

5 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt hatte sich etwas dunkel gefärbt und enthielt kleine Mengen Harz. Beim Oeffnen des Rohres entwich mit Heftigkeit Kohlensäure. Wir übersättigten die Lösung schwach mit Soda und destillirten. Das Destillat gab eine sehr starke Reaktion auf Aldehyd.

Brenztraubensäure giebt bekanntlich einen Niederschlag mit überschüssigem Barytwasser. Die Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser angerührt und mit Kohlensäure gesättigt und dann mit Wasser destillirt. Das Destillat reducirte schwach ammoniakalische Silberlösung, aber ohne Spiegelbildung. Die rückständige barythaltige Lösung gab aber einen starken Silberspiegel. Das vom Barytniederschlage erhaltene Filtrat wurde mit Kohlensäure gesättigt und ebenfalls destillirt. Auch hier reducirte das Destillat schwach Silberlösung und ohne Spiegelbildung. Die rückständige Lösung gab aber wieder einen starken Silberspiegel.

Durch einen Gegenversuch überzeugten wir uns, dass eine mit Soda schwach übersättigte Brenztraubensäurelösung beim Destilliren kein Destillat liefert, das Silberlösung reducirt.

Das leichte Zerfallen der Brenztraubensäure in Kohlensäure und Aldehyd, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, scheint uns den Schlüssel zu geben zu vielen Reaktionen der Brenztraubensäure. Die auffallende Leichtigkeit, womit dieser Körper Condensationen eingeht — wir erinnern nur an sein Verhalten gegen Baryt — dürfte wahrscheinlich auf eine solche Abspaltung von Aldehyd zurückzuführen sein.

St. Petersburg. Technologisches Institut.

214. K. E. Schulze: Ueber α - und β -Methylnaphtalin.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Jahre 1870 stellte Fittig¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von α -Bromnaphtalin und Jodmethyl das α -Methylnaphtalin dar, im Jahre 1880 gewann Reingruber²⁾ ein Methylnaphtalin aus Steinkohlentheeröl, das er wegen seines höheren Siedepunkts und des bei —18° liegenden Schmelzpunktes für verschieden von dem von Fittig dargestellten hielt und β -Methylnaphtalin nannte. Ich habe vor einiger Zeit die Untersuchung der hochsiedenden An-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 375.

theile des Steinkohlentheeröls in Angriff genommen und erlaube mir, der Gesellschaft in Kürze die bis heut erhaltenen Resultate zu unterbreiten.

Von etwa 200 bis 300^o siedendes Theeröl (Kreosotöl) wurde durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure von Phenolen, Aminen u. s. w. befreit und darauf der fraktionirten Destillation unterworfen. Reingruber hatte das Naphtalin durch Ausfrieren entfernt; ich zog der mit dem Auspressen stets verbundenen Verluste wegen vor, es durch Destillation möglichst von den höher siedenden Theilen zu trennen, was mir auch ohne Schwierigkeit gelang. Das schliesslich erhaltene Produkt war ein farbloses, stark lichtbrechendes, kaum merklich blau fluorescirendes Oel vom specifischen Gewicht 1.006 bei 15^o, das von 139—142^o (Zincke'sches Therm. i. D.) vollkommen überging. Als ich das Oel in eine Kältemischung brachte, erstarrte es zu meinem Erstaunen schon bei 2^o zu einer harten Krystallmasse, die erst bei 9^o wieder völlig geschmolzen war. Ich brachte die auf 0^o abgekühlte Masse zur Reinigung der ausgeschiedenen Krystalle auf einen gekühlten Trichter und saugte mit der Pumpe die anhaftende Flüssigkeit möglichst ab. Durch nachheriges scharfes Auspressen zwischen erkalteten Platten stieg der Schmelzpunkt auf 22^o und erhöhte sich dann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol auf 32.5^o, wo er sich nicht weiter veränderte. Die Analyse des Körpers zeigte, dass hier ein Methylnaphtalin vorlag.

Substanz: 0.2927 g.

CO₂ : 0.9976 g = C : 0.2721 g

H₂O : 0.1890 g = H : 0.0210 g.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀		Gefunden
C	92.96	92.96 pCt.
H	7.04	7.17 »

Dieses Methylnaphtalin krystallisirt aus Alkohol in grossen weissen, dem Naphtalin ähnlichen, etwas fettglänzenden Blättern von gewürzhaftem, etwas kratzendem Geruch und brennendem Geschmack, die einen Schmelzpunkt von 32.5^o haben und einen Siedepunkt von 241 bis 242^o (Zincke'sches Therm. i. D.) zeigen.

Da die Theorie nur zwei verschiedene Methylnaphtaline voraussehen lässt und das von Fittig gewonnene α -Methylnaphtalin ein bei —18^o noch flüssig bleibendes Oel darstellt, so musste dies β -Methylnaphtalin sein, und das von Reingruber so benannte Produkt musste, falls es ein reiner, einheitlicher Körper war, mit dem von Fittig dargestellten identisch sein.

Bis jetzt habe ich folgende Verbindungen in reinem Zustande dargestellt:

Picrinsäure- β -Methylnaphtalin.

Uebergiesst man β -Methylnaphtalin mit der berechneten Menge kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung, erhitzt zum Sieden und lässt erkalten, so erhält man die Pikrinsäureverbindung des β -Methylnaphtalins in schön ausgebildeten, tiefgelben, radial von einem Punkt ausgehenden Nadeln, die bei 115° schmelzen.

 α -Nitro- β -Methylnaphtalin.

Das β -Methylnaphtalin nitriert sich ausserordentlich leicht schon mit verdünnter Salpetersäure. Das reinste Produkt erhielt ich folgendermaassen: Das β -Methylnaphtalin wurde mit der berechneten Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36 übergossen und tüchtig damit durchgeschüttelt. Das Gemisch erhitzt sich dabei von selbst. Nach vollendeter Einwirkung fügt man unter stetem Umrühren in dünnem Strahl oder kleinen Antheilen ein der angewandten Salpetersäure gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure zu und erhitzt schliesslich bis fast zum Sieden. Das erhaltene Nitroprodukt erstarrt beim Abkühlen krystallinisch; durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol (wobei ein schwer lösliches, noch nicht näher untersuchtes α -Dinitro- β -methylnaphtalin vom Schmelzpunkt 206° zurückbleibt, das durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol in feinen, stark lichtbrechenden, fast farblosen Nadeln gewonnen wird) erhält man es in breiten, dünnen, schwach gelben Nadeln, die sich am Licht oberflächlich grau färben und einen Schmelzpunkt von 81° zeigen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Substanz: 0.3635 g.

CO₂: 0.9452 g = C: 0.2578 g

H₂O: 0.1620 » = H: 0.018 »

	Ber. für C ₁₁ H ₉ NO ₂	Gefunden
C	70.58	70.91 pCt.
H	4.81	4.95 »

Das α -Nitro- β -methylnaphtalin destillirt bei einem Druck von 40 mm unzersetzt, bei gewöhnlichem Atmosphärendruck destillirt tritt aber theilweise Wasserabspaltung und Verharzung ein.

 α -Methylnaphtalin.

Das von dem β -Methylnaphtalin abgesaugte Oel wurde durch mehrmaliges Abkühlen bis auf -15° und schnell erfolgendes Filtriren im ebenso stark gekühlten Doppeltrichter möglichst von allen krystallisirbaren Substanzen befreit. So gereinigt zeigte es einen Siedepunkt von $240-243^{\circ}$. Bei der Elementaranalyse erhielt ich anfangs fast 1 pCt. zu wenig Kohlenstoff und erhitzte daher das Oel gemäss der Angabe Reingruber's einige Zeit mit fein zerschnittenem Natrium

auf 240°. Hierdurch verlor das Oel nur minimale Mengen von Verunreinigungen, ergab aber bei der folgenden Analyse gut stimmende Zahlen:

Substanz: 0.4270 g.

CO₂: 1.4576 g = C: 0.3975 g

H₂O: 0.2843 » = H: 0.0316 »

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀	Gefunden
C	92.96	93.09 pCt.
H	7.04	7.40 »

Das flüssige Methylnaphtalin zeigt so gereinigt einen unveränderten Siedepunkt von 240—243°, riecht angenehm aromatisch, bricht das Licht ziemlich stark und zeigt keine Fluorescenz mehr.

Da der Siedepunkt des α -Methylnaphtalins von Fittig zu 231 bis 232° angegeben ist, so hielt ich einen direkten Vergleich des synthetisch bereiteten α -Methylnaphtalins mit dem aus Theer gewonnenen für nothwendig. Bei der Darstellung¹⁾ dieses Körpers nach Angabe Fittig's erhielt ich nur 5 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch genügte die Menge von 5 g reinen Materials vollständig zur Feststellung des Siedepunktes, den ich abweichend von den Angaben Fittig's ebenfalls bei 240—242° (Zincke'sches Therm. i. D.) fand. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das im Theer gefundene flüssige Methylnaphtalin identisch mit dem von Fittig synthetisch bereiteten, also α -Methylnaphtalin, ist. Die übrigen Eigenschaften stimmen durchaus mit den Angaben Fittig's überein. Mit Salpetersäure erhält man ein flüssiges Nitroprodukt, das beim Abkühlen auf -15° dickkölig wird, aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck destillirt es nicht ohne Zersetzung, bei einem Druck von 40 mm dagegen geht es leicht als röthlich gelb gefärbtes Oel über.

Bemerken muss ich noch, dass auch das α -Methylnaphtalin (sowohl das synthetisch bereitete, wie das aus Theer gewonnene) mit Pikrinsäure eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 116° krystallisirende Verbindung giebt, die auch schon von Ciamician²⁾ erhalten und beschrieben ist.

Vergleicht man die von mir gewonnenen Resultate mit denen Reingruber's, so geht deutlich hervor, dass Reingruber weder β -Methylnaphtalin noch reines α -Methylnaphtalin in Händen gehabt hat, denn mit Salpetersäure erhielt er aus seinem Methylnaphtalin ein

¹⁾ Bromnaphtalin giebt mit Pikrinsäure eine in schönen, derben, kanariengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 131° krystallisirende Verbindung.

²⁾ Diese Berichte XI, 272.

Harz, mit Pikrinsäure keine Verbindung, mit Brom Massen von theeriger Beschaffenheit u. s. w. (Ich erhielt aus dem Gemisch der beiden Methylnaphtaline mit einem Molekül Brom ein wesentlich von 297 bis 300^o übergehendes farbloses Oel.)

Mit der Darstellung von Derivaten der beiden Methylnaphtaline bin ich noch beschäftigt; auch die höheren Homologen des Naphtalins gedenke ich in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen und hoffe ich, bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

Mannheim, 12. April 1884.

215. N. Menschutkin: Ueber die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen der organischen Säuren.

(Eingegangen am 15. April.)

Die Ammonsalze der organischen Säuren verlieren beim Erwärmen ein Molekül Wasser und gehen in Amide über. Diese Reaktion kann quantitativ verfolgt werden, indem man das Ammonsalz bei Gegenwart von Amid mit alkoholischem Natron und Phenolphthaleïn alkalimetrisch bestimmen kann (diese Berichte XVI, 321). Das Erwärmen des Ammonsalzes geschah in kleinen Glasröhrchen im Glycerinbade bei verschiedenen Temperaturen, oder im Anilin- oder Nitrobenzoldampf. In bestimmten Zeitintervallen wurden die Glasröhrchen auf die sich bildende Amidmenge untersucht.

Die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen beginnt erst über 100^o, zunächst recht langsam, beschleunigt sich aber so wie die Temperatur höher steigt. Bei allen Temperaturen, mehr oder weniger rasch, stellt sich ein Gleichgewicht ein, die Reaktion ist durch eine Grenze begrenzt. Der allgemeine Gang dieser Reaktion, sowie dessen graphische Darstellung bei verschiedenen Temperaturen sind vollkommen analog der Bildung zusammengesetzter Aether aus einem Alkohol und einer Säure. Um diesen allgemeinen Charakter der Amidbildung zu demonstrieren, gebe ich eine Serie der Versuche über die Bildung des Acetamids aus Ammonacetat bei 155^o ausgeführt. Die Zahlen bedeuten Procente des Acetamids.

1 Stunde	4 Stunden	8 Stunden	12 Stunden	24 Stunden
50.9	78.1	80.0	80.0	80.6
72 Stunden	144 Stunden	192 Stunden	216 Stunden	240 Stunden
81.0	81.6	81.6	81.5	81.6.