

Ebenso wie Pinner und Wolffenstein kann ich das Nicotin derzeit nicht anders als als tertiäre Base betrachten, denn es gelang mir ebenso wenig wie diesen Forschern, eine Nitroverbindung zu erhalten.

Auch Schwefelkohlenstoff reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nicotin; bei 100° circa bildet sich viel Schwefelwasserstoff, sonst aber nichts Fassbares.

Ich bin seit fast 2 Jahren neben anderen Dingen mit der Untersuchung des Nicotins beschäftigt und habe bisher mit der Publikation zurückgehalten, da ich bei der grossen Schwierigkeit des Gegenstandes fast nur von negativen Resultaten hätte berichten können; doch glaube ich, dass wenn die Herren Pinner und Wolffenstein einerseits und ich andererseits über das Nicotin jeder in seiner Richtung weiter arbeiten, kaum eine Collision entstehen dürfte.

59. Alfr. Ekbohm: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.

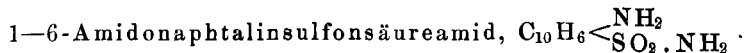
(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ theilte ich die Resultate mit, welche ich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1—5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid erhielt.

Von Interesse konnte es nun sein, zu untersuchen, ob isomere Mononitronaphtalinmonosulfonsäuren bei der Reduction mit der erwähnten Säure denselben Gesetzen wie die α -Säure folgen.

Da die 1—6-(β -)Säure von den bisher bekannten Nitronaphtalinsulfonsäuren leicht und in grosser Menge gewonnen wird, habe ich diese Säure denselben Operationen wie die α -Säure unterworfen.

Dabei zeigte es sich, dass die Reactionen bei der β -Säure in gleicher Weise verlaufen.



5g 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid — Schmp. 182° C. — wurden über Asbestbad mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.5) und rothem Phosphor 7 Stunden mässig erhitzt. Das Reactionsproduct, das Jodhydrat des Amidonaphtalinsulfonsäureamides, löste sich leicht in Alkohol. Nachdem zurückbleibender Phosphor abfiltrirt worden

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1118.

war, wurde das Filtrat mit schwefliger Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei eine krystallinische, gelbe Substanz, Amidonaphtalinsulfonsäureamid, entstand. Das Amid wurde mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der Alkohollösung fielen feine, seidenglänzende Nadeln aus, welche bei 218—219° C. unter Verkohlung schmolzen.

Das Amidonaphtalinsulfonsäureamid ist in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und in Wasser unlöslich.

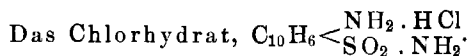
Die Substanz verliert nicht an Gewicht bei 115° C.

Das über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Material gab bei der Analyse folgende Zahlen:

		Berechnet		Gefunden		
		für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$		I.	II.	III.
C ₁₀	120	54.1	53.9	—	—	pCt.
H ₁₀	10	4.5	4.7	—	—	»
N ₂	28	12.6	—	12.6	—	»
S	32	14.4	—	—	14.5	»
O ₂	32	14.4	—	—	—	»
		222	100.0			

Ausbeute: Aus 5 g Nitronaphtalinsulfonsäureamid wurden 2.5 g Amidonaphtalinsulfonsäureamid erhalten; die berechnete Menge des Amidonaphtalinsulfonsäureamides beträgt 4.4 g.

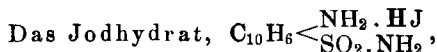
Die oben erwähnten, seidenglänzenden Nadeln sind nicht, wie es zu erwarten war, farblos; sie sind mehr oder weniger rothbraun gefärbt. Dies wird nämlich von einem in Alkohol leicht löslichen, rothbraunen Farbstoff, welcher bei der Reduction in minimalen Quantitäten entsteht, verursacht. Der Farbstoff beeinflusst nicht den Schmelzpunkt.



Warme Chlorwasserstoffsäure löst das Amidonaphtalinsulfonsäureamid. Beim Abkühlen krystallisirt das Chlorhydrat in Schuppen aus.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

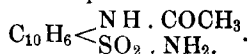
		Berechnet	Gefunden
		für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} NH_2 \cdot HCl \\ \diagdown \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$	
HCl	14.1	14.3	pCt.



krystallisirt aus einer concentrirten, jodwasserstoffsäuren Alkohollösung des Amidonaphtalinsulfonsäureamides in schwach gelben, schönen Nadeln.

Das Sulfat fällt in schönen, centimeterlangen Prismen bei der Concentrirung der Lösung des Amidonaphtalinsulfonsäureamides in Schwefelsäure.

Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid,



Wird das Amidonaphtalinsulfonsäureamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid behandelt und die Mischung 20 Minuten über Asbestbad zu gelindem Kochen erhitzt, so löst sich das Amid. Beim Zusatz von Wasser schied sich ein gelbrothes Oel — Acetanhydrid und Acetylderivat — aus. Dieses löst sich allmählich in der entstandenen Essigsäure. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Ammon neutralisirt und concentrirt. Dabei fiel ein amorphes, hellrothes Pulver aus. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt — ist darin ziemlich schwerlöslich. Beim Abkühlen krystallisirt das Acetylderivat in kleinen Kugeln aus, welche aus einer Menge von radialen, lichtrothen Nadeln zusammengesetzt waren. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und an der Luft getrocknet. Die Nadeln schmolzen bei 238—239° C.

Das Acetylderivat verliert nichts an Gewicht bei 130° C.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Materials gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{cases}$		I.	II.
C ₁₂	144	54.5	54.9	— pCt.
H ₁₂	12	4.5	5.0	— »
N ₂	28	10.6	—	10.8 »
S	32	12.1	—	— »
O ₃	48	18.3	—	— »
	<hr/>	<hr/>		
	264	100.0.		

Hieraus folgt, dass das Acetylderivat die ebenerwähnte Formel besitzt.

Cleve hat früher die Monoacetylderivate von 1—3-¹⁾ und 1—7-²⁾ Amidonaphtalinsulfonsäureamid und das Diacetylderivat von 1—4-³⁾ Amidonaphtalinsulfonsäureamid dargestellt. Aus 1—5-Amidonaphtalinsulfonsäureamid erhält man, wie ich gezeigt habe⁴⁾, auch das Diacetylderivat.

1) Diese Berichte XXI, 3264.

2) Diese Berichte XXI, 3271.

3) Diese Berichte XXIII, 958.

4) Diese Berichte XXIII, 1118.

Folgendes Gesetz scheint hier zu bestehen: Steht die Gruppe SO_2NH_2 in β -Stellung, so wird das Monoacetylderivat erhalten, befindet sie sich aber in α -Stellung, so entsteht das Diacetylderivat.

Etwa 0.5 g Amidonaphtalinsulfonsäureamid wurden in geschlossenen Röhren mit Acetanhydrid im Ueberschuss $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 156°C ., um ein Diacetylderivat zu erhalten, erhitzt. Der Rohrinhalt war verkohlt.

1—6-Diamidodinaphtyldisulfid, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{S}—\text{S}(\text{NH}_2)\text{H}_6\text{C}_{10}$.

5 g 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid wurden mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) und rothem Phosphor versetzt. Als die Jodwasserstoffsäure zugesetzt wurde, entstand eine mit grosser Wärmeentwicklung verknüpfte Reaction — sicher wird dabei das jodwasserstoffsäure Salz des Amidonaphtalinsulfonsäureamides erhalten. Sobald die Reaction aufgehört, wurde über Asbestbad zu gelindem Kochen 3 Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct löste sich schwer in Alkohol. Zur alkoholischen Lösung wurden schweflige Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction gefügt, wodurch zunächst eine amorphe, dunkelbraune Masse ausfiel. Darüber schied sich ein weisser, durchscheinender Niederschlag aus. Diese wurden mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung fiel beim Zusatz von Wasser eine kaum krystallinische, gelbe Substanz aus. Zugleich nahm die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen an. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser wurde er mit einer kleinen Quantität Alkohol gekocht und filtrirt. Der Niederschlag ward jetzt deutlich krystallinisch und hatte eine lichtgelbe Farbe. Derselbe wurde auf's Neue in Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und filtrirt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens, bis keine milchige Flüssigkeit weiter entstand, habe ich das Reactionsproduct in fast farblosen, schwach gelben Nadeln erhalten, welche bei 166°C . zu einer hellen Flüssigkeit schmolzen.

Das Reactionsproduct — Diamidodinaphtyldisulfid ¹⁾ — ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, langen Nadeln. Von Aether wird dasselbe auch gelöst, krystallisirt aber schlecht aus diesem Lösungsmittel. Benzol löst die Base leicht; indessen konnte ich sie daraus nicht in krystallisirtem Zustande wiedergewinnen. Das Amid ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin. Von Eisessig wird es leicht gelöst.

Wird die alkoholische Lösung des Diamidodinaphtyldisulfids mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so zeigt sich kein Farbenwechsel.

Die Substanz verliert nichts an Gewicht bei 106°C .

¹⁾ Vergl. Diese Berichte XXIII, 1118.

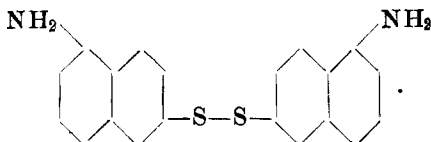
Ueber Schwefelsäure zum constanten Gewicht getrocknetes Material gab bei der Analyse:

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$		Gefunden	
C	69.0		69.4	pCt.
H	4.6		5.1	»

Ausbeute: Aus 5 g Nitronaphtalinsulfonsäureamid wurden etwa 1.3 g Diamidodinaphtyldisulfid gewonnen.

Bei der Reduction entsteht ausserdem theils die oben erwähnte, milchige Flüssigkeit, theils ein Farbstoff, welcher sich wie ein schwarzer Theer niederschlägt, wenn das alkoholische Filtrat des β -Diamidodinaphtyldisulfids zur Trockenheit abgedampft wird. Der Farbstoff löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol.

5 g Dinitrodinaphtyldisulfid der β -Säure¹⁾ reducirte ich auf gewöhnliche Weise 5 Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.5 und rothem Phosphor. Mit dem Reductionsproducte wurde wie oben verfahren. Es war eine Substanz entstanden, die bei 166° C. schmolz und übrigens alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung zeigte. Das Reductionsproduct des β -Dinitrodinaphtyldisulfides muss daher aus β -Diamidodinaphtyldisulfid bestehen²⁾, wonach die Constitutionsformel wird:



Die Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse:

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	
C_{20}	240	69.0	69.2	68.9	—	—	pCt.
H_{16}	16	4.6	4.9	4.9	—	—	»
N_2	28	8.0	—	—	8.0	—	»
S_2	64	18.4	—	—	—	18.1	» ³⁾
	<u>348</u>	<u>100.0</u>					

Ausbeute: Aus 5 g β -Dinitrodinaphtyldisulfid erhielt ich 1.2 g β -Diamidodinaphtyldisulfid.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1534 und XXI, 1099.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1118.

³⁾ Wie das α -Diamidodinaphtyldisulfid ist auch dieses sehr schwer verbrennlich, weshalb der Schwefel sich nicht zum Sulfat umsetzte, als Oxydation mit Brom stattgefunden.

Ausserdem wurden bei dieser Reduction wie früher eine milchige Flüssigkeit und ein Farbstoff erhalten, beide wahrscheinlich identisch mit den oben erwähnten.

**Bestimmung des Moleculargewichtes
des β -Diamidodinaphtyldisulfides nach der Methode
Raoult's ¹⁾.**

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Moleculargewicht Berechnet	Gefunden
1.894	0.230 ⁰	348	321.2

**Das Chlorhydrat,
(C₁₀H₆(NH₂)S . S(NH₂)H₆C₁₀) . 2HCl.**

Wenn man das Diamidodinaphtyldisulfid in Alkohol löst und Chlorwasserstoffsäure zufügt, so fällt das Chlorhydrat beinahe quantitativ als ein weisser Niederschlag aus, welcher sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus Nadelchen bestehend zeigt. Diese wurden auf dem Filter gesammelt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen, an der Luft und schliesslich bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

Eine Chlorbestimmung gab:

Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S ₂ Cl ₂	Gefunden
HCl 17.3	16.8 pCt.

Wird das Hydrochlorat mit Wasser erhitzt, so zerfällt es in Chlorwasserstoffsäure und Diamidodinaphtyldisulfid.

**Das Jodhydrat,
(C₁₀H₆(NH₂)S . S(NH₂)H₆C₁₀) . 2HJ,**

ist das erste Reductionsproduct. Als Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 einer Alkohollösung des Diamidodinaphtyldisulfids zugefügt wurde, erschien kein Niederschlag. Nach Concentration auf dem Wasserbade fiel zuerst des Hydrojodat in gelben Nadeln aus. Diese wurden mit einer kleinen Quantität Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S ₂ J ₂	Gefunden
HJ 42.4	42.8 pCt.

Das Sulfat fällt auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base in farblosen, dem β -Diamidodinaphtyldisulfid ähnlichen Prismen aus.

¹⁾ K. Auwers (diese Berichte XXI, 701) und E. Beckmann (Zeitschr. für phys. Chem. II, 638 und 715).

Diacetdiamidodinaphtyldisulfid,
 $C_{10}H_6(NH.COCH_3)_2S.S(NH.COCH_3)_2H_6C_{10}$.

Wird β -Diamidodinaphtyldisulfid mit überschüssigem Acetanhydrid versetzt, so findet schon in der Kälte Umsetzung statt. Nachdem die Mischung über Asbestbad 10 Minuten erhitzt worden war, wurde Wasser zugefügt u. s. w. und im Uebrigen wie bei dem Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid verfahren. Das entstandene Rohproduct wurde aus Eisessig krystallisirt; beim Abkühlen der eisessigsuren Lösung fielen mikroskopische, farblose Nadeln aus. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

Die Nadeln schmolzen unter Verkohlung bei $276^{\circ}C$. Das Acetylderivat nimmt nichts an Gewicht bei $125^{\circ}C$. ab.

Analyse:

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2S_2$	Gefunden
N 6.5	6.8 pCt.

Versetzt man 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid, sowie 1—6-Diamidodinaphtyldisulfid mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 und erhitzt über Asbestbad zu heftigem Kochen 3—4 Stunden, so wird ein Product erhalten, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Bei dem Zusatz von Ammoniak zu der alkoholischen Lösung fällt ein grünweisser, klebriger Niederschlag aus. Er wurde mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Fügt man jetzt Wasser zu, so entsteht eine milchige, der oben erwähnten ähnliche Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verlaufe einiger Tage eine klebrige, übelriechende Substanz — sicher β -Amidothionaphtol — absetzt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1891.

60. Alfr. Ekbohm: Ueber *m*-Dinitrodiphenyldisulfid.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich gelegentlich das Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, in Eisessig gelöst, mit durch Phosphor dargestellter Jodwasserstoffsäure — das specifische Gewicht derselben war nicht bestimmt — versetzte, schied sich Jod ab. Die Mischung liess ich auf dem Wasserbade ein paar Stunden stehen, wobei ein Oel erhalten wurde, welches beim Begiessen mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Die erstarrte Substanz wurde mit Alkohol ausgewaschen, zwischen