

Mit Ausnahme von Spuren von Ammoniak und organischer Substanz, konnte in all diesen Wässern Lithium und Brom in nachweisbarer Menge nicht aufgefunden werden, während Ersteres in dem Rákóczy-Wasser, wie aus den betreffenden Analysen ersichtlich, in einer das Kalium weit überwiegenden Menge vorkommt — gewiss ein seltener Fall. Auch Eisencarbonat, welches im Rákóczy-Wasser die Thonerde überwiegt, konnte in meinen Wässern selbst mit Blutlaugensalz nicht nachgewiesen werden. Erfahrungsweise zeigen die Wässer sehr nahe (60—100 m) gelegener Brunnen oft schon in den Hauptbestandtheilen Unterschiede, — immerhin soll aber der Möglichkeit Raum gegeben sein, dass die von mir untersuchten Wässer, nach längerer Zeit andauernder Wasserentnahme, selbst in qualitativer Beziehung eine mit der ursprünglichen nicht ganz gleiche Zusammensetzung besitzen werden.

Ich muss schliesslich hervorheben, dass die Ungar'schen Bitterwässer sich an die Seite der salzreichsten Quellen Ofen's (so an Hunyady László, Ferenc József, Rákóczy etc.) stellen.

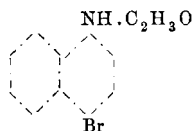
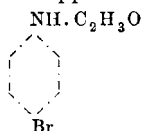
### 501. Raphael Meldola: Studien in der Naphtalinreihe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die relative Stellung der substituierenden Atome und Radicale im Molekül der Benzolverbindungen hat in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker sehr in Anspruch genommen, und ist in Folge dessen unsere Kenntniss vieler Reihen dieser Derivate sehr vollständig. Verhältnissmässig wenig ist in dieser Richtung in Bezug auf die Naphtalinabkömmlinge gethan worden, und erst kürzlich haben Liebermann<sup>1)</sup>, Atterberg<sup>2)</sup> und Widman<sup>3)</sup> sehr werthvolle Beiträge zu dieser Frage geliefert. Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, wenn möglich, unsere Kenntniss der Constitution dieser Derivate auszudehnen.

Sehr bemerkenswerth ist die Analogie, welche viele Naphtalinabkömmlinge mit den entsprechenden Benzolderivaten zeigen. So bilden sich beim Chloriren oder Bromiren der Anilide Parakörper (1:4); beim Bromiren von Acetnaphtalid erhielt Rother<sup>4)</sup> ein Bromacetnaphtalid, in dem das Bromatom sich in der  $\alpha$ - d. h. Parastellung in Bezug auf die Gruppe  $\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  befand:



1) Annal. CLXXXIII, 225.

3) Bull. soc. chim. [2] XXVIII, 505.

2) Diese Berichte IX, 1730.

4) Diese IV, 850.

Wird Acetanilid nitriert, so erhält man zwei Nitroacetanilide, das Hauptprodukt ist die Para-, das Nebenprodukt die Orthoverbindung (1:2). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetnaphtalid konnte Liebermann<sup>1)</sup> ebenfalls zwei Nitroacetnaphtalide isoliren, unter denen das in grösserer Menge entstehende das  $\alpha$ -Nitroacetnaphtalid war, ganz entsprechend dem Paranitroacetanilid:



Die Analogie zwischen diesen beiden Reihen macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine ähnliche Uebereinstimmung im Verhalten auch für Derivate, die eine grössere Anzahl substituierender Gruppen enthalten, besteht. Ich habe daher Versuche angestellt, um neue Di- und Triderivate des Naphtylamins zu erhalten. Eine grosse Menge dieses Körpers (1000 g), welcher vorher durch Destilliren gereinigt worden war, wurde durch mehrtägiges Behandeln mit Eisessig in Acetnaphtalid verwandelt und das Rohprodukt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Zuerst wurde versucht ein Jodacetnaphtalid darzustellen, um nachher in demselben ein zweites Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen. Zu dem Zwecke wurde Acetnaphtalid mit der nöthigen Menge von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod versetzt und die Mischung schnell mit Quecksilberoxyd behandelt. Der Kolbeninhalt erwärmte sich und die Farbe des Jods verschwand, aber es konnte nachher kein Jodacetnaphtalin nachgewiesen werden.

Hierauf wurde Acetnaphtalin mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter gelegentlichem Umschütteln in Berührung gelassen. Der Kolbeninhalt wurde dann ausgegossen, der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser, dem etwas Natronlauge zur Entfernung überschüssigen Jods zugesetzt war, gewaschen und dann getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurde eine Jodverbindung erhalten, die in zarten, weissen Schuppen krystallisirte, aber beim darauf folgenden Behandeln mit Brom zu einem einfachen Austausch des letzteren gegen Jod und zur Entstehung von Rother's Bromacetnaphtalid führte.

Ein weiterer Versuch noch ein Bromatom in das Bromacetnaphtalid einzuführen war endlich erfolgreich. Zur Darstellung des Bromacetnaphtalids suspendirte Rother das Acetnaphtalid in Schwefelkohlenstoff und leitete Bromdampf durch die Flüssigkeit. Er beschreibt

<sup>1)</sup> Loc. cit.

das Reactionsprodukt als eine schwere, amorphe Substanz und Liebermann stellte fest, dass noch gleichzeitig ein anderer Körper gebildet wird, der in Lösung bleibt. Ich habe nachfolgende Modification des Processes vortheilhafter gefunden.

Acetnaphtalid wird in der sechs- bis siebenfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und die erforderliche Menge Brom in die abgekühlte Lösung gegossen. Beim Schütteln erstarrt die ganze Masse in wenigen Minuten zu Krystallen von Bromacetnaphtalid, die auf der Filtrirpumpe abgesaugt und durch Waschen mit Wasser vom Eisessig befreit werden. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und liefert eine weitere Menge der Bromverbindung, welche bis zur Identificirung mit der Hauptmenge der Krystalle getrennt gehalten wurde. Das getrocknete Produkt wird nach zwei bis drei Krystallisationen aus Alkohol rein erhalten und besteht dann aus schönen, weissen Büscheln von festen, seideglänzenden Nadeln, die in ihrem Aussehen sehr an Asbest erinnern. Acetnaphtalid liefert bei dieser Behandlung sein eigenes Gewicht an Bromderivat, was etwa 74 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

Um die fernere Einwirkung von Brom auf Bromacetnaphtalid zu untersuchen, wurden 100 g dieser Substanz in etwa der zwanzigfachen Menge Eisessig aufgelöst, welche Menge nöthig ist, um Bromacetnaphtalid in der Kälte vollkommen in Lösung zu halten, und Brom im Ueberschuss, sowie eine kleine Menge Jod zugefügt. Man überliess die Mischung etwa zwei Wochen lang sich selbst und fand nach Ablauf dieser Zeit auf dem Boden der Lösung einen harten, weisslichen, krystallinischen Niederschlag. Die Mutterlauge wurde abgegossen und mit Wasser verdünnt, wodurch neue Mengen eines Körpers ausfielen (B). Die Krystalle (A) wurden einmal aus Eisessig, dann mehrmals aus Alkohol und schliesslich aus einer Mischung von Benzol und Toluol umkrystallisirt. Eine Brombestimmung zeigte, dass die Substanz noch unrein war, und wurde sie daher noch sechsmal aus letzterem Gemisch umkrystallisirt und dann analysirt.

0.319 g Subst. gaben 0.351 g Ag Br = 0.149 g Br,

0.351 g Subst. gaben 0.096 g H<sub>2</sub> O und 0.542 g CO<sub>2</sub>,

0.334 g Subst. gaben 0.014 g N.

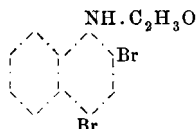
		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO	Gefunden
C	144	41.98	42.10
H	9	2.62	3.03
Br	160	46.64	46.70
N	14	4.08	4.19
O	16	4.68	—
	343	100.00	

Der durch Wasser niedergeschlagene Theil (B) wurde in derselben Weise durch aufeinander folgendes Krystallisiren aus Eisessig, Alkohol

und Benzol gereinigt und lieferte eine weitere Menge von Dibromacetnaphthalid. Im Ganzen ist die Ausbeute gering, da das Bromacetnaphthalid ungefähr 74 pCt seines Gewichtes an rohem Dibromprodukt liefert, welches noch mit einer Substanz von grösserem Bromgehalt verunreinigt ist, die bei der Krystallisation aus Benzol zurückbleibt. Dies Nebenprodukt, welches nur in sehr kleiner Menge erhalten wurde, scheint, soweit ich es bisher untersuchen konnte, kein Tribromderivat zu sein und werde ich später über dasselbe berichten.

Dibromacetnaphthalid krystallisirt im reinen Zustande aus Benzol in weissen, seideglänzenden, faserigen Nadeln, welche leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether und nur schwierig löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleum sind. Sie schmelzen unter theilweiser Sublimation bei 225° C.

Unterwirft man Parabromacetanilid (1 : 4) der weiteren Einwirkung von Brom und verseift nachher das Reactionsprodukt, so erhält man, wie Körner<sup>1)</sup> zeigte, Paraorthodibromamidobenzol (1 : 2 : 4). Befindet sich daher das zweite Bromatom im Dibromacetnaphthalid in demselben Benzolring wie die Gruppe  $\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , so kann diesem Körper die durch das folgende Schema ausgedrückte Constitution zukommen.



Weitere Versuche zur Bestätigung dieses Punktes sind in Angriff genommen.

London, Atlas Works, Hackney Wick, den 24. Octbr. 1878.

## 502. E. Baumann: Ueber die Aetherschwefelsäuren der Phenole.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli vom Verfasser.)

In früheren Mittheilungen<sup>2)</sup> habe ich über das Vorkommen und die Entstehung der Phenolschwefelsäure im thierischen Organismus berichtet. Für die künstliche Darstellung des Kaliumsalzes dieser Säure<sup>3)</sup> hat sich folgendes Verfahren als vortheilhaft erwiesen:

100 Th. Phenol wurden mit 60 Th. Kaliumhydroxyd und 80—90 Th. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht; nachdem die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Th. feingepulvertes

<sup>1)</sup> Gaz. chim. ital. 1874, 327.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 54; Pflügers Arch. XIII, 285; Zeitschr. f. physiol. Chem. I, 60.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1715.