

## 294. P. Boessneck: Zur Geschichte des Methylnaphtalins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXVII.]

(Eingegangen am 20. Juni.)

Das nächste Homologe des Naphtalins, das Methylnaphtalin, wurde nach Fittig's Methode durch Halogen-Entziehung eines Gemisches von  $\alpha$ -Bromnaphtalin und Jodmethyl mittelst Natrium, von diesem Forscher, in Gemeinschaft mit Reimsen darzustellen versucht, allein nur mit wenig günstigem Resultat<sup>1)</sup>. Die in der Benzolreihe mit so ausgezeichnetem Erfolg angewandte Methode gab nur geringe Ausbeute: ein Gemisch von reinem  $\alpha$ -Bromnaphtalin und Jodmethyl wurde nach Art der Darstellung des Aethylbenzols behandelt. Die grösste Menge des erhaltenen Reaktionsproduktes bestand aus regenerirtem Naphtalin, und es wurde nur eine kleine Quantität eines bei 231—232° constant siedenden Kohlenwasserstoffes gewonnen, der die Zusammensetzung des Methylnaphtalins hatte. Fittig stellte die physikalischen Eigenschaften des neuen Körpers fest, welcher indess zu einer chemischen Untersuchung nicht einlud, da krystallisirbare Derivate nicht zu erhalten waren.

G. Ciamician<sup>2)</sup> erhielt durch Destillation von Colophonium, Benzoëharz oder Aldehydharz mit Zinkstaub neben anderen Körpern eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die beim Fraktioniren ausser Naphtalin bei 230—232° ein farbloses Liquidum gab, von der Zusammensetzung des Methylnaphtalins. Auffallend ist, dass Ciamician durch Oxydation dieser, den Siedepunkt des  $\alpha$ -Methylnaphtalins zeigenden Flüssigkeit, mit concentrirter Salpetersäure: Isonaphtoësäure (durch den Schmelzpunkt 182° identificirt), d. i. die  $\beta$ -Verbindung erhielt; ausserdem waren Nitroprodukte zu erwarten, da sich nach anderen Angaben<sup>3)</sup> die beiden Naphtoësäuren leicht nitriren.

Das  $\beta$ -Methylnaphtalin ist noch nicht synthetisch dargestellt worden. Jacobson<sup>4)</sup> giebt an, dass  $\beta$ -Jodnaphtalin in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium überhaupt nicht reagire.

Reingruber<sup>5)</sup> erhielt durch oftmaliges Fractioniren aus Steinkohlentheeröl eine bei 242—243° destillirende Flüssigkeit, deren procentische Zusammensetzung mit derjenigen des Methylnaphtalins nahezu übereinstimmt. Er schliesst aus dem höheren Siedepunkt der Flüssigkeit, dass in ihr das  $\beta$ -Methylnaphtalin vorliege. Die übrigen Eigen-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 272; XIII, 1865.

<sup>3)</sup> Diese Berichte III, 741; V, 1020; XII, 1393.

<sup>4)</sup> Inauguraldissertation. Berlin 1882.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 367.

schaften der Verbindung, das Verhalten zu Reagentien ähnelt sehr demjenigen des  $\alpha$ -Methylnaphtalins.

Die Thatsache war auffällig, dass das nächste Homologe des prachtvoll krystallisirenden Naphtalins eine, selbst bei  $-18^{\circ}$  noch nicht erstarrende Flüssigkeit sei. Die  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure<sup>1)</sup> schien mir ein passendes Ausgangsmaterial, um  $\alpha$ -Methylnaphtalin darzustellen und dieses mit dem von Fittig erhaltenen zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde trockne  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure mit 3—4 Theilen reinem Kalk innig gemischt und aus einem Verbrennungsrohr in eine gekühlte U-förmige Vorlage destillirt. Alsbald verdichtet sich eine prachtvoll braunroth fluorescirende Flüssigkeit; sie wurde mit Aether aufgenommen, sowohl mit Alkali, als auch mit Säure gewaschen, schliesslich die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der flüssige Rückstand fractionirt. Das Thermometer stieg sofort bis gegen  $230^{\circ}$ , dann ging eine fast farblose Flüssigkeit, grösstentheils bei  $232^{\circ}$  über, die der Analyse zufolge aus  $\alpha$ -Methylnaphtalin bestand:

Berechnet für $C_{10}H_7CH_3$		Gefunden
C	92.96	93.17 pCt.
H	7.04	7.04 »

Die Ausbeute an Methylnaphtalin nach dieser Methode ist recht befriedigend; aus ca. 10 g  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure wurden gegen 5 g an Kohlenwasserstoff gewonnen. Wird die Destillation mit Kalk aus einer Glasretorte vorgenommen, so ist, jedenfalls durch das längere Verweilen des Reaktionsproduktes an den heissen Glaswänden, das Auftreten von Naphtalin zu beobachten; dasselbe entsteht als Hauptprodukt durch Destillation des Calciumsalzes der  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure mit trockenem Kalk.

## 295. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber kaukasischen Ozokerit.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die näheren Bestandtheile des in grosser Menge auf der Insel Tscheleken (im kaspischen Meere) vorkommenden Ozokerits liegen bis jetzt keine genaueren Beobachtungen vor. Petersen<sup>2)</sup> hat ein vielleicht von dort herstammendes »Erdharz von Baku« untersucht.

<sup>1)</sup> P. Boessneck. Diese Berichte XVI, 641.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 118, 82.