

Nacht stehen, wobei sich 1.5 g eines hellgefärbten Produktes abscheiden. Aus verd. Essigsäure krystallisiert es in hellgelben Nadeln, die bei 228—229° schmelzen. In konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich; unlöslich in kalter Kalilauge, dagegen leicht löslich beim Erwärmen.

6.827 mg Sbst.: 15.455 mg CO<sub>2</sub>, 3.214 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 61.86, H 5.16. Gef. C 61.74, H 5.27.

### Myricetin (III).

Die Entmethylierung erfolgt glatt, wenn man 1 g der Substanz in 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Zeisel) unter Zusatz von 3 g Phenol löst und im Glycerin-Bade bei 140° 30 Min. erhitzt, wobei man Kohlensäure durchleitet. Beim Abkühlen scheidet sich das tiefrot gefärbte Jodat ab. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat 2 Stdn. erhitzt. Das mit Wasser gefällte Acetat wird dann mit verd. Schwefelsäure in alkohol. Lösung durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade verseift, wobei sich das Myricetin beim Abdampfen des Alkohols als hellgelbes Pulver abscheidet. Hellgelbe Nadeln aus verd. Alkohol, die zwischen 357—360° schmelzen. Der in der Literatur angegebene<sup>6)</sup> Schmelzpunkt ist 355—360°, vermutlich 357°. Auch das Verhalten gegen Alkali (Grünfärbung, die durch blau in violett übergeht) ist die des Myricetins.

Färbevermögen auf gebeizter Baumwolle: auf Chrom rotbraun, auf Tonerde braunorange, auf Eisen schwarz, was dem Färbevermögen des Myricetins auf Wolle gut entspricht<sup>7)</sup>.

8.427 mg Sbst. (bei 160° getrocknet): 17.433 mg CO<sub>2</sub>, 2.449 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 56.61, H 3.14. Gef. C 56.41, H 3.25.

Hexaacetyl-myricetin, durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 214—216° (korr.), wie Kalf und Robinson<sup>8)</sup> gefunden haben, schmelzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Hexaacetat des Myricetins (aus Sumach-Blättern nach Perkin und Hummel dargestellt) lag bei 214—216° (korr.).

7.642 mg Sbst.: 15.834 mg CO<sub>2</sub>, 2.783 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 56.84, H 3.85. Gef. C 56.51, H 3.98.

## 59. Richard Willstätter und Leonhard Schuler: Über Bildung indigoider Verbindungen aus halogenierten Naphtholen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 4. Januar 1928.)

### Einleitung.

Viele halogenierte Naphthole gehen unter der Einwirkung von Silberoxyd oder Bleidioxyd leicht in farbige Stoffe über, z. B. in blaue, rote und grüne, meistens wenig beständige Verbindungen. Dabei pflegen jene Reagenzien nicht nur zu dehydrieren, sondern daneben Halogen-

<sup>6)</sup> Perkin und Hummel, Journ. chem. Soc. London **77**, 429 [1900].

<sup>7)</sup> Perkin und Hummel, Journ. chem. Soc. London **69**, 1287 [1896].

<sup>8)</sup> Kalf und Robinson, I. c., S. 184.

<sup>1)</sup> Kurzer Auszug aus der Inaugural-Dissertation von L. Schuler, Universität München, 1925, durch einige spätere Versuche ergänzt.

wasserstoff abzuspalten, oder die Abspaltung von Halogenwasserstoff ist die erste und die hauptsächliche Reaktion. Als wir diesen schönen Reaktionen bei den Monoacetylverbindungen von Dichlor- und Dibrom-1.5-dioxy-naphthalin begegneten, begannen wir sie in einigen einfacheren Fällen genauer zu verfolgen, namentlich beim 2.4-Dibrom-1-naphthol, bei der entsprechenden Dichlor- und den Chlor-Brom-Verbindungen. Am leichtesten scheint sie beim 2-Brom-1-naphthol einzutreten.

Es ist schon öfters beobachtet worden, daß dieses Dibrom-naphthol leicht einen tiefblauen Farbstoff bildet, es fehlt aber noch in der Literatur der Versuch einer Erklärung. Beim 2.4-Dichlor-1-naphthol erwähnte Th. Zincke<sup>2)</sup>, daß es sich beim Übergießen mit Lauge blau färbt, und er wollte dies auf eine Beimischung von Ketochlorid zurückführen. Eingehender untersuchte in Zinckes Laboratorium G. Dahmer<sup>3)</sup> die analoge Erscheinung beim Dibrom-naphthol. Nach seinen Angaben zersetzen sich dessen alkalische Lösungen fast augenblicklich unter Abscheidung eines blauen Farbstoffes. Eine Analyse von Dahmer, nach der das Umwandlungsprodukt nur 25% Brom, nämlich auf C<sub>10</sub> nur 0.6 Atome Brom enthalten sollte, ließ den Farbstoff ganz rätselhaft. Dahmer hielt ihn für ein „Kondensationsprodukt, dessen Entstehung vielleicht an das Vorhandensein einer kleinen Verunreinigung geknüpft ist“. Aber die sorgfältigste Reinigung dieses Naphthols bewirkt keine Abschwächung der Farbreaktion. Die Farbstoffbildung vollzieht sich überraschend leicht; sie erfolgt, wie H. Franzen und G. Stäuble<sup>4)</sup> gelegentlich beobachteten, ohne indessen auf die Reaktion einzugehen, sehr leicht katalytisch bei Berührung des Dibrom-naphthols mit metallischem Kupfer. Bei dieser Katalyse, für die Spuren von Kupfer hinreichen, und bei der Behandlung des Dibrom-naphthols mit Alkalien unter verschiedenen Bedingungen entsteht die indigo-ähnliche Substanz nicht in kristallisiertem Zustand, auch nicht in einheitlichem. Der Bromgehalt, meistens zwischen 33 und 34½%, liegt immer etwas tiefer als der berechnete Wert (36%) für Austritt eines Mols Bromwasserstoff. Reiner und in kristallisierter Form bildet sich der Farbstoff bei Einwirkung von Pyridin auf das Dibrom-naphthol in der Kälte. Sauerstoff wirkt nicht mit bei der Reaktion, aber das Reaktionsprodukt verbraucht leicht weiterhin Sauerstoff. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert die indigoide Verbindung ein wohlkristallisiertes farbloses Dibrom-dinaphthol, das mit einer durch Bromierung aus  $\alpha$ -Dinaphthol entstehenden Verbindung identisch zu sein scheint. Die Struktur des  $\alpha$ -Dinaphthols ist noch nicht sicher bestimmt. Die Naphthalinreste sind entweder in  $\beta$ -Stellung oder in  $\alpha$ , nämlich *para* zu den Hydroxylen, verknüpft. Die erstere Annahme scheint uns (nach leider unfertigen Ergebnissen der Zinkstaub-Destillation) den Vorzug zu verdienen.

Die Zersetzung des Dibrom- $\alpha$ -naphthols und analoge Reaktionen vieler halogenerter Oxy-naphthaline erinnern an die Erscheinungen, die in den schönen Untersuchungen von R. Pummerer<sup>5)</sup> und von St. Gold-

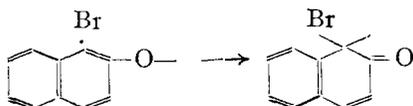
<sup>2)</sup> B. **21**, 1027, u. zw. S. 1035 [1888].

<sup>3)</sup> A. **333**, 346, u. zw. S. 352 und 369 [1904].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **103**, 352, u. zw. S. 362 [1922].

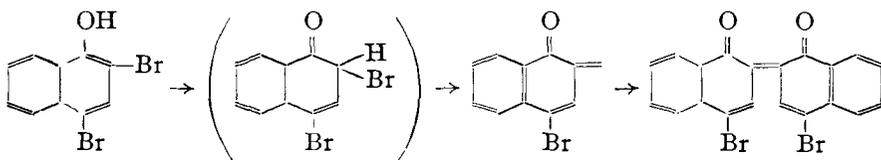
<sup>5)</sup> „Über die Oxydation der Phenole“, R. Pummerer und F. Frankfurter, I.: B. **47**, 1472 [1914], VI.: B. **52**, 1416 [1919]; R. Pummerer und E. Cherbuliez, II.: B. **47**, 2957 [1914], III.: B. **52**, 1392 [1919], V.: B. **52**, 1414 [1919]; R. Pummerer, IV.: B. **52**, 1403 [1919]; R. Pummerer, D. Melamed und H. Puttfarcken, VII.: B. **55**, 3116 [1922]; R. Pummerer, H. Puttfarcken und P. Schopflicher, VIII.: B. **58**, 1808 [1925]; R. Pummerer und A. Rieche, IX.: B. **59**, 2161 [1926].

schmidt<sup>6)</sup> über die Dehydrierung der Phenole aufgeklärt wurden. Als erstes Produkt der Dehydrierung eines Phenols wird ein Aroxyll angesehen, das in der tautomeren Form eines Keto-methyl-Radikals aufzutreten vermag, z. B.:



Durch Vereinigung von 2 Aroxylen oder von einem Aroxyll und einem Keto-methyl entstehen dann die dimeren Oxydationsprodukte, die in einer Anzahl von Fällen wie beim 2-Oxy-1.1-binaphthylenoxyd, dem 1-Methyl-2-naphthol, dem 1-Brom-2-naphthol von R. Pummerer und seinen Schülern, z. B. beim Phenanthrenhydrochinon-monoalphylläther und beim Mesitol von St. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern beschrieben wurden.

In den Fällen, von denen unsere Arbeit handelt, ist es nicht Dehydrierung, sondern Abspaltung von Halogenwasserstoff, die, vielleicht nach intermediärer Bildung einer Ketoform, ein Radikal entstehen läßt, und zwar ein zweiwertiges, wahrscheinlich orthochinoides:



Die Vereinigung zweier solcher Radikale führt zu einem Indigoid, das nach einem Vorschlag von P. Friedländer<sup>7)</sup> als Bis-Brom-naphthalin-Indigo zu bezeichnen ist. Es erscheint als Analogon eines Farbstoffs, den Fr. Russig<sup>8)</sup> durch Oxydation von 1.4-Dioxy-naphthalin-monomethyläther, z. B. mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung, erhalten und den P. Friedländer als Bis-Methoxy-naphthalin-Indigo erklärt hat.

Die angegebene Formel ist allerdings nicht streng bewiesen. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß Kondensation in *para*-Stellung erfolgt, also unter Bildung eines Lignons. Der Farbstoff kann wenigstens, da auch das zweite Bromatom leicht austritt, eine Beimischung von Naphtholignon enthalten. Die Ausbeute an der krystallisierten Leukoverbindung übersteigt nicht  $\frac{2}{3}$ . Auch beim *o*-Chlor-*p*-brom- $\alpha$ -naphthol treten Chlor- und Bromwasserstoff aus, sogar beim *p*-Chlor-*o*-brom- $\alpha$ -naphthol wird neben überwiegendem Bromwasserstoff ein wenig Chlorwasserstoff abgespalten.

Merkwürdig ist die große Neigung zur Radikalbildung bei den halogenierten Naphtholen. Bekanntlich hat  $\alpha$ -Naphthol im Gegensatz zum Indoxyl keine große Neigung, den Bis-Naphthalin-Indigo zu bilden. Auch die Leukoverbindung unseres Farbstoffs zeigt nichts von der leichten Rückbildung des indigoiden Systems, wie sie Indigweiß kennzeichnet. Es ist also

<sup>6)</sup> „Über einwertigen Sauerstoff“, St. Goldschmidt, I.: B. 55, 3194 [1922]; St. Goldschmidt und W. Schmidt, II.: B. 55, 3197 [1922]; St. Goldschmidt und H. Bernard, B. 56, 1953 [1923].

<sup>7)</sup> B. 41, 772 [1908] und 42, 1058 [1909].

<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 62, 30, u. zw. S. 52 [1900].

in dem hier beschriebenen Fall nur die Halogenwasserstoff-Abspaltung un-  
gemein begünstigt. Es bedarf beim Dibrom-naphthol und beim 4-Chlor-  
2-brom-1-naphthol nur der geringen Deformation der Atomgruppe  
—C(OH) = C(Br)—, die durch Annäherung des Katalysators hervorgerufen  
werden kann, um unter Umständen explosionsartig das Molekül in Brom-  
wasserstoff und einen Rest mit Doppelvalenzlücke zerfallen zu lassen. Der  
einfachste derartige Fall, die Farbstoffbildung aus 2-Brom-1-naphthol, ver-  
dient genauer untersucht zu werden<sup>9)</sup>. Unsere Arbeit mußte unvollendet ab-  
gebrochen werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Halogenierte Oxy-naphthaline.

##### 4.8-Dichlor-1.5-dioxy-naphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Diacetylverbindung. Leitet man in die Lösung von 1.5-Dioxy-  
naphthalin im 50-fachen an Eisessig unter Kühlung mit Eiswasser etwas  
mehr als die berechnete Menge Chlor ein und versetzt dann mit Wasser bis  
zur beginnenden Trübung, so krystallisiert das schwach gelbliche Reaktions-  
produkt aus. Es ist heiß in Eisessig leicht löslich, kalt etwas mehr als das  
Ausgangsprodukt; bei gewöhnl. Temp. löslich in 125 Vol.-Tln. Benzol.  
Schmp. (korr.) 154° unter Grünfärbung und Zersetzung.

0.1666 g Sbst.: 0.1536 g AgCl (nach Carius).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 22.66. Gef. Cl 22.81.

Zur Verseifung behandelt man das Acetat im Vakuum mit dem  
Doppelten der berechneten Menge  $n/2$ -Lauge, bis Lösung erfolgt ist. Das  
beim Ansäuern abgeschiedene Dichlor-dioxy-naphthalin bildet beim  
Umkristallisieren aus Eisessig und aus Benzol blaßgelbe Nadeln (ohne Krystall-  
Lösungsmittel) vom Schmp. 189—190° (korr.). In Alkohol in der Wärme  
sehr leicht, in Benzol noch leichter löslich; in der Kälte lösen sich 0.5 g in  
100 ccm Benzol.

0.1997 g Sbst.: 0.2508 g AgCl (nach Carius).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 30.98. Gef. Cl 31.07.

Die alkalische Lösung färbt sich bei Luft-Zutritt rasch rotviolett, dann  
braun. Mit Diazobenzol entstehen Mono- und Dis-azofarbstoff; die ätherischen  
Lösungen beider schlagen mit  $n/10$ -NaOH in mehr violettes Rot um, aber nur  
der Monoazofarbstoff zieht in die Lauge. Das Dichlor-dioxy-naphthalin wird  
in Äther von Silberoxyd sehr träge angegriffen. Mit Bleidioxid  
(dem 5-fachen Gewicht) entstehen, ebenso aus dem Dibrom-dioxy-naphthalin,  
am besten bei gelindem Anwärmen schöne tiefgrüne Lösungen, die keine  
Chinon-Reaktionen zeigen; mit Säure schlagen sie in gelb um.

<sup>9)</sup> Das bekannte 2-Chlor-1-naphthol bildet beim Stehen seiner soda-alkalischen  
Lösung und das noch unbekannt 2-Brom-1-naphthol schon beim Versuch seiner  
Bildung aus  $\alpha$ -Naphthol mit Brom in alkalischer Lösung schön blaue Flocken, in denen  
die Grundsubstanz des hier beschriebenen halogen-haltigen Farbstoffs enthalten zu sein  
scheint. Hier ist auch an die langbekannte Chlorkalk-Reaktion des  $\alpha$ -Naphthols und an  
die Reaktion von Léger, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 546 [1897], mit Hypobromit  
auf  $\alpha$ -Naphthol zu erinnern.

4.8-Dibrom-1.5-dioxy-naphthalin,  $C_{10}H_6O_2Br_2$ .

Bei der Einwirkung von Brom in geringem Überschuß auf die kalte gesättigte Eisessig-Lösung des Dioxy-naphthalin-acetats geht während der erforderlichen Reaktionsdauer von einigen Stunden durch die Wirkung der Bromwasserstoffsäure ein Acetylrest verloren. Die Monoacetylverbindung, die also das Hauptprodukt der Reaktion bildet, verdient Beachtung wegen ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel (s. u.). Nach Entfernung von unverbrauchtem Brom mit schwefeliger Säure und Versetzen mit Eis bis zur beginnenden Trübung krystallisieren von diesem Acetat fast 80% d. Th. aus. Es ist in Eisessig, Alkohol, Benzol heiß sehr leicht, kalt schwer, in Äther leicht löslich. Langgestreckte, dreieckige Blättchen vom Schmp. 165.5° (korr.); kompakte Krystalle sind hellgelblich.

0.1430 g Sbst.: 0.1508 g AgBr (nach Carius).

$C_{12}H_8O_3Br_2$ . Ber. Br 44.41. Gef. Br 44.88.

Mit Essigsäure-anhydrid und ein paar Tropfen Pyridin (Verfahren von A. G. Perkin und F. M. Perkin<sup>10</sup>) entsteht die Diacetylverbindung, die sich auch bei der Bromierung, freilich schwierig, isolieren läßt. Rautenförmige Täfelchen vom Schmp. 131° (unkorr.). In heißem Alkohol sehr leicht, in Benzol heiß sehr leicht, kalt mäßig löslich, Toluol bietet größeren Löslichkeitsunterschied; in Ligroin fast unlöslich.

0.1376 g Sbst.: 0.1298 g AgBr (nach Carius).

$C_{14}H_{10}O_4Br_2$ . Ber. Br 39.77. Gef. Br 40.14.

Das Dibrom-dioxy-naphthalin erhielten wir aus dem Acetat im evakuierten Gefäß bei Einwirkung überschüssiger  $n/_{10}$ -NaOH in der Kälte. Bläßgelbliche Nadeln vom Schmp. 147.5° (unt. Zers.); in Ligroin heiß mäßig, kalt schwer löslich, in Benzol schwerer löslich als das Monoacetat, nämlich 1 g in 50 ccm.

0.1211 g Sbst.: 0.1439 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_6O_2Br_2$ . Ber. Br 50.27. Gef. Br 50.57.

## Farbreaktionen einiger halogenierter Naphthole.

Monoacetyl-dibrom-1.5-dioxy-naphthalin liefert in ätherischer Lösung mit Silberoxyd rasch rotviolette, dann blaue Färbung, mit Bleidioxyd entsteht sogleich eine rein blaue Lösung, die sich erst in mehreren Stunden entfärbt; sie entbindet aus Jodwasserstoff kein Jod, sondern gibt damit Farbumschlag in gelb. In diesem Verhalten gleicht das Monoacetat den Halogen-Substitutionsprodukten des einfachen  $\alpha$ -Naphthols. Aus 4-Chlor-1-naphthol entstehen mit Silberoxyd zuerst blaue, aus 2-Chlor-1-naphthol rote Lösungen; bei längerer Einwirkung verwischt sich der Unterschied zwischen beiden, die Lösungen nehmen Permanganat-Farbe an. 2.4-Dichlor- und -Dibrom-1-naphthol geben mit Silberoxyd blauviolette, mit Bleidioxyd rotviolette Lösungen; bei gelindem Erwärmen werden die Färbungen intensiv. Der Schlamm enthält in allen diesen Fällen beträchtliche Mengen Metallhalogenid.

1.4-Dichlor- und -Dibrom<sup>11</sup>)-2.3-dioxy-naphthalin liefern mit Silberoxyd und mit anderen Oxyden goldgelbe Äther-Lösungen ohne Chinon-Merkmale. Sie hinterlassen orangerote und granatrote Substanzen, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Vereinigung mehrerer Moleküle gebildet werden. Der Schlamm enthält Halogensilber und metallisches Silber.

<sup>10</sup>) Journ. chem. Soc. London **93**, 1186, u. zw. S. 1191 [1908].

<sup>11</sup>) Die nach Th. Zincke und K. Fries, A. **334**, 342, u. zw. S. 361 [1904], dargestellte Verbindung fanden wir von der veröffentlichten Beschreibung darin abweichend, daß sie aus Kaliumjodid kein Jod frei macht; diese Wirkung scheint von beigemischem Ketobromid hervorgerufen worden zu sein.

4-Brom-1,5-dioxy-naphthalin,  $C_{10}H_7O_2Br$ .

Bei der oben beschriebenen Bromierung des Dioxy-naphthalin-acetats tritt als Nebenprodukt die Monobromverbindung auf, deren Diacetat aus Benzol in dreieckförmigen Blättchen vom Schmp.  $138^{\circ}$  krystallisiert. Es ist in etwa 33 Tln. Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme löslich, ebenso in Benzol.

0.1232 g Subst.: 0.0710 g AgBr (nach Carius).

$C_{14}H_{11}O_4Br$ . Ber. Br 24.85. Gef. Br 24.53.

Das freie Brom-dioxy-naphthalin bildet, aus Alkohol oder Toluol umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp.  $116^{\circ}$ .

0.1539 g Subst.: 0.1220 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_7O_2Br$ . Ber. Br 33.45. Gef. Br 33.90.

2-Chlor-4-brom-1-oxy-naphthalin,  $C_{10}H_6OClBr$ .

Bei der Einwirkung von Brom auf die 20-proz. Eisessig-Lösung des 2-Chlor- $\alpha$ -naphthols krystallisieren Nadeln vom Schmp.  $112^{\circ}$  in fast quantitativer Ausbeute aus. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin; 100 ccm Toluol lösen bei  $0^{\circ}$  5 g, bei Zimmer-Temperatur das Doppelte.

0.2002 g Subst.: 0.2598 g AgCl + AgBr, nach Behandlung mit Chlor 0.2258 g AgCl.

$C_{10}H_6OClBr$ . Ber. Cl 13.78, Br 31.04. Gef. Cl 14.14, Br 30.53.

Zum Unterschied von Dibrom- $\alpha$ -naphthol wird die alkoholische Lösung durch metallisches Kupfer nicht zersetzt. Auch Pyridin wirkt in der Kälte nicht ein, und es gibt in der Wärme nur ein mißfarbiges Zersetzungsprodukt. Hingegen entsteht mit Alkalihydroxyd oder -carbonat ein leuchtend blauer Farbstoff. Dabei tritt sowohl Chlor- wie Bromwasserstoff aus. Ähnlich verhält sich (vergl. Fußnote 9) 2-Chlor- $\alpha$ -naphthol, das bei längerem Stehen in alkalischer Lösung schön blaue Flocken abscheidet.

4-Chlor-2-brom-1-oxy-naphthalin,  $C_{10}H_6OClBr$ .

Beim Bromieren von 4-Chlor- $\alpha$ -naphthol in Eisessig scheidet sich die Verbindung fast quantitativ ab. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, schon in der Kälte ziemlich leicht löslich. Toluol löst bei  $0^{\circ}$  9 g, bei Zimmer-Temperatur 20 g in 100 ccm. Farblose Nadeln vom Schmp.  $96^{\circ}$ .

0.1828 g Subst.: 0.2377 g AgCl + AgBr, nach Einwirkung von Chlor 0.2071 g AgCl.

$C_{10}H_6OClBr$ . Ber. Cl 13.78, Br 31.04. Gef. Cl 14.38, Br 30.98.

Dieses Chlor-brom-naphthol verhält sich ganz ähnlich dem genauer untersuchten Dibrom-naphthol. Schon in alkoholischer Lösung bei Berührung mit Kupfer, auch mit Pyridin in der Kälte, natürlich mit Alkalien, entsteht blauer Farbstoff, mit Pyridin in krystallisierter Form. Dabei tritt hauptsächlich Bromwasserstoff, nur wenig Chlorwasserstoff aus (gef. im Farbstoff 15.7 und 16.3 Cl, 3.8 und 3.9 Br).

2-Brom-1,4-dioxy-naphthalin,  $C_{10}H_7O_2Br$ .

Das nach C. Liebermann und S. Schloßberg<sup>12)</sup> gewonnene Brom- $\alpha$ -naphthochinon läßt sich, in Äther suspendiert, durch Schütteln mit Zinkstaub unter Zugabe von Eisessig, gegen Ende auch von Salzsäure zum

<sup>12)</sup> B. 32, 546, 2095 [1899].

Hydrochinon reduzieren. Der ungelöste Anteil des Chinons geht dabei in Lösung, die anfangs gelb ist, dann bräunlichrot wird und sich schließlich entfärbt. Nach Waschen und Trocknen wird die ätherische Lösung im Vakuum verdampft und der Rückstand aus Toluol umkrystallisiert, worin die Substanz heiß mäßig, kalt schwer löslich ist. Auch aus wasser-haltigem Eisessig und aus Benzol läßt sie sich gut umkrystallisieren. Sie ist kalt in 46 Tln., heiß in 8,7 Tln. Benzol löslich. Farblose Nadeln vom Schmp. 113—114°. Die benzolische Lösung wird bei Einwirkung von Bleidioxyd gelb.

0,1499 g Sbst.: 0,1180 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_7O_2Br$ . Ber. Br 33,45. Gef. Br 33,50.

0,1294 g Sbst. in 12,00 g Benzol, 0,1811 g Sbst. in 7,00 g Benzol:  $\Delta = 0,110^\circ$ ,  $0,305^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 239. Gef. Mol.-Gew. 260, 228.

## II. Farbstoffbildung aus 2,4-Dibrom-1-naphthol.

1. Durch Alkalien: Wenn man das schwer benetzbare Naphthol mit Wasser zu einer Paste verreibt, oder wenn es in Form einer aus Eisessig-Lösung in zarten Flöckchen abgeschiedenen Fällung verwendet wird, so löst es sich in Alkalilauge leicht und vollständig auf, sogar in Carbonaten ziemlich rasch. Immer von der Gefäßwand her und, wo nur einzelne ungelöste Partikel vorkommen, stets von diesen aus entsteht schnell eine tiefblaue, kupferglänzende Haut und ein Niederschlag von indigo-ähnlichen Flöckchen. Nach kurzem läßt sich aus der alkalischen Flüssigkeit gar kein Ausgangsmaterial mehr fällen. In zu konzentrierten alkalischen Lösungen unterbleibt die Farbstoffbildung gänzlich. Versetzt man die alkoholische Lösung mit verhältnismäßig geringen, aber genügenden Mengen  $n/2$ -KOH, so erfolgt die Reaktion; vermischt man sie aber auf einmal mit viel Kalilauge, so tritt auch tagelang keine Färbung und keine Fällung ein. Der fertige Farbstoff ist eben auch gegen starke Laugen nicht beständig.

Folgende Ausführungsweisen sind bemerkenswert: Das Dibrom-naphthol löst sich in der Kälte spielend in der 3-fachen Menge Aceton. Diese Lösung versetzen wir mit  $n/2$ -Kaliumcarbonat im Überschuß und zwar unter Kühlung, weil die Flüssigkeit sonst sehr heiß wird. Vorübergehend wird die Aceton-Lösung intensiv blau, dann scheidet sich ein Brei von anscheinend mikrokrySTALLINEM Farbstoff aus. — Die Lösung des Dibrom-naphthols in Äther oder Benzol wird mit Soda-Lösung oder Lauge unterschichtet. Von der Berührungsfäche aus breitet sich, rasch beim Umschütteln, Blaufärbung aus, die Lösungen in den organischen Solvenzien werden zunächst rein und intensiv blau, sodann erfolgt Abscheidung. Dann wird die Farbe der Lösungen, der Mutterlaugen, mehr violett und zwar rötlich-violett in Äther, blau-violett in Chloroform.

Der Farbstoff bindet kein Alkali. Wir ließen ihn in  $n/2$ -KOH entstehen und verdrängten die Mutterlauge, um etwaige hydrolytische Spaltung eines Salzes zu vermeiden, auf der Nutsche nur mit 2-n.  $K_2CO_3$ . Nach Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum wurden solche Präparate, denen natürlich Kaliumcarbonat anhaftete, verascht. Die Menge des an  $CO_2$  gebundenen Kaliums ergab sich aus Bestimmungen der Kohlensäure, die von verd. Salpetersäure frei gemacht wurde, und zur Kontrolle wurde noch das in das salpetersäure-haltige Filtrat übergegangene Kalium ermittelt. Kalium (4,9 und 5,6%) war fast nur in Form von Kaliumcarbonat vorhanden.

Sauerstoff wirkt bei der Bildung des Indigoids nicht mit. In einem mit Wasserstoff gefüllten, dann evakuierten Apparat, der in Vergleichsversuchen mit Kalilauge und Pyrogallol auf Zuverlässigkeit geprüft war, ließen wir in eine wäßrige Suspension des Dibrom-naphthols Kalilauge einfließen. Die Reaktion verlief wie in offenen Gefäßen. Andere Versuche nahmen wir in einem Kolben vor, an den eine Gasbürette mit 33-proz. Kalilauge als Sperrflüssigkeit angeschlossen war. Der Kolben wurde dauernd bei 0° gehalten. Zuerst ließen wir durch einen Tropftrichter Aceton, dann eine Aceton-Lösung des Naphthols (0.001 Mol.), dann 2-n.  $K_2CO_3$  einfließen. Nach 2 Stdn. hatte der Meniscus der Bürette noch denselben Stand wie nach Einlaufen der Pottasche, aber in weiteren 36 Stdn. erfolgte Absorption von 41 ccm (red. Vol.), somit mehr als 1 Mol. Sauerstoff. Analoge Versuche mit dem Pyridin-Verfahren bestätigten dieses Ergebnis. In Luft oder in reinem Sauerstoff erfolgte während der Farbstoffbildung keine Volumänderung, dagegen über Nacht Verbrauch von 26.5 ccm (red. Vol.) Sauerstoff. Auch die katalytische Bildung durch Kupfer verfolgten wir im geschlossenen, mit Sauerstoff gefüllten Apparat. In einem solchen Versuch schied sich ebenfalls die ganze Ausbeute ab, ohne daß Volumänderung erfolgte. Dagegen verbrauchte der schon gebildete Farbstoff über Nacht etwa  $1\frac{1}{5}$  Mol. Sauerstoff.

Die Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffs fanden wir in mehreren, sehr rasch ausgeführten Versuchen genau mit der für 1 HBr berechneten übereinstimmend.

Zum Beispiel wurden 2.5806 g Sbst. in 15 ccm Aceton gelöst und mit 1.6 g  $K_2CO_3$  in 20 ccm Wasser unter Kühlung versetzt. Nach 30 Sek. schien die Farbstoffbildung vollendet. Das Volumen wurde sofort auf 500 ccm gebracht und die Mutterlauge in einen 250-ccm-Meßkolben filtriert. Das Filtrat lieferte 0.8113 g AgBr, entspr. 0.6910 g Br in 500 ccm. Die Theorie für 1 HBr verlangte 0.6832 g. Ein zweiter Versuch ergab 99.8 % d. Th. Hingegen fanden wir bei Anwendung von viel mehr Alkali größere Mengen von Bromwasserstoff in der Mutterlauge, z. B.  $1\frac{1}{4}$  Mol.

2. Durch katalytische Zersetzung: Die Lösung des Dibrom-naphthols in Alkohol färbt sich blau, sobald sie mit metallischem Kupfer in Berührung kommt, besonders rasch beim Anwärmen. Die Farbe der Lösung wird intensiv, dann scheidet sich ein Brei des Farbstoffs ab, nicht in krystallisierter Form. Die Mutterlauge enthält etwas unverändertes Ausgangsmaterial und viel freien Bromwasserstoff.

3. Durch Pyridin: Die schönsten Präparate gewinnt man aus den Lösungen des Dibrom-naphthols in Pyridin; es löst sich darin spielend auf, die zunächst farblose Flüssigkeit beginnt bald, sich zu färben, die Färbung vertieft sich schnell, und mit einem Schlage füllt sich die rein blaue Lösung mit dichtem Niederschlag, einem Gemenge von undurchsichtigen, kupfrig glänzenden Kryställchen, von Prismen und Nadeln, mit farblosem Pyridin-Hydrobromid. Verwendet man wenig Pyridin, so erfolgt die Reaktion explosionsartig.

In einem Versuch mit sehr wenig Aceton und nur  $2\frac{1}{2}$  Mol. Pyridin lieferte nach Verdünnen mit Wasser und Filtrieren die Mutterlauge genau die für 1 HBr berechnete Menge Bromsilber. Aber der Reaktionsverlauf ist auch bei dieser Methode nicht immer so glatt. In einem zweiten Versuch mit etwas mehr Pyridin und Aceton wurden 129 % der theoretischen Menge HBr abgespalten. In der Tat gab eine Mutterlauge des mit Pyridin gebildeten kryst. Farbstoffs auf Zusatz von Wasser einen viel brom-ärmeren, gleichfalls dunkelblauen Niederschlag; dieses Nebenprodukt enthielt nur 18.9 % Br.

## Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die getrockneten Präparate geben mit Äther nur sehr verdünnte, mehr oder weniger rotstichig violette Lösungen; besser lösen Aceton und Benzol, leicht Chloroform, dieses mit bläustichig violetter bis blauer Farbe; in Petroläther unlöslich. Die Lösungen sind nicht haltbar, sie werden mißfarbig. Auch Säuren wirken leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv grüner Farbe.

Die Analysen von 11 Präparaten der verschiedenen Darstellungen ergaben um etwa 4% schwankende Bromgehalte. Der Farbstoff pflegt also nicht ganz einheitlich zu sein, wie schon aus der Bildung eines brom-ärmeren Nebenprodukts beim Verfahren 3 hervorging. Daher sollen nur diejenigen Bestimmungen angeführt werden, zu denen einige aus Pyridin-Lösung erhaltene Krystallisationen gedient haben, und zwar nach Waschen mit Pyridin, Alkohol und Äther und Trocknen im Exsiccator.

0.1694, 0.1706 g Sbst.: 0.3409, 0.3463 g CO<sub>2</sub>, 0.0376, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. — 0.1748, 0.1768 g Sbst.: 0.3590, 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0430, 0.0417 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620, 0.1930 g Sbst.: 0.1320, 0.1545 g AgBr (nach Carius). — 0.1792, 0.2010 g Sbst.: 0.1392, 0.1557 g AgBr (nach Carius).

$C_{20}H_{10}O_2Br_2$ .  
Ber. C 54.31, H 2.28, Br 36.17.  
Gef. „ 54.82, 55.36, 56.01, 55.85, „ 2.48, 2.61, 2.75, 2.64, „ 34.53, 34.07, 33.06, 32.96.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol sprach für die Formel der Dinaphthylverbindung, aber sie ist in Anbetracht der Veränderlichkeit der Substanz beim Aufbewahren und in Lösung nicht zuverlässig.

Aus 2,4-Dichlor-1-naphthol, auch aus den reinsten, von Ketochlorid freien Präparaten, entsteht bei der Einwirkung von Alkalicarbonat und -hydroxyd in gelinder Wärme oder bei längerem Stehen in der Kälte, aber nicht durch Pyridin, der analoge Farbstoff, der ultramarinblaue Flocken und violette ätherische, tiefblauviolette benzolische Lösungen bildet.

0.1693, 0.1916, 0.1770, 0.1814 g Sbst.: 0.1393, 0.1566, 0.1525, 0.1485 g AgCl (nach Carius).

$C_{20}H_{10}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 20.09. Gef. Cl 20.35, 20.22, 21.31, 20.25.

Auch Ferricyankalium verwandelt das Dichlor-naphthol in dunkelblauen Farbstoff. Dabei ist kein konstanter Verbrauch von Oxydationsmittel festzustellen, was an die merkwürdigen Beobachtungen von G. Vortmann<sup>13)</sup> beim Lautemannschen Rot erinnert.

III. Reduktion zum Dibrom- $\alpha$ -dinaphthol.

Die Reduktion gelingt z. B. in alkohol. Lösung durch Zinnchlorür, am besten aber in ätherischer Suspension des Farbstoffs mit Zinkstaub unter Zusatz von wenig Eisessig. Neben dem krystallisierten Hauptprodukt der Reduktion treten brom-ärmere, leichter lösliche, amorphe Substanzen auf, beim Verarbeiten von krystallisiertem Farbstoff in geringerer Menge als beim amorphen. Es läßt sich nicht vermeiden, daß aus einem Teil der Substanz Bromwasserstoff abgespalten wird. Die besten Ausbeuten an umkrystallisiertem Dibrom-dinaphthol betragen 66%.

Das Dibrom-dinaphthol wurde gereinigt durch aufeinanderfolgende Umkrystallisationen aus Toluol, Nitro-benzol und aus Äthylenbromid, das dafür besonders geeignet ist. Es bildet bei 219° (unt. Zers.) schmelzende, farblose Nadeln, die sich an der Luft und am Licht allmählich grau und schwach violett färben. In Alkohol kalt schwer, heiß leichter löslich, auch

<sup>13)</sup> B. 56, 234 [1923].

in heißem Eisessig ziemlich leicht, in Aceton leicht. Beim Kochen löst sich 1 g in etwa 200 ccm Benzol und in etwas mehr als der halben Menge Toluol, bei 0° in 5 l Toluol.

Der Äther-Lösung wird die Substanz durch Alkalicarbonat entzogen. Oxydationsmittel wie Ferricyankalium und Brom wirken auf die alkalische Lösung unter Bildung blauer Farbstoff-Flocken. Mit Silberoxyd und Bleidioxyd liefert die ätherische Lösung über ein gelbes Zwischenprodukt eine schön violettblaue Färbung, übereinstimmend mit Lösungen des beschriebenen Farbstoffs.

Für die Analyse haben Präparate aus verschiedenen Reduktionsversuchen gedient; die Werte für Brom überschritten die üblichen Fehlergrenzen, aber die Analyse des Dimethyläthers (s. u.) stimmte scharf.

0.1839, 0.1672 g Sbst.: 0.3634, 0.3331 g CO<sub>2</sub>, 0.0491, 0.0466 g H<sub>2</sub>O. — 0.1467, 0.1760 g Sbst.: 0.2914, 0.3489 g CO<sub>2</sub>, 0.0385, 0.0449 g H<sub>2</sub>O. — 0.1588, 0.1790, 0.1659 g Sbst.: 0.1321, 0.1470, 0.1377 g AgBr (nach Carius). — 0.1911, 0.1866 g Sbst.: 0.1584, 0.1564 g AgBr (nach Carius).

$C_{20}H_{12}O_2Br_2$ .  
Ber. C 54.06, H 2.73, Br 36.00  
Gef. „ 53.89, 54.33, 54.17, 54.07, „ 2.98, 3.12, 2.94, 2.86, „ 35.40, 34.95, 35.32, 35.28, 35.67.

Kryoskop. Molgew.-Bestimm. in Naphthalin: 0.1390, 0.2450 g Sbst. in 18.0 g Naphthalin:  $\Delta = 0.132^{\circ}$ ,  $0.232^{\circ}$ .

Ber. Mol.-Gew. 444. Gef. Mol.-Gew. 404, 405.

Diacetylverbindung: Mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen Pyridin gewonnen und aus Toluol oder Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert, bildet das Acetat kurze Nadeln vom Schmp. 239°. Es gibt in Äther-Lösung keine Färbung mit Bleidioxyd. Durch Bromwasserstoffsäure läßt es sich glatt verseifen. Die Bromatome widerstehen der Einwirkung von Natrium-amalgam, Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure.

0.0895 g Sbst.: 0.0635 g AgBr (nach Carius).

$C_{24}H_{16}O_4Br_2$ . Ber. Br 30.27. Gef. Br 30.19.

Molgew.-Bestimm. nach Rast: 13.4, 45.7 mg Sbst. in 117.2, 153.4 mg Campher:  $\Delta = 10^{\circ}$ ,  $22.5^{\circ}$ .

Ber. Mol.-Gew. 528. Gef. Mol.-Gew. 460, 530.

Dimethyläther: Das kryst. Reduktionsprodukt in Aceton liefert mit ätherischer Diazo-methan-Lösung den Äther, der flimmernde, sechsseitige Blättchen vom Schmp. 225—226° bildet. Er ist in Ligroin heiß leicht, kalt schwer, in Toluol schon in der Kälte reichlich löslich. Bleidioxyd wirkt auch in der Wärme auf die Benzol-Lösung nicht ein.

0.1170 g Sbst.: 0.2398 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. — 0.1752 g Sbst.: 0.1393 g AgBr. — 0.2717 g gaben beim Entmethylieren nach Zeisel 0.2700 g AgJ.

$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ . Ber. C 55.97, H 3.42, Br 33.87, 2 OCH<sub>3</sub> 13.13.

Gef. „ 55.90, „ 3.72, „ 33.83, „ 13.12.

Molgew.-Bestimm. nach Rast: 16.4, 13.4 mg Sbst. in 136.3, 120.9 mg Campher:  $\Delta = 10.25^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$ .

Ber. Mol.-Gew. 472. Gef. Mol.-Gew. 464, 467.

#### Bildung aus $\alpha$ -Dinaphthol.

$\alpha$ -Dinaphthol, nach A. P. Dianin<sup>14)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthol mit Eisenchlorid gewonnen (Schmp. 301—302°, unkorrt.), liefert bei Einwirkung von Brom

<sup>14)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 6, 183 [1874].

auf seine Eisessig-Lösung eine aus Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisierbare hellrötliche Zwischenverbindung, die nach der Analyse 3 At. Brom enthält. Sie löst sich in Eisessig mit rotvioletter Farbe, die Flüssigkeit hellt sich aber rasch zu hellgelb auf. Dann krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln aus, die bei 219–220° (unt. Zers.) schmelzen. Auch das daraus erhaltene Acetylderivat stimmt in Krystallform, Schmp. und Misch-Schmp. mit der oben beschriebenen Diacetylverbindung des Reduktionsprodukts genau überein. Für die Identität spricht auch das Verhalten dieses Dibrom- $\alpha$ -dinaphthols in Benzol-Lösung gegen Bleidioxid: vorübergehende Gelbfärbung, mit etwas mehr Oxydationsmittel intensive violettblaue Farbe.

## 60. Stefan Goldschmidt und Herrmann Wessbecher: Über *o,o'*-Dichinone der Naphthalin-Reihe.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 4. Januar 1928.)

Zweikern-Chinone sind in der Biphenyl-Reihe bis jetzt nur mit *p*-chinoider Verkettung bekannt. Ihre Muttersubstanz ist das *p*-Diphenochinon von Willstätter<sup>1)</sup>. Derivate sind z. B. das Cörlignon von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> und das Tetramethyl-diphenochinon von Auwers und Marcowits<sup>3)</sup>. Dagegen ist es Willstätter nicht gelungen, das *o,o'*-Biphenol zu einem *o,o'*-Biphenochinon zu oxydieren; wir können diese Erfahrungen nur bestätigen. Andererseits besitzen diese *o,o'*-Dichinone ein besonderes Interesse, weil in ihnen möglicherweise die labilen farbigen Oxydationsprodukte der Phenole<sup>4)</sup> vorliegen.

Anders liegen die Verhältnisse in der Naphthalin-Reihe: Hier hat Russig vor vielen Jahren durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphthohydrochinon-monomethyläther ein tief blaues Oxydationsprodukt erhalten, dem er ohne besondere Beweisführung die Konstitutionsformel (I) zulegt. Von der Verbindung ist lediglich die Bruttozusammensetzung  $C_{22}H_{16}O_4$  bekannt, irgendwelche Angaben über Molekulargewicht, sowie Beweise für den Ort der Verkettung fehlen. Bei dem Interesse, das dem blauen Chinon als erstem *o,o'*-Binaphthochinon<sup>5)</sup> zukommt, hielten wir eine sichere Konstitutions-Begründung für sehr erwünscht.

Angesichts der enormen Leichtigkeit, mit der das Chinon selbst durch Einwirkung der gelindesten Oxydationsmittel aus dem Naphthohydrochinon-methyläther entsteht, erschien es wichtig, zunächst nachzuweisen, daß durch Reduktion nicht wieder der Methyläther, sondern unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen ein Leukoprodukt entsteht. Dieses geht einerseits durch Reoxydation sehr leicht wieder in das Chinon, andererseits durch Acetylierung in ein Diacetylderivat über, dessen Formel  $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}O_4(CO.CH_3)_2$  durch Analyse, Molekulargewichts- und Acetyl-Bestimmung sichergestellt ist. Damit ist auch für den Farbstoff, bei dem die Ermittlung der Molekülgröße wegen der Schwerlöslichkeit gescheitert ist, der Aufbau aus 2 Naphthalin-

<sup>1)</sup> B. **38**, 1232 [1905].

<sup>2)</sup> B. **11**, 329 [1878].

<sup>3)</sup> B. **38**, 226 [1905].

<sup>4)</sup> Goldschmidt, B. **55**, 3195 [1922].

<sup>5)</sup> Ein weiteres Beispiel: B. Alberti, A. **450**, 305.