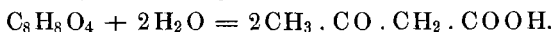


Das Filtrat wurde zunächst mit Aether ausgezogen und der Aether bei niedriger Temperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Quantität eines dicken Oels zurück, welches, um Spuren von Dehydracetsäure zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde, abfiltrirt und das Filtrat wieder mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine allerdings nur sehr kleine Quantität eines dicken Oels zurück, welches in Wasser leicht löslich war.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung entstand sofort eine prachtvolle, violette Färbung. Das Oel wurde dann im Vacuum über Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen, um Spuren von Alkohol, Aether u. s. w. zu entfernen, und dann mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat gab auf Zusatz von *o*-Nitrobenzaldehyd und etwas Natronlauge nach kurzer Zeit eine deutliche Ausscheidung von Indigo, welcher die Gegenwart von Aceton beweist.

Die Dehydracetsäure scheint also in der That bei der Behandlung mit Kali, analog der Dehydrobenzoylessigsäure, zuerst unter Wasseraufnahme in Acetylessigsäure gespalten zu werden, nach der Gleichung:



Letztere wird dann natürlich beim Kochen mit Alkalien sofort in Aceton und Essigsäure zerlegt. Ob diese Reaktion quantitativ im Sinne der obigen Gleichung verläuft, lässt sich begreiflicherweise wegen der geringen Beständigkeit der Acetylessigsäure nicht feststellen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

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

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im meiner ersten Mittheilung beschrieb ich kurz die Gewinnungsweise dieses Körpers aus Steinkohlenteeröl. Ich kann heut die damaligen Angaben etwas weiter vervollständigen. Im Kreosotöl des Handels, das wesentlich von 200—300° destillirt, sind durchschnittlich 6 pCt. Methylnaphtalin enthalten. Durch Extraktion der Carbolsäure und Rectificiren des Oels, wobei die Fraktion 200—300° aufgefangen wird, kommt man zu einem Produkt, das 10 pCt. der in Rede stehenden Körper, und zwar etwa 4 pCt. α - und 6 pCt. β -Methylnaphtalin enthält.

Ich habe noch folgende Derivate dargestellt:

Esobrom- α -methylnaphtalin.

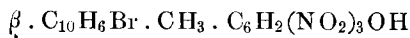
Zur Gewinnung dieses Körpers wurden molekulare Mengen α -Methylnaphtalin und Brom, beides im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst, gemischt und so lange dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Flüssigkeit hell geworden, was etwa 3 Stunden dauerte. Der gelöste Bromwasserstoff wie der Schwefelkohlenstoff wurden darauf durch mehrstündiges Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes durch das schliesslich auf 100° erwärmte Reaktionsprodukt entfernt und dieses dann der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Anfangs ging eine kleine Menge erstarrender Substanz über, die sich bei näherer Prüfung als Naphtalin erwies, dann folgte ein schwach gelblich gefärbtes Oel und zurück blieb eine schwarze, nicht zur Untersuchung einladende Masse. Zur weiteren Reinigung wurde das ölige Destillat mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure, in heissem Alkohol gelöst, versetzt. Beim Erkalten schied sich die Doppelverbindung in schön ausgebildeten tiefgelben Nadeln ab, von denen die anhaftende Flüssigkeit durch Absaugen, Nachwaschen mit Alkohol und Abpressen getrennt wurde. Nach dem Trocknen zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 105°. Aus ihr wurde das reine Brommethylnaphtalin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und stellte nach nochmaliger Destillation im Vacuum eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Bromtoluol erinnernden Geruch dar, die unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 298° (corrigirt) unter geringer Bromwasserstoffabspaltung siedet. Einige Brombestimmungen nach Carius gaben wenig übereinstimmende Resultate, da sich stets schwer entfernbare Nitroprodukte bildeten. Ich beschränkte mich daher auf eine Pikrinsäurebestimmung in der Doppelverbindung, die folgendes Resultat ergab:

Ber. für $C_{17}H_{12}N_3BrO_7$	Gefunden
50.77	51.03 pCt.

woraus zugleich hervorgeht, dass auch die bromsubstituirten Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure sich im Verhältniss gleicher Molekülmengen mit einander verbinden.

Esobrom- β -methylnaphtalin

wurde ebenso dargestellt, wie die entsprechende α -Verbindung. Das aus dem Pikrinsäurebrom- β -methylnaphtalin gewonnene Produkt war äusserlich von dem vorherbesprochenen Körper nicht zu unterscheiden. Den Siedepunkt fand ich bei 296° (Zincke'scher Th. i. D.). Die Pikrinsäureverbindung



scheidet sich beim Durchschütteln von Brom- β -methylnaphtalin mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort in tief canarien-

gelben Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 113° zeigten und bei der Analyse 50.07 pCt. Pikrinsäure ergaben, wogegen obige Formel 50.77 pCt. verlangt.

Interessant erschien es mir, die Einwirkung der Halogene auf das Methylnaphtalin in der Hitze zu untersuchen. Bei der äusserst energischen Einwirkung, die schon in der Kälte beobachtet wird, konnte man ebenso gut gänzliche Verkohlung wie Bildung von Naphtylderivaten erwarten.

Da sich das β -Methylnaphtalin am leichtesten völlig rein erhalten lässt, so habe ich die Versuche erst an diesem Körper durchgeführt.

β -Naphtylchlorid, $C_{10}H_7 \cdot CH_2Cl$.

Man erhält diesen Körper in verhältnissmässig guter Ausbeute, wenn man durch β -Methylnaphtalin, das sich in einem mit Rückflussrohr verbundenen, im Oelbad auf 240 — 250° erhitzten Kolben befindet, die berechnete Menge Chlor leitet. Aus dem Reaktionsprodukt, das in der Regel dunkelroth gefärbt ist, entfernt man den gelösten Chlorwasserstoff durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes und Destilliren der so vorbereiteten, in der Regel dickölgigen Substanz im Vacuum, wobei man den aus unangegriffenem β -Methylnaphtalin bestehenden Vorlauf abtrennt. Das Hauptdestillat erstarrt nach dem Abkühlen zu einem öldurchsetzten Brei von feinen, glimmerglänzenden, weissen Blättchen. Man saugt mit der Luftpumpe möglichst trocken, presst scharf ab und krystallisirt aus Alkohol um. Aus dem abgesehenen Oel kann man durch künstliches Abkühlen weitere Mengen des festen Chlorids erhalten. Der reine Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 47° , direkt nach dem Erstarren wieder erwärmt, von 41° ; wartet man etwa 15—20 Minuten, so beobachtet man wieder den höheren Schmelzpunkt, 47° . Der Siedepunkt des Naphtylchlorids liegt bei einem Druck von 20 mm bei 168° . Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck destillirt, macht sich eine schwache Abspaltung von Salzsäure bemerkbar.

Die Analyse ergab:

Chlor: 19.47 pCt., während $C_{10}H_7CH_2Cl$ 20.11 pCt. verlangt.

β -Naphtylbromid.

Zur Darstellung leitete ich das Brom dampfförmig im Kohlen säurestrom in das auf 240° erhitzte β -Methylnaphtalin. Steigert man die Temperatur auf etwa 280° , so tritt gänzliche Verkohlung ein. Das Reaktionsprodukt wurde ebenso weiter behandelt, wie unter dem Chlorderivat angegeben.

Das β -Naphtylbromid, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 56° . Als Siedepunkt beobachtete ich bei einem Druck von 100 mm 213° . Eine Brombestimmung ergab: 35.88 pCt.; berechnet für $C_{10}H_7CH_2Br$: 36.24 pCt. Der Geruch der Chlor- wie der Bromverbindung erinnert an den der entsprechenden Benzylabkömmlinge, auch greift der Dampf die Schleimhäute, namentlich die der Augen, sehr heftig an. Mit Pikrinsäure gehen diese Derivate keine Verbindung ein.

β -Naphthaldehyd.

Durch Oxydation des Naphtylchlorids bezw. Bromids mit Bleinitrat, analog dem Verfahren zur Gewinnung des Benzaldehyds aus Benzylchlorid, erhält man den β -Naphthaldehyd. Die grösste Menge desselben bleibt in der wässrigen Lösung, aus der man ihn durch Ausschütteln mit Aether leicht erhalten kann. Nach der Reinigung durch die Bisulfitverbindung bildete er zarte weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 59° , und ist demnach identisch mit dem von Battershall durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und β -naphtoësaurem Calcium gewonnenen β -Naphthaldehyd.

β -Naphthoësäure.

Durch direkte Oxydation des β -Methylnaphthalins habe ich die Säure nur in untergeordneter Menge zu erhalten vermocht; geht man dagegen vom Chlorid bezw. Bromid aus, die sich durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung schon in der Kälte leicht oxydiren, so erhält man die Säure in guter Ausbeute, augenscheinlich quantitativ. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen und sublimirten Säure liegt bei 185° , während Vieth (Ann. Chem. Pharm. 180, 312) 182° angiebt. Die Identität der Säuren scheint mir dadurch hinlänglich erwiesen, da ja die α -Naphthoësäure schon bei 160° schmilzt.

Auf den Aldehyd und die Säure gedenke ich im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen nochmals zurückzukommen.

Mannheim, den 24. Juni 1884.