

Körper, welcher unter  $100^{\circ}$  schmolz und unzweifelhaft ein Gemenge des Anhydrids und der Säure war. Ich habe diesen Versuch wiederholt und dieselbe hygroskopische Flüssigkeit bekommen, welche in zugeschmolzenen Röhren zu denselben, bei etwa  $32^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erstarrte.

Die Menge der aus dem Anhydrid gewonnenen Isodibrombernsteinsäure ist fast die berechnete, und die so erhaltene Säure ist frei von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Ihre Eigenschaften entsprechen vollständig den Beobachtungen von Fittig und Petri<sup>1)</sup>. Sie schmilzt bei  $160^{\circ}$  und zersetzt sich unmittelbar nachher. Mit Natriumamalgam reducirt liefert sie gewöhnliche Bernsteinsäure.

Die Methyl- und Aethyläther der Isodibrombernsteinsäure erhält man leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Säure in der gleichen Gewichtsmenge der entsprechenden Alkohole. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei die Aether sich als unlösliches Oel abschieden. Die beiden Aether bleiben noch bei einer Temperatur von  $-18^{\circ}$  flüssig. Sie sind nicht destillirbar, indem sie sich beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzen. Ob in den Zersetzungsprodukten Aether der Brommaleinsäure oder der Bromfumarsäure vorliegen, oder Gemenge beider, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Da beide Aether flüssig sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie nach der oben angeführten Beobachtung von Anschütz unter geeigneten Bedingungen auch aus den Maleinsäureäthern erhalten werden können.

Bonn, 12. August 1880.

#### 411. G. Carnelutti: Einiges über das Aethylnaphtalin.

(Eingegangen am 14. August.)

Gelegentlich einiger Untersuchungen über das Santonin, welche gemeinschaftlich mit Cannizzaro ausgeführt wurden, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Aethylnaphtalins (später hat sich derselbe, wie seinerzeit gemeldet wurde, als Dimethylnaphtalin erwiesen); es war natürlich von Wichtigkeit zur genauen Vergleichung das synthetische Aethylnaphtalin selbst in Händen zu haben.

Zu seiner Darstellung befolgte ich den von Fittig und Remsen (Ann. Chem. Pharm. 79, 118) zuerst angegebenen Weg, nämlich die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von  $\alpha$ -Monobromnaphtalin und Bromäthyl in ätherischer Lösung. Nach Vollendung der Reaktion

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 58.

und Abdestilliren des Aethers wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes am Rückflusskühler zur gänzlichen Entfernung des Broms eine Flüssigkeit erhalten, die bei 250 — 275° übergieng, dessen Reinigung jedoch viel Schwierigkeiten bot. Es war mir nur durch Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume möglich die letzten Antheile des beigemengten Naphtalins daraus zu entfernen. In der That geht bei der Temperatur des Wasserbades und bei einem Drucke von 7—8 mm Quecksilber das reine, krystallisirte Naphtalin über; und wenn auch nach Verminderung des Druckes auf 2—3 mm einige Tropfen Aethylnaphtalin zur grösseren Sicherheit überdestillirt werden, so kann man doch sicher sein beim Wechsel der Vorlage ein naphtalinfreies Produkt zu haben. Das so erhaltene Aethylnaphtalin hat im Ganzen die von Fittig und Remsen (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften, es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei einem Drucke von 2—3 mm schon bei 100° destillirt, bei gewöhnlichem Drucke jedoch keinen genau bestimmaren Siedepunkt besitzt, da sie sich zum kleinen Theile beim Destilliren verharzt; der grösste Antheil geht bei 757.7 mm Druck bei einer Temperatur von 257—259.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.	0.3154 g Substanz gaben	1.0668 g CO <sub>2</sub>	und	0.2206 g H <sub>2</sub> O
II.	0.3065 - - -	1.0346 - - -	-	0.2125 - - -

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
	I.	II.	
H	7.77	7.84 pCt.	7.69 pCt.
C	92.21	92.06 -	92.31 -

Bei der Bestimmung der Dampfdichte gaben:

$$0.1100 \text{ g Substanz } 16.7 \text{ ccm verdrängte Luft, } t = 11.7^{\circ}$$

$$B = 761,$$

woraus sich berechnet	d = 77.27	auf Wasserstoff bezogen	78	Theorie
- - -	d = 5.35	- Luft	-	5.41.

Seine Dichte im flüssigen Zustande ist = 1.0204 bei 0° und 1.0123 bei 11.9° bezogen auf Wasser von 0°.

Das Pikrat des Aethylnaphtalins krystallisirt aus der heissen, alkoholischen Lösung in feinen, citronengelben Nadelchen, ähnlich denen des Naphtalinpikrats; dieselben schmelzen bei 98°.

Ein grosser Ueberschuss von Brom verwandelt das Aethylnaphtalin in ein Aggregat von feinen, weissen, aus Aether krystallisirbaren Nadeln, die bei 127° schmelzen. Eine Brombestimmung ergab: 0.3790 g Substanz lieferten 0.5339 g Ag Br oder 60.98 pCt. Br. Es ist daher ein Tribromäthylnaphtalin, welches 60.91 pCt. Brom verlangt.

Das Pikrat des Aethylnaphtalins und sein Tribromderivat sind charakteristisch für dasselbe und genügen zu seiner Unterscheidung von den Isomeren; ich konnte daher ein weiteres Studium desselben unterlassen.

Rom, Istituto Chimico, Juli.

#### 412. K. Kariof: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Vorgelegt in der Sitzung vom 9. October 1879.]

(Eingegangen am 8. August.)

Im LXXVI. Bande, II. Abtheilung der Sitzber. der k. Akademie hat Hr. Professor J. Habermann einige Derivate des Dimethylhydrochinons beschrieben. Auf seine Aufforderung habe ich diese Arbeit fortgesetzt und bin nun heute in der Lage, jene Mittheilungen durch Folgendes zu ergänzen.

##### Dimethylhydrochinondisulfosäure.

Dimethylhydrochinon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert heraus. Erwärmt man hingegen die schwefelsaure Lösung im Oelbade einige Zeit auf 120—125° C., so färbt sie sich dunkelbraun, und verdünnt man dann nach dem Erkalten mit Wasser, so findet keine Ausscheidung statt. Die Lösung enthält jetzt, wie ich gleich bemerken will, neben einem Ueberschusse von Schwefelsäure Dimethylhydrochinondisulfosäure. Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Art, dass man Dimethylhydrochinon in kleinen Antheilen in einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung bei allmählig gesteigerter Temperatur auf höchstens 125° erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die verdünnte, wässrige Lösung bei Siedhitze in einer geräumigen Porcellanschale mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt durch Filtration trennt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark einengt. Aus der eingeengten Flüssigkeit fällt man das Baryumsalz der neuen Säure durch eine reichliche Menge von hochgradigem Alkohol. Hierbei entsteht ein flockiger, voluminöser Niederschlag, den man auf einem Leinwandfilter sammelt, mit Alkohol wäscht, zwischen Leinwand und Papier presst und durch wiederholtes Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und Fällen mit starkem Alkohol reinigt.

Der dimethylhydrochinondisulfosaure Baryt stellt einen amorphen, im trockenen Zustande schwach gelblich weissen Körper dar, der sich