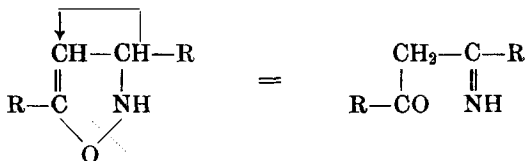


enthalten sein. Es ist daher sehr wohl möglich, dass diese letzteren sich, namentlich in Berührung mit der concentrirten Natronlauge, sofort in die isomeren β -Diketonamine umlagern:



622. H. Wichelhaus: Ueber die Methylnaphtaline.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. December.)

Mehrere Versuche, die Methylnaphtaline aus Steinkohlentheer vollkommen zu trennen und rein darzustellen — Versuche, die besonders von Dr. R. Schneider im technologischen Institute mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden — legten die Vermuthung nahe, dass die bekannten Verfahren der Trennung durch Destilliren und Ausfrieren unzureichend seien, weil fremde Beimengungen dadurch nicht entfernt werden.

In der That ist dies der Grund der vorhandenen Schwierigkeiten. Die den Methylnaphtalinen hartnäckig anhaftende Beimengung ist aber nicht, wie ich anfangs glaubte, eine stickstoff- oder schwefelhaltige Verbindung, sondern ein dritter Kohlenwasserstoff, nämlich Diphenyl.

Bei einer Nitrirung des durch Destilliren oder Ausfrieren gereinigten α -Methylnaphtalins blieb Diphenyl unverändert in solcher Menge zurück, dass es aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 71°, die mit unzweideutigem Ergebniss analysirt wurden, erhalten werden konnte.

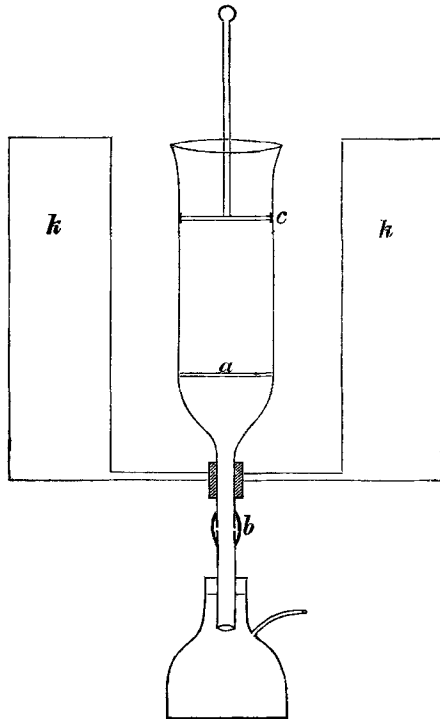
Das zuerst benutzte Steinkohlentheeröl (Sdp. 238—242°) war mir von Julius Rütgers in Berlin zur Verfügung gestellt worden. Der

zweite Versuch wurde mit einem von der »Chemischen Fabriks-Aktien-Gesellschaft in Hamburg« gelieferten Oel (Sdp. 233—262°) angestellt und bestätigte den ersten.

Man muss also, wenn man aus Steinkohlentheer reines Methyl-naphtalin herstellen will, von Diphenyl trennen.

Dies wird dadurch erleichtert, dass Letzteres keine Pikrinsäure-Verbindung bildet; es empfiehlt sich daher folgendes Verfahren.

Nachdem man das vorwiegend aus Methylnaphtalinen bestehende Gemenge wiederholt mit Schwefelsäure und Natron behandelt, dann mit Wasserdampf überdestillirt hat, bringt man dasselbe in eine dem Zwecke angepasste Gefrier-Vorrichtung. Die nachstehend gezeichnete



hat sich bei vielen Versuchen als die beste erwiesen. Das Filter *a* ist aus durchlöcherter Kork hergestellt, mit Leinwand überzogen und durch eine Schnur, die bei *b* austritt, festgehalten. Oberhalb und unterhalb desselben füllt man Quecksilber ein, so dass Letzteres einige Centimeter über dem Filter steht und verschliesst den Schlauch bei *b* durch einen Glasstab.

Wenn nun das Oel eingefüllt und durch den Stempel *c* gegen die Luft abgeschlossen ist, bringt man den ganzen Inhalt des Kastens *k*

in drei Abschnitten auf 0° , dann auf -21° und endlich auf -36° . Dadurch erhält man nacheinander drei Ausscheidungen von festem Kohlenwasserstoff, welche von dem flüssigen gut zu trennen sind, wenn man — jedesmal bei der angegebenen Temperatur — den Glasstab bei *b* entfernt und das Verbindungsstück mit der Saugflasche anfügt. Der Stempel *c* folgt jedesmal von selbst, so lange noch Flüssigkeit abtropft.

Der durch die Trennung erhaltene feste sowohl, wie der flüssige Kohlenwasserstoff wird dann in alkoholischer Lösung mit der berechneten, ebenfalls in Alkohol gelösten Menge Pikrinsäure warm vermischt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Pikrate werden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Aus den Filtraten kann man durch Verdunsten und Krystallisiren noch etwas mehr Pikrate gewinnen, während Diphenyl mit kleinen Mengen anderer Verunreinigungen in Lösung bleibt.

Nachdem man dann die reinen Pikrate durch Ammoniak zerlegt hat, destillirt man die Methylnaphtaline durch Wasserdampf. Dieselben haben im reinen Zustande folgende Eigenschaften.

α -Methylnaphtalin ist ein farbloses, fluorescirendes Oel, welches bei 240 — 242° siedet und bei -36° noch nicht erstarrt.

Dasselbe hat bei 19° das spec. Gew. 1.013.

Das Pikrat schmilzt bei 117° .

β -Methylnaphtalin krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, welche sich in Alkohol und anderen Flüssigkeiten, z. B. auch in α -Methylnaphtalin lösen. Dasselbe schmilzt, wie Fittig und Liebmann¹⁾ bei der Synthese fanden, erst bei 37 — 38° und siedet bei 240 — 241° .

Das Pikrat schmilzt bei 115° .

Da mithin die Pikrinsäureverbindungen für die Reinigung der Methylnaphtaline dienlich sind und man weiss, dass die Pikrate der α - und β -Verbindung gewisse Verschiedenheiten zeigen, stellte sich die Frage, ob man auch mit Hülfe der Pikrinsäure trennen kann, ohne vorher das immerhin umständliche Verfahren des Ausfrierens anzuwenden.

Bezügliche Versuche haben ergeben, dass es nicht wohl möglich ist, α -Methylnaphtalin mit Hülfe der Pikrinsäureverbindung aus dem im Steinkohlentheer vorhandenen Gemenge rein zu erhalten, wohl aber β -Methylnaphtalin, wenn man, wie folgt, arbeitet: Das etwa 12 pCt. β -Methylnaphtalin enthaltende Gemenge, wie es aus dem Steinkohlentheer durch Fractioniren erhalten wird, reichert man zunächst dadurch an, dass man es in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz bringt und nach einiger Zeit auf einem bis -15° abgekühlten Trichter schnell durch Absaugen vom flüssigen Theil befreit. Dann verwandelt man den erstarrten, bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzenden

¹⁾ Diese Berichte XX, 3182.

Theil, wie oben angegeben, in Pikrat und setzt nachher eine zur vollständigen Zerlegung nicht genügende Menge Ammoniak zu. Dieses zerlegt stets zuerst die α -Verbindung, so dass bei richtiger Abmessung nur Pikrat des β -Methylnaphtalins zurückbleibt. Das Ammoniumpikrat entfernt man durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Wasser, das α -Methylnaphtalin durch genügendes Abpressen auf Thonplatten.

Schliesslich wird das β -Pikrat ebenfalls durch Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff durch Wasserdampf überdestillirt. Beim Abkühlen auf 0° erstarrt derselbe und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein. Der Schmelzpunkt wurde dann bei 38° gefunden.

623. Otto Scherler: Ueber die Einwirkung des Chlors und der Salpetersäure auf die Methylnaphtaline.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. December.)

Die Herstellung von Abkömmlingen der Methylnaphtaline macht Schwierigkeiten, welche bisher dadurch vermehrt waren, dass man die Kohlenwasserstoffe nicht rein zur Verfügung hatte.

Mit den nach Maassgabe der vorhergehenden Mittheilung gereinigten Kohlenwasserstoffen wurde Folgendes festgestellt.

I. Einwirkung des Chlors auf β -Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn man Kaliumchlorat und Salzsäure auf β -Methylnaphtalin unter den Bedingungen, welche E. Fischer¹⁾ für Naphtalin geeignet fand, einwirken lässt, so beobachtet man die Bildung eines Additionsproductes, welches zunächst in warzenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt $146 - 147^{\circ}$ erhalten wurde.

Da nach diesem Verfahren die Ausbeute sehr gering ist, dieselbe auch durch einen Ueberschuss von Kaliumchlorat nicht vermehrt wird, so wurde Chlorgas eingeleitet und zwar zuerst in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs ohne Erfolg; es konnte, nachdem der Chlorstrom etwa 6 Stunden hindurchgegangen war, nicht einmal eine

¹⁾ Diese Berichte XI, 735.