

durch einige Blasen Schwefeldioxyd reduziert. Die Temperatur von 0° muß genau eingehalten werden, da sonst die Oxydation nicht in der gewünschten Richtung verläuft. Nach dem Abfiltrieren des Mangandioxyds wurde die saure Lösung mit Chloroform ausgezogen und das Extraktionsprodukt der Hochvakuum-Destillation unterworfen. Das bis 210° überdestillierte Öl konnte durch Umlösen aus Aceton-Petroläther zum Teil in krystalline Form gebracht werden. Nach der Sublimation im Hochvakuum lag der Schmelzpunkt der in farblosen Nadeln krystallisierenden Substanz bei 115—116°; umgelöst aus Aceton-Petroläther und getrocknet über siedendem Aceton im Wasserstrahl-Vakuum sintert sie bei 130° und schmilzt bei 134—135°.

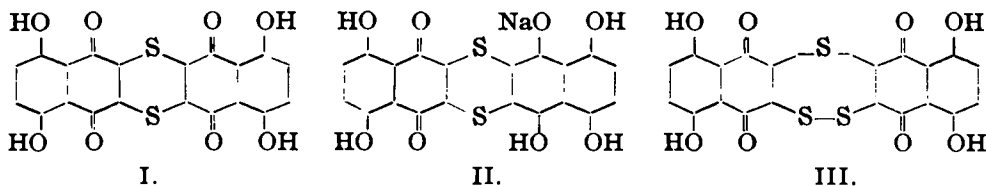
4.089 mg Sbst.: 10.445 mg CO₂, 3.200 mg H₂O. — 1.064 mg Sbst.: 0.050 ccm N (23°, 756 mm). — 4.515 mg Sbst.: 11.505 mg CO₂, 3.440 mg H₂O. — 2.573 mg Sbst.: 0.115 ccm N (24°, 753 mm).

C₁₇H₁₄O₃N. Ber. C 70.05, H 8.65, N 4.81.
Gef. „ 69.73, 69.50, „ 8.76, 8.52, „ 5.39, 5.08.

13. Kurt Brass, Richard Pfluger und Kurt Honsberg: Über Tetraoxy-dibenzo-thianthrendichinon; mit einem Beitrag zur Chemie des Naphthazarins.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 28. November 1935.)

Bei der Übertragung der erprobten und in zahlreichen Abhandlungen¹⁾ beschriebenen Reaktion von Schwefelnatrium mit *o*-dihalogenierten Chinonen (Indonen und Benzanthronen) auf Dibrom-naphthazarin erhielten wir Tetraoxy-dibenzothianthrendichinon (I). Diese Einwirkung geht aber nicht so übersichtlich vor sich, wie die von Schwefelnatrium auf 2.3-Dichlor- α -naphthochinon. Nach den früheren Beobachtungen²⁾ müßte sich bei Anwendung von 1½ Mol. Schwefelnatrium das Mono-natriumsalz des inneren Chinhydrons (II) bilden, wobei zunächst auf die ursprünglichen Hydroxylgruppen keine Rücksicht genommen ist. In Wirklichkeit beteiligen sich jedoch die Hydroxylgruppen salzbildend an der Umsetzung, und zwar ist mit der Bildung eines Tri- und eine Penta-natriumsalzes zu rechnen. So erhielten wir in einem Versuch (1) ein kryst. Tri-natriumsalz. Die Existenz des Penta-natriumsalzes haben wir nachweisen können. In den meisten Versuchen (z. B. 2 und 3) waren die Reaktionsprodukte Gemische dieser Natriumsalze von verschiedener Zusammensetzung, die durch Behandlung mit verd. Säure in die freie Verbindung I übergeführt wurden.



¹⁾ K. Brass u. L. Köhler, B. **54**, 594 [1921], **55**, 2543 [1922]; K. Brass u. K. Heide, B. **57**, 104 [1924]; K. Brass u. G. Mosl, B. **69**, 1266 [1926]; K. Brass u. E. Tengler, B. **64**, 1646 [1931]; K. Brass u. K. Lauer, Chim. et Ind. **29** (Sond.-Nr. 6), 876 [1933].

²⁾ K. Brass u. L. Köhler, loc. cit.

Verhältnismäßig glatt erfolgt die Bildung von Tetraoxy-dibenzo-thianthrendichinon wenn man je 1 Mol. Dibrom-naphthazarin und Schwefelnatrium im Autoklaven bei 200° reagieren läßt (Versuch 3).

Wir gewannen aus zahlreichen Versuchen den Eindruck, daß nicht nur der Ablauf der Reaktion viel verwickelter ist, als in den früheren Fällen, sondern daß auch die Zusammensetzung des Produktes von noch unbekanntem Zufällen bestimmt wird. Nicht anders können wir das Auftreten einer Verbindung erklären, die 1 Atom Schwefel mehr enthält als I, und der wir die Konstitution III zuschreiben³⁾. Sie bildete sich einmal bei Anwendung eines Überschusses von Natriumsulfid (Versuch 4), ein anderes Mal aber bei Anwendung der theoretischen 1½ Mol. Natriumsulfid (Versuch 5).

Tetraoxy-dibenzothianthrendichinon ist braunschwarz und sehr schwer löslich. Im kryst. Zustand konnte es nicht erhalten werden. Seine Hydroxylgruppen durch Acylierung nachzuweisen, ist nicht gelungen. Doch war es möglich, die Verbindung in der Hydrosulfit-Küpe zu benzoylieren und so das Oktabenzoyl-Derivat der Leuko-Verbindung (Oktaoxy-dibenzothianthren) von I zu erhalten. Im Verhalten von I gegenüber Salpetersäure konnten die früher geschilderten interessanten Eigenschaften seines Grundstoffes (Dibenzo-thianthrendichinon)²⁾ nicht wiedergefunden werden. Weder konz., noch rauchende Salpetersäure greift I in der Kälte an, und beim Erwärmen zerstören sie es vollkommen. Ohne Zweifel beeinträchtigen die Hydroxylgruppen die Stabilität des Moleküls. Auch als Farbstoff hat I enttäuscht, denn seine Küpen-Färbungen auf Baumwolle oder auf Schafwolle besitzen schlechte Echtheits-Eigenschaften.

Um den störenden Einfluß der Hydroxylgruppen zu beseitigen unterwarfen wir den Dibrom-naphthazarin-dimethyläther der Einwirkung von Schwefelnatrium. Auf diesem Weg war die Darstellung von Tetramethoxy-dibenzothianthrendichinon geplant⁴⁾. Sie ist jedoch überraschenderweise nicht gelungen. Sehr viele Versuche, unter den verschiedensten Bedingungen, etwa nach den Versuchen 1—3, angestellt, führten zu Produkten, die zwar schwefelhaltig waren, die aber auch Brom (11—19%) enthielten. Aus diesen Gemischen konnte kein einheitlicher Stoff herausgeholt werden. Diese unerwartete Haftfestigkeit der Bromatome im 2.3-Dibrom-naphthazarin-dimethyläther gegenüber der leichten Austauschbarkeit der Bromatome im 2.3-Dibrom-naphthazarin, bzw. im 2.3-Dibrom- α -naphthochinon soll im folgenden näher erörtert werden.

2.3-Dibrom-naphthazarin wurde durch Einwirkung von Brom in Eisessig auf Tetraoxy-naphthalin⁵⁾ zuerst von A. S. Wheeler und V. C. Edwards dargestellt⁶⁾. Später ist es durch direkte Bromierung von Naphthazarin

³⁾ Die Annahme einer Disulfid-Brücke ist nichts Außergewöhnliches. Im Aufbau der hochgereinigten Grundsubstanzen von Schwefelfarbstoffen sind Disulfide häufig; vergl. The Clayton Aniline Co. Limited, Clayton-Manchester, Dtsch. Reichspat. 140964 v. 11. II. 1902; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 7, 522 [1902—1904]; A. Binz u. C. Räch, B. 58, 309 [1925]; A. von Weinberg, B. 68 (A), 117 [1930]; Ed. Bernasconi, Helv. chim. Acta 15, 287 [1932]; E. Keller u. H. E. Fierz-David, Helv. chim. Acta 16, 585 [1933]; H. E. Fierz-David u. Mitarb., Journ. Soc. Dyers Colourists 51, 50 [1935].

⁴⁾ Die Methylierung von Tetraoxy-dibenzothianthrendichinon gelang nicht.

⁵⁾ Th. Zinke u. M. Schmidt, A. 286, 27 [1895]; A. S. Wheeler u. V. C. Edwards, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 387 [1916].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 39, 2460 [1917].

gewonnen worden⁷⁾. Nach dieser Methode arbeiteten auch wir. Es zeigte sich jedoch, daß diese Bromierung keine so einfache Angelegenheit ist, wie sie es nach den Angaben ihrer Urheber zu sein scheint. Befolgt man sie, so war die Ausbeute an reinem kryst. Dibrom-naphthazarin stets sehr gering. Änderten wir sie, so entstanden Gemische von höher bromierten Naphthazarinen mit Dibrom-naphthazarin, oder ein unreines Tetrabrom-naphthazarin⁷⁾ vom Schmp. 275^o, oder Naphthazarin-dibromid⁶⁾ vom Schmp. 151^o. Schließlich ergab sich, daß es zur Erzielung einer 66-proz. Ausbeute an reinstem Dibrom-naphthazarin (Schmp. 258^o) geboten erscheint, etwas mehr als die theoretische Menge Brom anzuwenden und die Dauer des Erhitzens abzukürzen. Aber auch von diesem Verfahren können wir nicht behaupten, daß es jederzeit reproduzierbar ist.

Auch die Gewinnung des bis jetzt noch unbekanntem Dibrom-naphthazarin-dimethyläthers bereitete ziemliche Schwierigkeiten⁸⁾. Weder mit Dimethylsulfat, noch mit Diazo-methan ist es gelungen Dibrom-naphthazarin zu methylieren. Dagegen führte die Anwendung von *p*-Toluol-sulfonsäuremethylester nach dem Verfahren von K. Zahn und P. Ochwat zum Erfolg⁹⁾. Allerdings betrug die Ausbeute an reinem Dimethyläther höchstens 40% d. Th. Auch den gleichfalls noch unbekanntem Naphthazarin-dimethyläther haben wir aus Naphthazarin auf diese Weise hergestellt; hier aber war die Ausbeute noch geringer als bei der Methylierung des Dibrom-naphthazarins.

So wie die schwere Alkylierbarkeit des Naphthazarins, so ist ohne Zweifel auch die Unzuverlässigkeit seiner Bromierung auf seinen innerkomplexen Charakter zurückzuführen, der seine befriedigende Deutung in dem Formelbild von Zahn und Ochwat findet. Dieses erinnert von neuem an die vor längerer Zeit von Wheeler und Carson gestellte Frage⁹⁾, in welchen Ring des Naphthazarins die Bromatome eintreten, wenn es 2 Atome Brom aufnimmt. Wir wissen auch jetzt noch nicht, ob das Brom im chinoiden Kern oder ob es im Phenol-Kern sitzt, da durch die innerkomplexe Gestaltung dem Naphthazarin-Molekül ein hoher Grad von Symmetrie verliehen wird. Wir wissen nur, daß die Bromierung von Naphthazarin unzuverlässig und schwierig verläuft, während sich α -Naphthochinon sehr leicht unter Ersatz der Wasserstoff-Atome des chinoiden Kerns bromieren läßt¹⁰⁾.

Wenn wir nun für den Dibrom-naphthazarin-dimethyläther ebenfalls die Innenkomplexformel annehmen¹¹⁾, so bestehen zwei Möglichkeiten. Die Konstitutionen IV und V veranschaulichen diese und berücksichtigen, daß über die Plätze nichts bekannt ist, die die Bromatome bei der Bromierung des Naphthazarins beziehen. Diese Vorstellung läßt uns verstehen, warum die so oft bewährte Einwirkung von Schwefelnatrium auf *o*-dihalogenierte Chinone gegenüber dem Dibrom-naphthazarin-dimethyläther zur Darstellung von Tetramethoxy-dibenzothianthrendichinon versagt: Da die Bromatome in IV oder V nicht in einem chinoiden Kern sitzen, so fehlt ihnen die

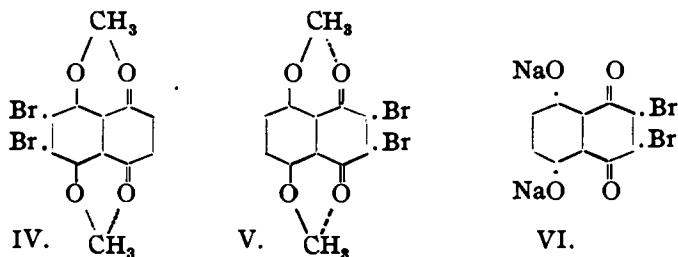
⁷⁾ A. S. Wheeler u. B. G. Carson, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2825 [1927].

⁸⁾ Von alkylierten Oxy-naphthochinonen sind bis jetzt nur der Monomethyl- und der Dimethyl-äther des Iso-naphthazarins bekannt; L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 439 [1928].

⁹⁾ A. **462**, 95 [1918].

¹⁰⁾ A. Bertheim, B. **34**, 1554 [1901]; K. Brass u. L. Köhler, loc. cit.

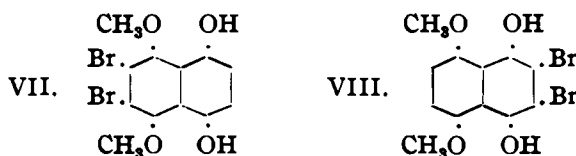
¹¹⁾ s. die Formulierung des Chinizarin-dimethyläthers durch Zahn u. Ochwat.



leichte Reaktionsfähigkeit, die die Halogenatome im 2.3-Dichlor- α -naphthochinon²⁾, im *o*-Dibrom-chinizarin¹²⁾, im *o*-Dichlor-indon¹³⁾ und auch in Dibrom-naphthazarin auszeichnet.

Indes läßt sich jetzt über die Haftstellen der Bromatome dennoch eine Aussage machen. Wird nämlich auch Dibrom-naphthazarin innerkomplex aufgefaßt, so wäre die Reaktionsfähigkeit seiner Bromatome gegenüber Schwefelnatrium (Versuche 1—3) nicht zu erklären, wenn man nicht annimmt, daß durch die dabei erfolgende Salzbildung die unsymmetrische, nicht-komplexe Form des Naphthazarins (VI) stabilisiert wird. In VI aber gehört das Brom einem echten chinoiden Kern an (wie im 2.3-Dibrom- α -naphthochinon), und daher ist es leicht abspaltbar.

Der Unterschied in der Abspaltbarkeit des Broms in VI und in seinem Methyläther (IV oder V) kann aber auch mit der bei Einwirkung von Natriumsulfid erfolgenden Reduktion zusammenhängen, die Dibrom-naphthazarin vorübergehend in Dibrom-tetraoxy-naphthalin überführt. In diesem sind die Bromatome ebenso abspaltbar, wie in 2.3-Dibrom-chinizarin¹⁴⁾. Aus dem Dimethyläther des Dibrom-naphthazarins entstehen aber bei der Reduktion die Verbindungen VII oder VIII (entsprechend IV und V).



Die stark verminderte Reaktionsfähigkeit der Bromatome, die bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dibrom-naphthazarin-dimethyläther ebenso in die Erscheinung tritt, wie bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf den Dimethyläther des Dibrom-chinizarins¹⁵⁾, spricht dafür, daß dem Reduktionsprodukt die Konstitution VII und dem Dibrom-naphthazarin-dimethyläther selbst die Konstitution IV zukommen. Denn wäre er wie V aufgebaut, so würde bei seiner Reduktion VIII entstehen, woraus das Brom sich mit Schwefelnatrium ebenso leicht abspalten lassen müßte, wie aus Dibrom-tetraoxy-naphthalin.

¹²⁾ K. Brass u. K. Heide, loc. cit.

¹³⁾ K. Brass u. G. Mosl, loc. cit.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾.

Tetraoxy-dibenzothianthrendichinon.

Versuch 1: 2 g Dibrom-naphthazarin (Schmp. 258⁰) werden mit einer Lösung von 7 g kryst. Schwefelnatrium in 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Die Flüssigkeit ist anfangs blau, nach $\frac{1}{4}$ Stde. grün. Es tritt schnell völlige Lösung ein. Die jetzt dunkelrote Lösung erscheint in dünner Schicht grün. Wird Luft hinzutreten gelassen, so verfärbt sie sich über violett nach tiefblau. Nun versetzt man vorsichtig mit verd. Salzsäure bis sich ein violetter Farbton einstellt. Bald nachher wird die Lösung gelbrot und das kryst. rote Tri-natriumsalz fällt aus. Filtrieren, mit Alkohol nachwaschen und trocknen.

0.1774, 0.1520 g Sbst.: 0.0709, 0.0624 g Na₂SO₄.
C₂₀H₇O₈S₂Na₃. Ber. Na 13.5. Gef. Na 13.26, 13.30.

Das Salz ist in Wasser mit violetter Farbe vollkommen löslich. In konz., schneller als in verd. Lösung tritt an der Luft Blaufärbung auf. Aus der violetten klaren Lösung kann man den freien Farbstoff mit verd. Salzsäure in roten, schwer filtrierbaren Flocken ausfällen.

Mono-natriumsalz: Eine bestimmte Menge des Tri-natriumsalzes wird in viel Wasser (etwa 0.05 g in $1\frac{1}{2}$ l) gelöst und der Farbstoff mit eingestellter Säure in Freiheit gesetzt. Bei dieser Verdünnung bleibt er mit weinroter Farbe in Lösung. Nun titriert man mit $n/_{10}$ -Natronlauge zurück, bis ein Umschlag nach violettrot eintritt (Mono-natriumsalz).

0.0191, 0.0626 g Sbst.: 0.4, 1.2 ccm $n/_{10}$ -NaOH.
C₂₀H₇O₈S₂Na. Ber. Na 4.8. Gef. Na 4.91, 4.59.

Penta-natriumsalz: Man löst das Tri-natriumsalz in Wasser, versetzt mit Natronlauge und flockt aus der nun blauen Lösung das Penta-natriumsalz mittels Kochsalzes aus. Filtrieren, sorgfältig mit Wasser waschen.

0.1023, 0.2788 g Sbst.: 0.0678, 0.1792 g Na₂SO₄.
C₂₀H₇O₈S₂Na₅. Ber. Na 20.8. Gef. Na 21.3, 20.8.

Titrimetrische Bestimmungen ergaben die gleichen Werte.

Versuch 2: 2 g (1 Mol.) feingepulvertes 2.3-Dibrom-naphthazarin, in 40 ccm Wasser gut aufgeschlämmt, werden mit 2.1 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) kryst. Natriumsulfid in einer Flasche von 250 ccm 5 Stdn. geschüttelt. Schwarzbläulicher Niederschlag. Schwach ansäuern, absaugen, mit Wasser solange waschen, bis das anfangs rotbraune Filtrat farblos durchläuft. Nach dem Trocknen und Zerreiben in verd. Salzsäure eintragen, zum Sieden erhitzen, filtrieren (1.2 g = 95 % d. Th.).

0.2450 g Sbst.: 0.2533 g BaSO₄. — C₂₀H₉O₈S₂. Ber. S 14.53. Gef. S 14.20.

Nicht bei allen Versuchen war das erhaltene Thianthrendichinon gleich so rein, es traten oft Schwefel und Dibrom-naphthazarin als Verunreinigungen auf. Über ihre Entfernung s. Versuch 3.

Versuch 3: 1.5 g (1 Mol.) 2.3-Dibrom-naphthazarin werden mit 1.2 g (1 Mol. = 1 g) kryst. Natriumsulfid innig unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol verrieben. Das in ein Reagenrohr gefüllte Gemisch bringt

¹⁴⁾ Näheres findet sich in der Dissertat. R. Pfluger, Prag, Deutsch. Techn. Hochschule 1935.

man in den Autoklaven¹²⁾; man erhitzt langsam auf 200° und behält diese Temperatur 4 Stdn. bei. Das erdbraune Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen, mit verd. Säure aufgekocht, filtriert und mit siedendem Wasser gewaschen. Rohprodukt 0.9 g. Zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial wird es mit Eisessig mehrere Male ausgekocht. Auch elementarer Schwefel tritt als Beimengung auf. Der Schwefel-Gehalt nach der Behandlung mit Eisessig war über 1% höher als der theoretische Wert. Nach sehr lange dauernder Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gelangt man zu der analysereinen Substanz.

0.1250 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.0203 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 0.1508 g BaSO₄,
C₂₀H₈O₈S₂. Ber. C 54.54, H 1.83, S 14.53. Gef. C 54.22, H 1.81, S 14.70.

Tetraoxy-dibenzothianthrendichinon bildet ein schwarzbraunes manchmal metallisch glänzendes Pulver. Es konnte nicht krystallisiert erhalten werden und schmolz nicht unter 300°. Es löst sich schwer mit rotvioletter Farbe in Dichlor-, Trichlor- und Nitro-benzol, blauviolett in Pyridin, blau in konz. Schwefelsäure. In Alkali ist es schwer mit blauer Farbe löslich. Mit Alkali und Hydrosulfit erhält man eine rotgelbe Küpe, die sich an der Luft bläut. Daraus wird das blaue Natriumsalz des entsprechenden Hydrochinons von der Baumwolle aufgenommen. An der Luft, schneller beim Behandeln in wäßriger verd. Salzsäure wird die Baumwolle dunkelviolett. Die Färbung ist ungemein alkali-empfindlich und wird schon in Seifen-Lösung wieder blau. Das Dichinon hat auch die Eigenschaft eines Beizenfarbstoffs. Es ließ sich weder acetylieren noch benzoyleieren. Weder konz. Salpetersäure ($d = 1.48$), noch rauchende Salpetersäure ($d = 1.52$) greift es bei gewöhnlicher Temperatur an. Beim Erwärmen jedoch zerstören sie es vollkommen.

Oktabenzoyl-dibenzo-thianthren: 2 g Dichinon, 20 ccm 20-proz. Natronlauge. 10 g Hydrosulfit. Benzoylierung im Leuchtgas-Strom. Die Benzoylverbindung ist nach mehrmaligem Umlösen bei gleichzeitigem Wechsel der Lösungsmittel (Xylol, Chloroform, Alkohol) ein fast weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 283°.

0.2023 g Sbst.: 0.0773 g BaSO₄. — C₇₈H₄₄O₁₈S₂ (1276). Ber. S 5.01. Gef. S 5.10.

Versuch 4: Er wurde genau wie Versuch 1 ausgeführt und ergab scheinbar das gleiche Tri-natriumsalz wie dieser. Aber nach sorgfältiger Reinigung erhielten wir aus ihm bei der Umsetzung mit Säure die um 1 Atom reichere Verbindung III.

0.1286 g Sbst.: 0.2362 g CO₂, 0.0188 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 0.1510 g BaSO₄,
C₂₀H₈O₈S₂. Ber. C 50.84, H 1.69, S 20.34. Gef. C 50.09, H 1.69, S 19.91.

Versuch 5: 10 g Dibrom-naphthazarin (1 Mol.), 6.9 g kryst. Schwefelnatrium und etwas Alkohol werden verrieben, bis die blauschwarze Paste erhärtet. Mit 200 ccm Wasser versetzen, aufschütteln, noch 3.5 g kryst. Natriumsulfid (im ganzen 1½ Mol.) zufügen und 5 Stdn. schütteln. Nach längerem Stehen ansäuern, filtrieren und mit Wasser und Alkohol waschen. Schließlich mit Eisessig auskochen, bis die Chlor-Reaktion verschwunden ist, und 24 Stdn. mit Schwefelkohlenstoff extrahieren.

0.1958 g Sbst.: 0.2922 g BaSO₄. — C₂₀H₈O₈S₂. Ber. S 20.34. Gef. S 20.49.

2.3-Dibrom-naphthazarin.

Als Ausgangsstoff wurde ein älteres technisches Naphthazarin¹⁵⁾ verwendet, das früher als Brillant-alizarinschwarz im Handel war¹⁶⁾. Die Reinigung geschieht am zweckmäßigsten durch Sublimation¹⁷⁾ im Vakuum in dem Apparat von E. Diepolder¹⁸⁾ bei 160—170° (Luftbad), wobei man eine Ausbeute von etwa 60% erhält. Die Reinheit des Naphthazarins läßt sich mit Hilfe seiner Diacetylverbindung¹⁹⁾ beurteilen. Ausbeute bei der Acetylierung und Schmp. des Acetylderivates (191°) bilden den Maßstab.

5 g subl. Naphthazarin (1 Mol.) werden in 130 ccm Eisessig gelöst. In die siedende Lösung läßt man eine Brom-Eisessig-Lösung einfließen, die 8.5 g Brom (2 Mol = 8.4 g) in 20 ccm Eisessig gelöst enthält. Nun wird erhitzt. Sobald eine heftige Bromwasserstoff-Entwicklung einsetzt, wird der Brenner weggenommen. Erst wenn diese nachläßt, wird wieder neu erwärmt. Während der ganzen Zeit muß geschüttelt werden. Dauer der Reaktion 20 Min. Es wird rasch abgekühlt und der krystallinische, rote Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. 7.5 g vom Schmp. 245—250°. Durch Auskochen mit Eisessig wird unverändertes Naphthazarin (allerdings auch etwas Dibrom-naphthazarin) entfernt und der Schmp. steigt auf 258°. Ausbeute 66% d. Th.

2.3-Dibrom-naphthazarin-dimethyläther.

In der Abhandlung von Zahn und Ochwat⁹⁾ ist eine nähere Beschreibung über die Ausführung der Methylierung nicht angegeben. Wir haben daher das Verfahren an der Darstellung des bekannten Chinizarin-dimethyläthers erprobt: 0.5 g Chinizarin vom Schmp. 196°, 45 ccm Dichlorbenzol²⁰⁾, 0.5 g calc. Natriumcarbonat und 0.9 g *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester. Das Gemisch wurde 9 Stdn. auf 160—170° erwärmt. Die Methylierung war aber noch nicht vollständig. Die getrocknete Dichlorbenzol-Lösung konzentrierte man im Vakuum und versetzte sie mit Petroläther. Gelbe Krystalle, die nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 171° (Zahn und Ochwat 171°) schmolzen²¹⁾. Die angegebene hohe Ausbeute von 80% an einheitlichem Dimethyläther⁹⁾ konnte nicht erreicht werden.

2 g Dibrom-naphthazarin wurden in 50 ccm *o*-Dichlorbenzol gelöst, 1.6 g calc. Natriumcarbonat und 3 g *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester hinzugegeben und das Gemisch 9 Stdn. auf 170° erhitzt. Es wurden jetzt nochmals 0.3 g Methylester hinzugefügt und weitere 9 Stdn.

¹⁵⁾ Z. Roussin, Journ. prakt. Chem. 84, 181 [1861].

¹⁶⁾ Nummer 774 in G. Schultz, Farbstoff-Tabellen, 6. Aufl., Berlin 1923. Nach G. Schultz-L. Lehmann, Farbstoff-Tabellen, 7. Aufl., Leipzig 1931, Nummer 1130, entspricht heute der Farbstoff Alizarinschwarz u. a. dem freien Naphthazarin.

¹⁷⁾ A. S. Wheeler u. V. C. Edwards, loc. cit.

¹⁸⁾ Chem.-Ztg. 85, 4 [1911].

¹⁹⁾ Th. Zincke u. M. Schmidt, A. 286, 27 [1895]; C. Liebermann, B. 28, 1455 [1895], gibt den Schmp. 191° an.

²⁰⁾ Das Lösungsmittel stellte der Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (Böhmen) zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Das einmal destillierte techn. *o*-Dichlorbenzol siedete in den Grenzen 175—177°.

²¹⁾ Der von K. Lagodzinski, B. 28, 116 [1895], beschriebene Chinizarin-dimethyläther vom Schmp. 143° ist endgültig aus dem Schrifttum zu streichen.

auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten scharf absaugen und mit Dichlor-benzol nachwaschen. Aus der Dichlor-benzol-Lösung fällten wir mit etwa 200 ccm Petroläther braune Schmierer, von denen man abfiltrierte. Das Filtrat muß braungelb sein. Nun wird zuerst der Petroläther und hierauf im Vakuum das Dichlor-benzol vollständig abdestilliert. Rote Krystalle, die mit etwas warmem Alkohol herausgespült werden können. Schmp. 179—180°. Ausbeute 0.8 = 40% d. Th. Sie ist nicht immer erreicht worden. Auch die Verwendung von 1.2.4-Trichlor-benzol²²⁾ brachte in dieser Beziehung keine Verbesserung. Das Rohprodukt wird aus schwach verdünnter Essigsäure und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Kreßrote, lange Nadeln vom unabänderlichem Schmp. 184°.

0.1547 g Sbst.: 0.1934 g AgJ. — 0.1260 g Sbst.: 0.1264 g AgBr.

$C_{10}H_2O_2(OCH_2)_2Br_2$. Ber. OCH₂, 16.48, Br 42.50. Gef. OCH₂, 16.50, Br 42.69.

Der Dimethyläther ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; schwer löslich ist er in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löst er sich unverändert mit rotvioletter Farbe. In kaltem Alkali unlöslich. Versetzt man den in verd. Alkali dispergierten Dimethyläther mit Hydrosulfit-Lösung, so geht er mit gelbgrüner Farbe in Lösung.

Naphthazarin-dimethyläther.

2 g subl. Naphthazarin, 50 ccm Dichlor-benzol, 4.4 g *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, 2,5 g calc. Natriumcarbonat, 8 Stdn. auf 160—170° erhitzen. Da nach dieser Zeit eine herausgenommene Probe des Gemisches beim Schütteln mit verd. Alkali letzteres noch blau anfärbte, wurden nochmals 0.4 g Methylester hinzugegeben und 4 Stdn. bei der gleichen Temperatur gehalten. Nun war kein Naphthazarin mehr nachzuweisen. Die filtrierte Dichlor-benzol-Lösung wird mit etwa 150 ccm Petroläther von braunen Nebenprodukten befreit. Die Petroläther-Dichlor-benzol-Lösung destilliert man ab. Im Kolben bleiben dunkelrote Krystalle vom Schmp. 160°. Nach Umlösen aus sehr wenig Alkohol steigt der Schmp. nicht mehr. Ausbeute sehr gering.

0.0752 g Sbst.: 0.1604 g AgJ.

$C_{10}H_4O_2(OCH_2)_2$. Ber. OCH₂, 28.43. Gef. OCH₂, 28.15.

Naphthazarin-dimethyläther ist in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol sehr leicht löslich. Schwer löslich ist er in Äther und fast unlöslich in Petroläther. In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit carminroter Farbe. In Alkali ist er unlöslich.

²²⁾ 1.2.4-Trichlor-benzol (Sdp. 209°) wurde von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt (Main)-Griesheim, in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.