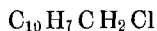


296. C. A. Bischoff: Ueber die Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtalin und die Constitution des aus Carminsäure gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Bekanntlich reagiren die Nitrobenzylchloride mit alkoholischem Kali ganz anders als das Benzylchlorid selbst. Es schien mir daher von Interesse zu sein, zu erfahren, ob die folgende Verbindung



sich dem Benzylchlorid oder seinen Nitrosubstitutionsproducten analog verhalten würde.

Um das Ausgangsmaterial zu gewinnen, suchte ich nach einer einfachen Methode zur Darstellung von Methylnaphtalin. Obwohl schon im Jahre 1884 O. Brunel¹⁾ angegeben hat, dass die Methylierung des Naphtalins mittelst Aluminiumchlorid nicht gelingt, ist in der neuesten Auflage des Richter'schen Lehrbuches²⁾ zu finden, dass die homologen Naphtaline leicht aus Naphtalin und Alkylbromiden³⁾ mittelst Aluminiumchlorid entstehen. Ich glaubte deswegen die Versuche Brunel's wiederholen zu müssen und will hier gleich vorausschicken, dass bei der genannten Reaction Methylnaphtalin nicht entsteht.

Vorversuche, welche Herr M. Otto in meinem Laboratorium ausgeführt hat, ergaben als Hauptproduct einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 179—181° C. Zu dessen Isolirung wurde folgendermaassen verfahren:

130 g Naphtalin wurden mit 26 g Aluminiumchlorid bis zum Schmelzen des Naphtalins erwärmt und während 2 Stunden trockenes Chlormethyl durch die geschmolzene Masse geleitet, sodann wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und der Rückstand nach dem Filtriren und Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. In den niedriger-siedenden Antheilen liess sich Naphtalin nachweisen; von 225—260° gingen Substanzen über, welche theilweise erstarrten und Schmelzpunkte zeigten, die zwischen 54—70° lagen. Von 260—325° gingen Oele über, welche nur wenig feste Bestandtheile in der Kälte abschieden und wegen ihrer geringen Menge noch nicht näher untersucht worden sind.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1179.

²⁾ S. 898.

³⁾ Vergl.: Léon Roux, Bull. soc. chim. 41, 379, und C. Marchetti, Gazz. chim. 1881, 265.

Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt und dabei in zwei Haupttheile zerlegt: 1) bis 360° , 2) oberhalb 360° .

Die erstere Fraction war fest, aber mit Oel gemischt; sie löste sich in heissem Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Beim Erkalten krystallisirten Substanzen aus, welche zwischen 158 und 167° schmolzen. Diese Krystalle wurden mit denen aus der zweiten Fraction vereinigt, nachdem ihr Schmelzpunkt bei der Reinigung auf 179 — 181° gestiegen war.

Durch häufiges Umkrystalliren aus Alkohol wurden die Anfangs grünlichen silberglänzenden Krystalle immer heller, so dass das reine Product als farblos bezeichnet werden kann. Die Substanz krystallisirt in Blättchen, welche den angegebenen Schmelzpunkt besitzen und leicht löslich sind in heissem Aether, Aceton, Ligroin, Alkohol und Eisessig, ferner in kaltem und heissem Chloroform und Benzol. Ziemlich schwer löslich sind die Krystalle in kaltem Ligroin, Alkohol und Eisessig.

Die Analyse ergab in Präparaten verschiedener Darstellung:

C	94.56	93.66	93.22 pCt.
H	4.88	5.22	5.50 »
	<u>99.44</u>	<u>98.88</u>	<u>98.72 pCt.</u>

Da die Substanz schwer entfernbare Asche enthielt, so ist das Manco gegenüber der Zahl 100 wohl nicht auf Rechnung von Chlor oder Sauerstoff zu schieben.

Die Formel, welche aus den Analysenresultaten sich berechnet,

ist $C_{16}H_{10}$; diese verlangt C: 95.05; H: 4.95,
oder $C_{16}H_{12}$; » » C: 94.12; H: 5.89.

Im ersteren Falle hätte das Naphtalin durch die Methylierung einen Zuwachs von C_6H_2 , im letzteren von C_6H_4 erhalten.

Das Pyren, $C_{16}H_{10}$, ist mit dem neuen Kohlenwasserstoff nicht identisch, da dasselbe bei 149° schmilzt und sich auch in seinem Pikrat unterscheidet. Der neue Kohlenwasserstoff giebt in heissem Alkohol gelöst mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermischt, nach kurzem Stehen lange, biegsame, orangegelbe Nadeln, welche bei 162° erweichen und bei 181° schmelzen.

Ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ ist von Liebermann und Dorp¹⁾ aus Ruficoccin und einem bei der Darstellung dieses Körpers als Nebenproduct erhaltenen Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ durch Destillation mit Zinkstaub erhalten worden. Ferner erhielt H. Fürth²⁾ denselben Kohlenwasserstoff aus Carmin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 122.

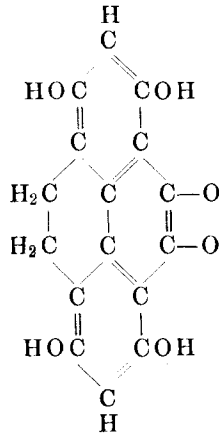
²⁾ Diese Berichte XVI, 2171.

Die Analysenergebnisse der genannten Forscher sind die folgenden:

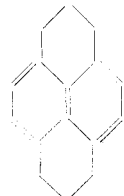
C	94.18	94.48		94.11 pCt.
H	6.34	6.38	soll:	5.89 »
	100.52	100.86		100.00 pCt.

Dieser Kohlenwasserstoff stimmt in der Beschreibung mit dem von mir erhaltenen sehr weit überein. Der Schmelzpunkt wurde allerdings zwischen 183 und 188^o gefunden. Hr. Otto fand ebenfalls Schmelzpunkte zwischen 183.5—185^o, aber am Normalthermometer schmolzen diese Proben bei 179—181^o. Gegen Chromsäure und Pikrinsäure verhielt sich der Körper fast genau so, wie dies Liebermann und Dorp angeben.

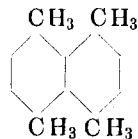
Danach ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Körper identisch sind. Die von den genannten Forschern vorläufig aufgestellte Constitutionsformel des Ruficcocins:



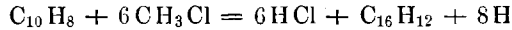
gewinnt dadurch eine wesentliche Stütze und es erscheint als ziemlich sicher, dass der Kohlenwasserstoff ein Naphthalinderivat von folgendem Kohlenstoffskelett sein wird:



welches aus einem primär gebildeten Tetramethylnaphthalin



durch Einwirkung von zwei Molekeln Chlormethyl entsteht oder aus sechs Resten CH_2 , welche die Salzsäure abspaltende Wirkung des Aluminiumchlorids aus Chlormethyl entstehen lässt. Unerklärt bleibt vorläufig noch das Schicksal der acht Wasserstoffatome, welche die Bildung



des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ aus C_{10}H_8 frei macht.

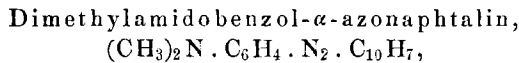
Sobald mir grössere Mengen des aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen Chinons zur Verfügung stehen, will ich dasselbe in Sulfosäuren überführen und die letzteren der Kalischmelze unterwerfen.

297. C. A. Bischoff: Ueber einige Azofarbstoffe aus α -Naphthylamin, Dimethylanilin und α -Oxynaphtoësäure.

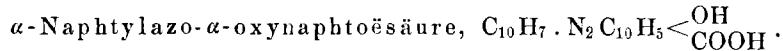
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im vorigen Jahre ¹⁾ beschrieb ich einen gelben Farbstoff, welcher aus Diphenylpiperazin und Sulfanilsäure erhalten worden war, und den ich der Kürze wegen als Piazingelb bezeichnen will. Zur Charakterisirung der Nuance schien es mir nothwendig, auch einige Naphtalinazofarbstoffe darzustellen, welche meines Wissens bis jetzt nicht beschrieben sind, nämlich:



bezw. dessen Sulfosäuren und



Die Darstellung der ersteren Verbindungen hat Hr. Jacobsohn in meinem Laboratorium ausgeführt und dabei folgende Erfahrungen gemacht:

Das salzsaure, schwefelsaure oder salpetersaure α -Naphthylamin wurde in der üblichen Weise mit Kaliumnitrit diazotirt und die in der Kälte filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin combinirt.

Der entstandene Farbstoff wurde durch abwechselndes Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure und Ammoniak gereinigt. Der Farb-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1780.