

Das Amidoacetyloluid verliert über  $150^{\circ}$  erhitzt ein Molekül Wasser und bildet das Hobrecker'sche Aethenyldiamidotoluol, welches durch öftere Sublimation und Krystallisation bei  $203^{\circ}$  schmilzt, so wie es Hobrecker angiebt.

Laboratorium der jagiellonischen Universität in Krakau.

### 273. S. Forsling: Ueber zwei $\beta$ -Bromnaphthalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus der Brönner'schen  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure und der Dahl'schen  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure I habe ich diese beiden  $\beta$ -Bromnaphthalinsulfosäuren durch die Substitution von Brom für die Amidogruppe erhalten. Auf gewöhnliche Weise, durch die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Kupferbromür auf die Diazo-derivate dieser Amidonaphthalinsulfosäuren wurden sie in Bromsulfosäuren übergeführt. Die concentrirten, sauren Lösungen dieser Säuren wurden mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wobei die Kaliumsalze ausfielen. Aus diesen Salzen sind die übrigen Derivate der Säuren dargestellt.

#### I. $\beta_1 = \beta_3$ -Bromnaphthalinsulfosäure.

Diese Säure wurde aus der Brönner'schen Sulfosäure<sup>1)</sup> hergestellt, welche man als ein  $\beta_1 = \beta_2$ -Derivat annimmt. Die freie Bromsulfosäure ist in Wasser äusserst leicht löslich. Ihre Salze sind dagegen hierin ziemlich schwer löslich. Die Kalium- und Ammonsalze lösen sich am leichtesten, weshalb die übrigen aus diesen Salzen durch Zusatz von leicht löslichen Metallsalzen dargestellt werden können.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_6BrSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ , bildet ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor es beim Erhitzen auf  $100^{\circ}C$ .  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	11.62	11.70 pCt.
H <sub>2</sub> O	2.71	2.69 »

Ammonsalz,  $C_{10}H_6BrSO_3NH_4$ , ist dem Kaliumsalze ähnlich. Das Salz ist wasserfrei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 76.

## Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	4.44	4.60 pCt.

Das Baryumsalz wurde aus dem Kaliumsalz mit Chlorbaryum dargestellt. Es fällt als ein mikrokristallinisches Pulver. Das Silber-salz, aus dem Kaliumsalz mit  $\text{AgNO}_3$ , krystallisirt in feinen, weissen-seideglänzenden Nadelchen:

Bromid der  $\beta_1 = \beta_3$ -Bromnaphthalinsulfosäure.

Das obenerwähnte Kaliumsalz wurde auf gewöhnliche Weise mit Phosphorpentabromid behandelt. Das Reactionsproduct, welches eine feste gelbe Masse bildete, wurde mit Wasser behandelt und darauf in Benzol gelöst. Zu dieser Benzollösung wurde Ligroïn gefügt, wobei die Verunreinigungen ausfielen. Nach dem Concentriren der Benzol-ligroïnlösung krystallisirte das Bromid in schwach gelben, festen Aggregaten von kleinen Nadeln. Das Bromid löst sich leicht in Benzol und Chloroform; in Ligroïn und in Aether ist es dagegen schwer löslich. Aus einer Mischung von Aether und Chloroform krystallisirte es in Prismen von dem Schmelzpunkt  $118^\circ \text{C}$ .

## Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	45.87	45.71 pCt.

Amid der  $\beta_1 = \beta_3$ -Bromnaphthalinsulfosäure.

Das Bromid wurde mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak gekocht, worin es sich leicht löste. Nach dem Erkalten krystallisirte das Amid in langen feinen Nadelchen aus. In absolutem Alkohol löst es sich leicht. Es schmolz bei  $207^\circ \text{C}$ .

## Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	5.22	4.90 pCt.

 $\beta_1 = \beta_3$ -Dibromnaphthalin.

Das Bromid wurde mit der berechneten Menge Phosphor-penta-bromid in einer Retorte destillirt. Das so erhaltene Dibromnaphthalin wurde aus Alkohol krystallisirt und darauf mit Wasserdampf destillirt. Das Dibromnaphthalin ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Es löst sich leicht in Ligroïn, Aether und Chloroform. Aus einer Mischung von Aether und Chloroform krystallisirt es in vierseitigen farblosen Tafeln. Schmelzpunkt  $158^\circ \text{C}$ .

## Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	56.26	55.94 pCt.

Das entsprechende Dichlornaphthalin ist  $\epsilon$ -Dichlornaphthalin (Schmelzpunkt  $136^\circ$ ), welches ich früher aus der Brönner'schen Sulfosäure

hergestellt habe. Beim Sulfonyliren des  $\alpha$ -Bromnaphtalins mit rauchender Schwefelsäure und Behandeln der so gebildeten Sulfosäuren mit Phosphorpentachlorid hat Jolin<sup>1)</sup> neben  $\beta$ -Dibromnaphtalin (Schmelzpunkt 80.5°) ein bei 159.5° schmelzendes Dibromnaphtalin,  $\epsilon$ -Dibromnaphtalin, erhalten. Indessen war das Material, von welchem Jolin ausging, nicht rein. Bei Wiederholung dieser Operation mit reinem Material erhielt er nur  $\beta$ -Dibromnaphtalin. Jolin nahm dann an, dass das  $\alpha$ -Bromnaphtalin beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure zwei Sulfosäuren giebt. Weil er aber nur aus dem unreinen Material  $\epsilon$ -Dibromnaphtalin erhielt, ist es zu vermuthen, dass das  $\alpha$ -Bromnaphtalin mit  $\beta$ -Bromnaphtalin verunreinigt war und die Bromnaphtalinsulfosäure, aus welcher er  $\epsilon$ -Dibromnaphtalin erhielt, eine  $\beta$ -Bromnaphtalinsulfosäure war. Wegen des hohen Schmelzpunktes dieses Dibromnaphtalins und wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem meinigen sind diese Dibromnaphtaline wahrscheinlich identisch. Ihre Constitution ist  $\beta_1 = \beta_3$ .

## II. $\beta_1 = \alpha_4$ -Bromnaphtalinsulfosäure.

Diese Bromnaphtalinsulfosäure habe ich aus meiner  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure I<sup>2)</sup>, welche mit der Dahl'schen Sulfosäure I ( $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure) identisch ist, hergestellt.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_6BrSO_3K + H_2O$ , ist dem Kaliumsalz der  $\beta_1 = \beta_2$ -Bromnaphtalsulfosäure ähnlich. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor das Salz beim Erhitzen auf 150° 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	11.38	11.42 pCt.
H <sub>2</sub> O	5.31	5.25 »

## Bromid der $\beta_1 = \alpha_4$ -Bromnaphtalinsulfosäure.

Auf gewöhnliche Weise dargestellt, wurde das Bromid aus einer Mischung von Benzol und Ligroin krystallisirt. Das Bromid löst sich leicht in Benzol und Chloroform. In Ligroin und in Aether ist dasselbe schwer löslich. Aus Ligroin krystallisirt es in festen Aggregaten, aus Chloroform in breiten Nadeln vom Schmelzpunkte 151° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	46.00	45.71 pCt.

## Dibromnaphtalin.

Das Bromid wurde mit Phosphorpentabromid destillirt. Das so erhaltene Dibromnaphtalin wurde aus Alkohol krystallisirt und mit

1) Nova Acta Soc. Sc. Upsali 1877.

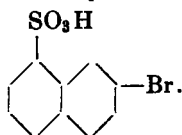
2) Diese Berichte XX, 2099.

Wasserdampf destillirt. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. In Aether und Chloroform löst es sich leicht. Es krystallisirt in weissen Nadelchen. Schmp. 75° C.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	55.50	55.94 pCt.

Dieses Dibromnaphtalin ist früher von Meldola<sup>1)</sup> und von Darmstädter und Wichelhaus<sup>2)</sup> erhalten. Bei der Oxydation desselben hat Meldola eine Monobromphtalsäure erhalten, welche er als ein 1-, 2-, 3-Derivat annimmt. Das entsprechende Dichlornaphtalin ist  $\alpha$ -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 62° C.), welches nach Erdmann ein  $\beta_1 = \alpha_4$ -Derivat ist. Die Bromnaphtalinsulfosäure ist deshalb



Upsala, im April 1889. Universitätslaboratorium.

#### 274. A. Ladenburg: Nachtrag zu der Mittheilung über die Synthese der activen Coniine.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Als ich vor einigen Jahren die Synthese des Coniins entdeckt hatte, lag mir viel daran zu zeigen, dass damit die erste vollständige Synthese eines Alkaloïds gelungen war. Ich habe deshalb in dem Vortrag, den ich damals auf der Naturforscherversammlung in Berlin hielt, gerade diesen Punkt besonders betont und ausgeführt, und in dem Referat, welches die Chemiker-Zeitung von diesem Vortrag brachté (3. October 1886), findet sich auch der Nachweis, dass diese Synthese wirklich eine vollständige gewesen ist.

Als ich später in diesen Berichten meine Untersuchung mittheilte, habe ich diese Synthese als eine vollständige bezeichnet, aber nicht geglaubt, dies durch Belege erweisen zu müssen, und ebenso wenig habe ich dies in den Annalen der Chemie gethan, in welchen ich meine Untersuchungen über Pyridin- und Piperidinbasen im Zusammenhang dargestellt habe.

<sup>1)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 1885, 497.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 298.