt und die Farbe nahezu verschwunden ist. Neben den beiden Oxygruppen wird hierbei auch die Iminogruppe acetyliert. Das gelblich gefärbte Rohprodukt erhält man durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein weiß, Schmp. 217°.

0.1792 g Subst.: 0.4502 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.2161 g Subst.: 0.1098 g BaSO₄.

C₂₆H₁₉O₅NS. Ber. C 68.25, H 4.18, S 7.01. Gef. C 68.54, H 4.29, S 6.98.

Beim Erwärmen der Triacetylverbindung mit Natronlauge unter Luftzutritt wird das ursprüngliche Chinon zurückgebildet.

91. H. Fühner: Die Wasserlöslichkeit in homologen Reihen.

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Bei Versuchen über die Wirkungsstärke der Narkotica an Seeigel-Eiern fand ich¹⁾ 1904 die Gesetzmäßigkeit, daß bei den normalprimären Alkoholen vom Äthyl- bis zum Heptylalkohol die Wirksamkeit derart zunimmt, daß in molaren Mengen jedes Glied 3-mal wirksamer erscheint als das vorhergehende; sie nimmt also zu im Verhältnis 1:3:3²:3³.... Das gleiche Wirkungsverhältnis fand ich wieder bei gemeinsam mit Neubauer²⁾ ausgeführten Hämolyse-Versuchen. Bei Prüfung der Alkohole an zahlreichen Wassertieren ergab sich mir³⁾ später, daß der Quotient nicht immer genau 3 beträgt, sondern zwischen 3 und 4 schwankt. Als Mittelwert aus einigen 20 Versuchsreihen berechnete sich 3.6.

Schon 1904 hat I. Traube⁴⁾ darauf hingewiesen, daß diese im Tierversuch beobachtete Gesetzmäßigkeit einer von ihm früher beschriebenen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeit parallel geht, die dahin lautet: »Gleiche Äquivalente capillar-aktiver Stoffe homologer Reihen (gewöhnliche Alkohole, Fettsäuren, Ester usw.) erniedrigen die Steighöhe des Wassers im Verhältnis 1:3:3²:3³....«. Diese auffällige Übereinstimmung

1) H. Fühner, A. Pth. 52, 69 [1904].

2) H. Fühner und E. Neubauer, ebenda 56, 333 [1907].

3) H. Fühner, Z. f. Biolog. 57, 487 [1912].

4) I. Traube, Pflügers Arch. 105, 551 [1904].