

4. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Ueber die Reduction des Parabromnitrobenzols mit Zinn und Salzsäure von Rudolph Fittig.

In einer früheren Mittheilung (dieser Ber. VII, 1175) habe ich angegeben, dass bei der Reduction des Parabromnitrobenzols neben dem octaëdrischen Bromanilin eine andere Base in geringerer Menge auftritt, welche in langen Nadeln krystallisirt. Diese Base bildet sich, wie ich seitdem gefunden habe, regelmässig als Nebenprodukt bei der Bereitung des Parabromanilins, aber sie tritt bald in grösserer, bald in geringerer Menge auf, ohne dass es mir bis jetzt möglich war, die Bedingungen festzustellen, die ihre Bildung begünstigen. Sie kann leicht von dem Bromanilin getrennt und rein dargestellt werden. Ihr salzsaures Salz wird schon durch Wasser zersetzt. Wenn man deshalb die letzten Mutterlaugen, aus welchen das octaëdrische Bromanilin auskrystallisirt ist, mit Salzsäure stark ansäuert und mit viel Wasser destillirt, so geht die neue Base vollständig mit den Wasserdämpfen über, während reines salzsaures Bromanilin zurückbleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist die Base rein. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in stark glänzenden, zolllangen, völlig farblosen, dünnen Prismen, die sich am Licht nicht färben und bei $69-69.05$ schmelzen. Ihr salzsaures Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in grossen, wohl ausgebildeten, durchsichtigen, violetten Krystallen, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die neue Base enthält Chlor und Brom. Ihre Analyse ergab

| | |
|----|-------------|
| C | 34.41 pCt., |
| H | 3.34 - |
| Br | 37.67 - |
| Cl | 16.72 - |

Die Analyse des salzsauren Salzes 14.89 pCt. ClH.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für die freie Base die Formel $C^6 H^7 Br Cl N$ oder (aber weniger gut) $C^6 H^6 Br Cl N$. Diese Formeln verlangen

| $C^6 H^7 Br Cl N$ | | $C^6 H^6 Br Cl N$ | |
|-------------------|-------|-------------------|--------|
| C | 34.53 | | 34.70 |
| H | 3.35 | | 2.88 |
| Br | 38.37 | | 38.56 |
| Cl | 17.03 | | 17.11. |

Das salzsaure Salz $C^6 H^7 Br Cl N + HCl$ verlangt 14.90 pCt.
Das Salz $C^6 H^6 Br Cl N + HCl$ 14.96 pCt. ClH.

Diese Base haben bereits Hübner und Alsberg (Ann. 156, 312) unter Händen gehabt und analysirt, aber da sie nur Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmten und die so erhaltenen Procentzahlen annähernd für die Formel $C^6 H^5 Br (NO^2) NH^2$ passen, glaubten sie, dass die Base ein Bromnitroamidobenzol sei und beschreiben sie unter dieser Ueberschrift, bemerken aber ausdrücklich, dass sie wegen Mangels an Material ihre Zahlen nur als Stütze für spätere Untersuchungen mittheilen.

Nach den ersten der beiden obigen Formeln ist die Base als ein Additionsprodukt von Bromanilin mit Chlor und Wasserstoff, nach der letzteren als ein Chlorbromanilin aufzufassen. Eine genaue Untersuchung wird in kurzer Zeit entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, und durch welchen chemischen Process bei der Reduction von chlorfreien Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure chlorhaltige Basen entstehen. Ich möchte hier nur noch bemerken, dass das Nebenprodukt, welches bei der Reduction des Orthobromnitrobenzols auftritt eine analoge Base zu sein scheint.

2) Ueber das aus dem Mesitylen entstehende Chinon von Rudolph Fittig.

Im vorigen Jahre habe ich der chemischen Section der Naturforscherversammlung eine kurze Mittheilung über ein durch Oxydation von Diamidomesitylen mit Chromsäure oder Eisenchlorid entstehendes Chinon gemacht, welches ich nach seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften für das Chinon des Mesitylens halten musste. Die geringe Ausbeute, welche man bei der obigen Reaction erhält, die Schwierigkeit, sich grosse Quantitäten von Mesitylen zu verschaffen und der Umstand, dass mehrere Analysen des so mühsam bereiteten Chinons nicht für die angenommene Formel passten, haben die Untersuchung länger, als ich wünschte, verzögert. Wenngleich auch heute noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden sind, und die Arbeit noch keineswegs abgeschlossen ist, so glaube ich doch mittheilen zu sollen, dass die Resultate, welche ich in Gemeinschaft mit Hr. W. Siepermann erhielt, mit Sicherheit ergeben haben, dass das Chinon nicht mehr in directer Beziehung zum Mesitylen steht. Eine Anzahl von Analysen der sehr sorgfältig gereinigten Verbindung ergab übereinstimmend für den Kohlenstoff zwischen 62.94 und 63.15 pCt. und für den Wasserstoff zwischen 5.56 und 5.72 pCt. Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C^8 H^8 O^3$, welche

| | |
|---|-------|
| C | 63.15 |
| H | 5.26 |

verlangt, berechnen. Danach wäre das Chinon ein Oxyxylolechinon $C^6 H (CH^3)^2 (OH) O^2$. Durch das Vorhandensein der Hydroxyl-

gruppe findet das früher erwähnte merkwürdige Verhalten des Chinons gegen Basen seine Erklärung. Auch liefert das Chinon beim Erwärmen mit Chloracetyl direct eine gut krystallisirende, wenig gefärbte Acetylverbindung.

Durch schweflige Säure wird das Chinon leicht in die Hydroverbindung verwandelt. Diese krystallisirt aus wässriger schwefliger Säure in fast farblosen Blättchen oder Nadeln, ist in Wasser, Aether und Alkohol sehr leicht löslich und enthält Krystallwasser, welches aber schon im Exsiccator langsam entweicht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 118° . Die Analyse ergab Zahlen, die der Formel $C^8 H^{10} O^3 = C^6H(CH^3)^2(OH)^3$ entsprachen — (C 61.87 pCt., H 6.48 pCt.). Eisenchlorid regenerirt daraus wieder das Chinon. Mit Chloracetyl liefert sie sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche und daraus in schönen, farblosen, dicken Prismen krystallisirende Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei 99° liegt.

Die Resultate aller unserer Analysen führen zu der Schlussfolgerung, dass bei der Oxydation des Diamidomesitylens die eine Methylgruppe aus dem Benzolkern eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt und so aus dem Trimethylbenzol ein Derivat des Dimethylbenzols erhalten wird. Dieser Vorgang erscheint aber um so überraschender, wenn man bedenkt, dass er durch ein so schwaches Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid bewirkt wird. Wir gestehen gern, dass uns dieser Verlauf der Reaction wenig wahrscheinlich erschien, und dass wir gerade deshalb mit der Publication unserer Resultate zögerten, aber wir haben noch einen Versuch ausgeführt, der diese Annahme zu bestätigen scheint. Beim Erhitzen der Hydroverbindung mit Zinkstaub erhielten wir eine kleine Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, der beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure vollständig in eine feste Nitroverbindung überging, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 176° und alle übrigen Eigenschaften des Trinitrometaxylols besass. Leider haben wir diesen Versuch bis jetzt nur mit einer kleinen Menge ausführen und die Verbindung nicht analysiren können, zweifeln aber an ihrer Identität mit dem Trinitrometaxylol nicht.

3) Ueberführung des Allylens in Mesitylen von A. Schrohe.

Um die Bildung des Mesitylens aus dem Aceton zu erklären, habe ich in meiner ersten Abhandlung über das Mesitylen die Vermuthung ausgesprochen, dass das Aceton durch die Schwefelsäure zuerst in Allylen und Wasser gespalten und ersteres unter dem Einfluss der Schwefelsäure polymerisirt werde. Später hat Baeyer die bekannte Erklärung des Processes gegeben, welche auch mir wahr-

scheinlicher zu sein schien. Immerhin aber war es von Interesse zu wissen, ob das Allylen durch den Einfluss der Schwefelsäure in Mesitylen umgewandelt werden kann. Ich veranlasste deshalb Hrn. Schrobe einige Versuche darüber anzustellen und diese haben sofort das gewünschte Resultat ergeben. Ueber das Verhalten des Allylens zur Schwefelsäure liegen, so viel ich weiss, nur einige unklare Mittheilungen von Berthelot vor, aus denen so gut wie Nichts ersichtlich ist. Reines Allylen (aus Propylenbromür mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler bereitet und mittelst der Kupferverbindung gereinigt) wird von concentrirter Schwefelsäure in sehr grosser Menge unter Freiwerden von Wärme verschluckt und es entsteht eine braun-gelb gefärbte Flüssigkeit. Dadurch, dass man die Schwefelsäure in mehrere mit einander verbundene Kaliapparate vertheilt, lässt sich leicht und ohne Verlust eine mit dem Gas vollständig gesättigte Säure erhalten. Verdünnt man diese mit wenig Wasser und unterwirft sie darauf der Destillation, so beobachtet man den Geruch und alle sonstigen Erscheinungen, welche bei der Darstellung des Mesitylens aus Aceton auftreten und man erhält ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat, von welchen die obere nahezu reines Mesitylen ist; wenigstens wurde daraus durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure eine feste Nitroverbindung erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Trinitromesitylen war.

Die Polymerisirung des Allylens findet, wie weitere Versuche zeigten, nicht bei der Absorption desselben durch die Schwefelsäure, sondern erst bei der Destillation der dabei gebildeten Sulfosäure statt. Diese ist nicht Mesitylensulfosäure, sondern eine Allylensulfosäure, sehr wahrscheinlich $C^3 H^3 SO^3 H$. Sie liefert ein sehr leicht lösliches, gut krystallisirendes, durch Kochen mit Wasser nicht zersetzbares Baryumsalz, in welchem die Analyse einen Bariumgehalt von 36.24 pCt. ergab, während die Formel $(C^3 H^3 SO^3)^2 Ba$ 36.53 pCt., die Formel des mesitylensulfosauren Baryums aber nur 25.84 pCt. verlangt.

Diese Versuche sprechen natürlich in keiner Weise gegen die Richtigkeit der Bayer'schen Hypothese über die Mesitylenbildung, aber sie zeigen, wie ich glaube, dass der Process nicht nothwendig in der von Baeyer angenommenen Weise verlaufen muss. Dass in irgend einer Phase der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aceton die obige Sulfosäure gebildet werde, ist keineswegs unwahrscheinlich, dann aber wird bei der Destillation das Mesitylen aus dieser und nicht aus dem Aceton entstehen; dass ferner das Aceton nicht direct in Mesitylen übergeht, sondern bei dem Process intermediär Sulfosäuren auftreten, dürfte wohl unzweifelhaft sein. Die Frage, welche unsere weiteren Versuche zu entscheiden haben, ist nur die, ob in diesen Sulfosäuren schon die Polymerisirung der Gruppe $C^3 H^4$ stattgefunden habe, ob also der Baeyer'schen Hypothese gemäss erst aus dem

Aceton Mesitylen und aus diesem Mesitylensäure gebildet werde, oder ob zunächst Sulfosäuren mit C^3 im Molekül entstehen, die bei ihrer Zersetzung, ähnlich wie die obige Allylsulfosäure, Mesitylen liefern.

4) Ueber die aus der Citraconsäure entstehende Crotonsäure von A. Prehn.

Durch Anlagerung von Salzsäure an die Ita-, Citra- und Mesaconsäure erhielt Swarts (*Ac. roy de Belg.* [2] 21) gechlorte Brenzweinsäuren, von denen die Citra- und Mesaconsäure beim Kochen mit Kalilauge in crotonsäures Kalium übergingen. Es ist Swarts nicht gelungen, diese Crotonsäure zu isoliren. „*Mais malgré tous mes efforts,*“ sagt er, „*je ne suis pas parvenu à isoler ce dernier, qui m'échappait par sa grande volatilité.*“ Diese Lücke in der schönen Arbeit von Swarts ist um so mehr zu bedauern, da sich möglicher Weise aus der Constitution der bei dieser Reaction auftretenden Crotonsäuren wichtige Rückschlüsse auf die Constitution der Citra- und Mesaconsäure machen lassen. Die Flüchtigkeit der Säure schien mir nicht gerade ein unüberwindliches Hinderniss für die Isolirung derselben zu sein und ich veranlasste deshalb Hr. Prehn, die aus den beiden isomeren gechlorten Brenzweinsäuren entstehenden Crotonsäuren genauer zu studiren und unter sich sowohl, wie mit den bekannten drei Crotonsäuren zu vergleichen. Wie ich erwartet hatte, bot die Isolirung der Crotonsäure aus der Citraconsäure keine grosse Schwierigkeit. Es war nur nöthig, das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge zu übersättigen, einmal aufzukochen und dann die Flüssigkeit mit Schwefelsäure so lange unter Erneuerung des Wassers zu destilliren, als das Uebergehende noch sauer reagirte. Das so erhaltene Destillat gab nach der Neutralisation mit kohlensaurem Calcium beim Verdunsten zuerst ein in Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz, dann eine reichliche Menge eines leicht löslichen, in prächtigen, farblosen, zu Büscheln vereinigten, breiten Nadeln krystallisirenden Salzes von der Zusammensetzung des crotonsäuren Calciums. Um aus diesem die Säure zu erhalten, braucht man es nur mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und auf 0° abzukühlen. Die Säure scheidet sich dann als eine völlig farblose Krystallmasse oft in sehr grossen, wohl ausgebildeten Prismen ab und kann durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Abpressen und einmalige Destillation leicht rein erhalten werden. Aus der Mutterlauge wird durch Schütteln mit Aether eine weitere, nicht unbeträchtliche Menge der Säure erhalten.

Die so gewonnene Säure, deren Analyse Zahlen gab, die genau für die Formel $C^4 H^6 O^2$ passten, hat ganz andere Eigenschaften als diejenigen, welche von den drei bekannten Crotonsäuren angegeben

sind. Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in farblosen, langen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 16° liegt. Die geschmolzene Säure erstarrt sofort wieder, wenn die Temperatur unter ihren Schmelzpunkt (auf etwa 14°) sinkt und hat keine Neigung, bei niederer Temperatur flüssig zu bleiben. Sie siedet bei $160^{\circ}.5$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Bei der Destillation geht, besonders wenn die Säure nicht ganz rein ist, ein kleiner Theil in eine feste amorphe Substanz über, welche im Destillationsgefäss zurückbleibt. In Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss löslich.

Ihr Silbersalz $C^4 H^5 O^2 Ag$ ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt bald in kleinen, compacten Krystallen.

Schmelzendes Kalihydrat zersetzt diese Säure unter Bildung von Propionsäure, die durch die Eigenschaften und die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen wurde. So verhält sich die Methacrylsäure von Frankland und Duppa, und wir halten es für möglich, dass die Säure aus der Citraconsäure mit dieser identisch ist, obwohl Frankland und Duppa die Methacrylsäure als ein bei 0° nicht erstarrendes Oel beschreiben. Um einen Vergleich zu ermöglichen, habe ich Hrn. L. Paul veranlasst, die Methacrylsäure in grösserer Menge darzustellen und eingehender zu untersuchen.

Es ist oben erwähnt worden, dass beim Verdunsten der Lösung des crotonsauren Calciums sich vor diesem ein anderes schwer lösliches Calciumsalz abscheidet. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man daraus eine flüssige, bei -20° nicht erstarrende Säure, die bei 232° constant siedet und in Wasser schwer löslich ist. Die Untersuchung dieser Säure ist noch nicht abgeschlossen. Ueber dieselbe, sowie über die aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure wird Hr. Prehn später berichten.

5) Ueber die Oxydationsprodukte des Terpins von Carl Hempel.

Von mehreren Chemikern, in neuester Zeit von Williams (diese Berichte VI, S. 1094), ist behauptet worden, dass bei der Oxydation des Terpentins weder Toluylsäure, noch Terephtalsäure gebildet werde, andere dagegen haben die Bildung beider Säuren beobachtet. Bei der Darstellung der Terebinsäure im hiesigen Laboratorium erhielt Hr. B. Mielck, ebenso wie gleichzeitig Schreder (Ann. 172, 100), immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Terephtalsäure und daneben auch Toluylsäure als Nebenprodukte. Nachdem in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten der leichte Uebergang des Terpentins in Cymol nachgewiesen worden ist, lag die Vermuthung nahe, dass die Toluylsäure und Terephtalsäure ihren Ursprung einem Gehalt des Terpentins an Cymol verdanken könnten und das reine

Terpentinöl diese Säuren nicht liefere. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, schien es mir wünschenswerth, das Verhalten des reinen Terpins gegen Oxydationsmittel zu kennen, denn es war anzunehmen, dass diese Verbindung, welche sich nur um die Elemente des Wassers vom Terpentinöl unterscheidet, dieselben Oxydationsprodukte bilden würde. Nach den Versuchen, welche Hr. Hempel auf meine Veranlassung ausführte, liefert das chemisch reine Terpin bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Terebinsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure. Alle drei Säuren wurden aus dem Produkte in reinem Zustande abgeschieden, an ihren charakteristischen Eigenschaften erkannt und analysirt. Da die Oxydation des Terpins in viel kürzerer Zeit erfolgt, als die des Cymols unter gleichen Verhältnissen, so ist nicht anzunehmen, dass sich zuerst Cymol daraus bilde und dieses weiter oxydirt werde.

Ganz anders verhält sich das Terpin gegen saures chromsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure. Erwärmt man es mit der nach den bekannten Verhältnissen bereiteten Mischung, so tritt bald eine stürmische Reaction ein, bei der, wenn ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden ist, sich ausser Kohlensäure und Wasser nur Essigsäure bildet. Bei unzureichender Menge von Chromsäure aber entsteht als intermediäres Oxydationsprodukt eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche beim Verdunsten ihrer Lösung als ein farbloser, dem Glycerin ähnlicher Syrup zurückbleibt, und welche mit Basen nur leicht lösliche Salze liefert. Hr. Hempel ist mit dem Studium dieser Säure noch beschäftigt. Nach den bis jetzt erhaltenen Resultaten scheint sie ihrer Zusammensetzung nach der Camphoronsäure nahe zu stehen.

6) Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols von A. Bantlin.

Durch gelindes Erwärmen mit wenig Salpetersäure von 1.37 spec. Gewicht wird das früher (diese Berichte VII, 179) beschriebene Metanitrophenol leicht und vollständig in Dinitrophenol verwandelt. Das Produkt besteht aber aus wenigstens zwei isomeren Verbindungen, von denen die eine (γ) mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und durch Destillation des Rohproduktes mit Wasser leicht rein erhalten werden kann. Aus dem nicht flüchtigen Rückstande erhält man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine zweite Verbindung (δ) in reinem Zustande. Manche Thatsachen, namentlich die Schwierigkeit, die Verbindung δ rein zu erhalten und von einem auch in der Kälte flüssig bleibenden Theil zu trennen, sprechen dafür, dass ausserdem noch eine dritte Verbindung entstanden ist, aber diese konnte bis jetzt nicht isolirt werden und es ist immerhin möglich, dass die beobachteten Erscheinungen auch von einer kleinen Menge einer

anderen Verunreinigung herrühren, die der Verbindung δ hartnäckig anhaftet.

Das γ -Dinitrophenol krystallisirt aus Wasser in feinen, hellgelben Nadelchen, die bei 104° schmelzen, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Das δ -Dinitrophenol krystallisirt, wenn es ganz rein ist, aus Wasser in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 141° liegt. Es hat grosse Neigung, sich aus seinen Lösungen in flüssigem Zustande abzuschneiden und trotz seines hohen Schmelzpunktes lange in diesem Zustande zu beharren.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Metanitrophenol rasch und vollständig in ein Trinitrophenol, welches von der Pikrinsäure ganz verschieden ist. Die gleiche Verbindung entsteht sowohl aus dem γ -, wie aus dem δ -Dinitrophenol, wie auch aus den beim Umkrystallisiren des Letzteren erhaltenen unreinen Nebenprodukten bei gleicher Behandlung. Die Isopikrinsäure, wie wir diese Verbindung nennen wollen, krystallisirt aus Wasser oder besser noch aus Salpetersäure in hellgelben, glänzenden und durchsichtigen Prismen, die bei 174° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich und färbt, wie die Pikrinsäure die Haut intensiv gelb.

7) Ueber das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl von Ernst Büchner.

Der Güte des Hrn. Greiff verdanke ich eine grosse Menge eines flüssigen, bei der Anthracenbereitung gewonnenen Nebenproduktes. Als dasselbe fractionirt destillirt wurde, zeigte sich, dass es ein von Basen, Phenolen und Anthracen befreites Steinkohlentheeröl, also ein Gemenge der sämmtlichen, niedriger als das Anthracen siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers war. So genau das Steinkohlentheeröl in einzelnen Theilen untersucht ist, so wissen wir bis jetzt doch über die zwischen dem Trimethylbenzol und dem Naphtalin, also etwa zwischen 170 und 200° siedenden Theile und ebenso über die zwischen dem Naphtalin und Acenaphtan, also zwischen 220 und 270° siedenden Theil so gut wie Nichts. Auf meine Veranlassung hat Hr. Büchner die zwischen diesen Graden aufgefangenen Destillate einer sehr häufig wiederholten systematischen Fractionirung unterworfen. Aus den zwischen 170 und 200° aufgefangenen Theilen gelang es nicht, eine reine, gut characterisirte Verbindung zu gewinnen. Die Quantität der einzelnen, von 5 zu 5 Graden aufgefangenen Fractionen, die anfänglich sehr beträchtlich war, nahm bei jeder neuen Destillation ab und schliesslich blieben nur noch ganz geringe Mengen übrig. Fast das ganze Produkt war also in Kohlenwasserstoffe, welche unter 170° und in solche, welche über 200° siedend, zerlegt worden.

Zu demselben Resultate war ich schon vor mehreren Jahren bei der Destillation eines anderen Steinkohlentheeröls gekommen. Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass im Steinkohlentheer kein zwischen 170 und 200° siedender Kohlenwasserstoff in namhafter Menge vorhanden ist.

Ein günstigeres Resultat wurde bei der Fractionirung des zwischen 220 und 270° aufgefangenen Theils erhalten. Nachdem die Destillation von 5 zu 5 Graden oft wiederholt war, erstarrten sämmtliche zwischen 242 und 263° aufgefangenen Fractionen beim Abkühlen. Da durch fortgesetztes Destilliren ein constant siedendes Produkt nicht erhalten werden konnte, blieb nichts Anderes übrig, als die obigen Fractionen abzukühlen und dann abzupressen. So wurde eine weisse feste Krystallmasse erhalten, die bei Zimmertemperatur fest blieb, bei der Destillation vollständig zwischen 245 und 250° überdestillirte und in der Vorlage augenblicklich wieder erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der so erhaltene Kohlenwasserstoff bei 70—71° und besass alle Eigenschaften des Diphenyls. Das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheer ist leicht verständlich und schon von verschiedenen Chemikern vermuthet, aber seltsamer Weise bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche das Diphenyl begleiten und die Ursache sind, dass keine der verschiedenen Fractionen schon bei Zimmertemperatur erstarrt, gingen bei der Abscheidung des Diphenyls durch Abpressen verloren. Sie bedürfen einer neuen Untersuchung.

Tübingen, den 30. December 1874.

5. F. Reuter: Ueber Monoäthylendinaphtyldiamin.

(Eingegangen am 5. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Als ich vor längerer Zeit Aethylenbromid mit Naphtylamin in einem Glaskölbchen über freiem Feuer erhitzte, trat bald eine heftige Reaction ein. Nach dem Erkalten zeigten sich Krystalle von bromwasserstoffsauerm Naphtylamin und neben schwarzbraunen harzartigen Produkten war, meine Voraussetzung bestätigend, eine neue Base entstanden, das Monoäthylendinaphtyldiamin. Wegen der oben erwähnten, hartnäckig anhängenden, harzartigen Produkte war die Reindarstellung jener Base mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Ich suchte jetzt bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, fügte bei einem zweiten Versuche zu diesem Behufe als Lösungsmittel eine entsprechende Menge Benzol hinzu und fand nun Folgendes:

Setzt man nach der Gleichung: