

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.

Gewichtszunahme constatirt werden. Günstiger gestaltete sich das Resultat, als das Chlorgas direct auf den Kohlenwasserstoff einwirkte.

Die Reaction verläuft folgendermaassen: Getrocknetes Chlorgas wurde vermitteltst einer Glasröhre in den Kohlenwasserstoff geleitet. Sobald das Gas mit dem letzteren zusammenkommt, schmilzt derselbe. Nach einiger Zeit tritt eine schwache Erwärmung ein, welche eine Kühlung nothwendig macht.

Das dünnflüssige Oel wird allmählich zäher, so dass endlich die Einleitungsröhre in der Masse feststeht. Das Einleiten währte bei 30—40 g Kohlenwasserstoff gegen 20 Stunden. Am Schluss hat sich das Gewicht des angewendeten Kohlenwasserstoffs verdoppelt. Während des ganzen Processes entweicht neben unverändertem Chlor Salzsäuregas, das sich durch Bildung von weissen Dämpfen bemerkbar macht.

Bei diesem Process gewinnt man den festen Körper in grösserer Menge als nach dem ersten Verfahren mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Jedoch verursacht die Trennung durch Abpressen grosse Schwierigkeiten und Verluste. Am zweckmässigsten verfährt man in folgender Weise. Man wäscht das erhaltene Product mit Wasser, um das überschüssige Chlor und das zurückgebliebene Salzsäuregas zu entfernen, trocknet, bringt dann die Masse in einen Kolben, übergiesst dieselbe mit Ligroïn und schüttelt tüchtig um.

Es bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück. Dasselbe wird auf ein Filter gebracht, mit Ligroïn ausgewaschen, getrocknet und in Aether gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Aethers scheiden sich prächtige, grosse Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt von 148° haben. Dieselben zeigen elektrisches Verhalten in auffallender Weise, wenn man sie zerreibt; sie werden mit grosser Heftigkeit aus dem Mörser geschleudert. Die Zahlen der Analyse stimmen für einen Körper mit 5 Chloratomen.

	Berechnet für $C_{11}H_9Cl_5$	I.	II.	III.
C_{11}	41.44	—	—	41.26 pCt.
H_9	2.83	—	—	3.06 „
Cl_5	55.73	55.44	55.68	— „
	<hr/> 100.00.			

Die Krystalle sind unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aether und Eisessig. Bei längerem Erhitzen auf eine ihrem Schmelzpunkt nahe Temperatur sublimiren sie in langen, breiten Nadeln; bei längerem Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzen sie sich allmählich. Hr. Dr. Fock hatte die Güte, die Krystallformen einer näheren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebniss hier folgt.

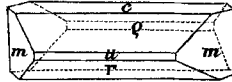
»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3696 : 1 : 1.4852. \quad \beta = 81^{\circ} 47'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001) \circ P, \quad a = (100) \propto P \infty, \quad m = (110) \propto P, \quad s = 101 - P \infty, \\ r = (\bar{1}01) + P \infty \quad \text{und} \quad o = (112) + \frac{1}{2} P.$$

Farblose, glänzende Krystalle von 3—5 mm Grösse. Meistens sind die Individuen ein wenig nach der Symmetrieachse verlängert und nehmen dann, je nachdem die Querflächen r und s von gleicher Grösse sind oder s vorherrschend erscheint, einen prismatischen bzw. tafelförmigen Habitus an. Bisweilen herrschen auch die Prismflächen m vor und dann erscheinen die Krystalle kurzprismatisch hauptsächlich nach der Verticalaxe. Die Mehrzahl der Individuen aber zeigt das Aussehen der nachstehenden Figur.



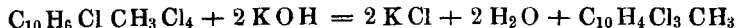
Das Orthopinakoïd a und die Basis c sind in der Regel nur von geringer Ausdehnung und fehlen nicht selten auch ganz. Die Hauptpyramide o wurde nur an einem einzigen Krystall in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$72^{\circ} 50'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$81^{\circ} 47'$	—
$s : c = (101) : (001) =$	$42^{\circ} 54'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$85^{\circ} 17'$	$85^{\circ} 8'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	$51^{\circ} 50'$	$51^{\circ} 47'$
$m : s = (110) : (101) =$	$62^{\circ} 32'$	$62^{\circ} 29'$
$m : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$65^{\circ} 42'$	$65^{\circ} 51'$
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}12) =$	—	$69^{\circ} 6'$
$o : c = (\bar{1}12) : (001) =$	$44^{\circ} 46'$	$44^{\circ} 37'$
$o : r = (\bar{1}12) : (\bar{1}01) =$	$40^{\circ} 1'$	$40^{\circ} 1'$
$o : a = (\bar{1}12) : (\bar{1}00) =$	—	$72^{\circ} 3'$
$o : s = (\bar{1}12) : (101) =$	—	$76^{\circ} 8'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c , deutlich nach dem Prisma m . Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene. Durch die Basis c gesehen tritt eine Axe scheinbar um circa 55° geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche im spitzen Winkel β aus.«

Was die Constitution betrifft, so ist dieser Körper das Chlor- β -Methylnaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6ClCH_3Cl_4$, wie sich aus dem folgenden Versuch ergibt.

Wenn von den fünf Chloratomen sich vier addirt haben, eines aber substituirt hat, so muss es beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen Körper mit drei substituirten Chloratomen, ein Trichlor- β -Methylnaphtalin geben, gemäss folgender Gleichung:



Die Abspaltung der Salzsäure durch alkoholisches Kali geschah in folgender Weise: Die gepulverten Krystalle wurden in einem Kolben mit Alkohol übergossen, feste Stückchen Kali im Ueberschuss hinzugesetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Es scheidet sich Chlorkalium aus, zugleich färbt sich die Lösung dunkelbraun. Dieselbe wurde in Wasser gegossen und der Alkohol verjagt. Es scheidet sich eine feste, dunkelgelb gefärbte Masse ab, welche abfiltrirt, mehrere Male in Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle gekocht wurde. Man erhält so kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 182° .

Die Analyse zeigte, dass dieser Körper ein

Trichlor- β -Methylnaphtalin, $C_{10}H_4Cl_3CH_3$,

ist.

	Berechnet für $C_{11}H_7Cl_3$	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₁	53.77	—	53.29 pCt.
H ₇	2.85	—	3.12 »
Cl ₃	43.38	42.95	— »
	<hr/> 100.00.		

Das Trichlor- β -Methylnaphtalin ist in Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol. Man erhält es auch, wenn man das in Aether gelöste Chlor- β -Methylnaphtalintetrachlorid in eine alkoholische Kalilösung giesst. Es findet eine augenblickliche Abscheidung von Chlorkalium statt. Das Product wird in Wasser gegossen, der Alkohol und Aether verjagt; es hinterbleibt dann eine feste, gelblich gefärbte Masse als Rückstand, die, wie oben behandelt, dieselben Nadeln des Trichlor- β -Methylnaphtalins giebt. Kocht man die gepulverte Substanz des Chlor- β -Methylnaphtalintetrachlorids sehr lange Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich allmählich in ein Oel, welches schliesslich vollständig in Lösung geht. Beim Abdampfen erhält man einen Körper, der sehr leicht in Wasser löslich ist, stark sauer reagirt und nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bei 206° schmilzt. Längere

Zeit auf 140—160° erhitzt, sublimirt er in glänzenden, farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 138° haben und sich als chlorfrei erwiesen.

Dieser Körper stimmt mit dem Phtalsäureanhydrid überein.

Aus der Bildung von Phtalsäure aus Chlor- β -Methylnaphtalintetrachlorid ersieht man, dass die Chloratome sich nur an einem Ring befinden, und zwar an demjenigen, an welchem die Methylgruppe steht.

Aeusserst leicht wird das Chlor- β -Methylnaphtalintetrachlorid oxydirt, wenn man es in Lösung bringt, wozu am besten Eisessig benutzt wird. Setzt man zu einer solchen erwärmten Lösung Kaliumpermanganat, in Eisessig oder Wasser gelöst, allmählich hinzu, so zeigen sich sofort die Oxydationserscheinungen in der Entfärbung und Ausscheidung von Manganoxydhydrat.

Da diese Oxydation indess bis zur vollständigen Zerstörung zu gehen scheint, so wurde nur soviel Kaliumpermanganat verwandt, als zur Oxydation der Methylgruppe erforderlich war.

Nach beendigter Reaction filtrirt man vom Braunstein ab. War das Kaliumpermanganat in wässriger Lösung angewendet worden, so scheiden sich nach etwa zwölfstündigem Stehen blattartige Nadeln ab; bei Anwendung einer Lösung des Kaliumpermanganats in Eisessig ist zuvor ein Zusatz von Wasser bis zur Trübung und ebenfalls längeres Stehenlassen erforderlich.

Trotzdem die so erhaltenen Nadeln mehrere Male aus Essigsäure umkrystallisirt wurden und dieselben auch einen bestimmten Schmelzpunkt von 70° zeigten, konnten doch keine stimmenden Analysen erhalten werden. Dieselben lassen eine Trichlornaphtoësäure vermuthen. Bei Anwendung von 10 g Substanz in jedem Falle war die Ausbeute äusserst gering.

Je nach den verschiedenen Darstellungen waren die Ergebnisse der Analysen folgende:

Ber. für $C_{10}H_4Cl_3COOH$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{11}	47.91	—	49.80	48.08 pCt.
H_5	1.81	—	3.78	3.82 »
O_2	11.62	—	—	— »
Cl_3	38.66	39.22	—	— »
	100.00			

Der Körper löst sich in Kalilauge sehr schwer, auf Zusatz von Säuren scheidet er sich aus solch einer Lösung in dunklen Flocken ab.

Das sowohl durch Abpressen von dem Chlor- β -Methylnaphtalintetrachlorid als auch durch Verdunsten der Ligröinlösung gewonnene Oel hat eine dunkelbraune Farbe und zeigt bei wiederholten Darstellungen einen verschiedenen, aber hohen Chlorgehalt, z. B. 48.67 pCt. Beim Erhitzen spaltet es Salzsäure ab.

Um aus diesem Gemisch von verschiedenen Chlorproducten, wenn möglich, einheitliche Körper zu gewinnen, behandelte ich es mit alkoholischem Kali. Das Oel wurde in einen Kolben gebracht, mit Alkohol übergossen und kleine Stückchen Kali hinzugefügt. Beim Umschütteln scheidet sich schon Chlorkalium ab und es tritt dabei eine so heftige Erwärmung ein, dass der Alkohol ins Sieden geräth. Um alles Oel in Reaction zu bringen, wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, das gebildete Chlorkalium und das überschüssige Kali löst sich auf. Man verjagt den Alkohol und filtrirt das Ausgeschiedene, welches eine zähflüssige Masse darstellt, ab. Wird dieselbe in Alkohol gelöst, so sammelt sich beim Erkalten am Boden ein dünnflüssiges Oel an, während darüber sich kleine, unreine Krystalle absetzen. Dieselben werden von dem Oel durch Absaugen und Abpressen möglichst getrennt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt. Der Körper scheidet sich in Nadeln ab, welche etwas gelblich gefärbt sind. Sie verfilzen sehr fest in einander, sind wachsartig biegsam und schmelzen unscharf von 140—146°. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen am besten für ein Tetrachlor- β -Methylnaphtalin.

Ber. für $C_{10}H_3Cl_4CH_3$		Gefunden		
		I.	II.	
C_{11}	47.15	48.38	—	pCt.
H_6	2.14	2.80	—	«
Cl_4	50.71	—	48.51	«
100.00.				

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Trichlor- β -Methylnaphtalin.

Die Trennung des festen Tetrachlor- β -Methylnaphtalins vom Oel kann auch durch Destillation im Vacuum geschehen. Bei 20 mm Druck geht bis 220° ein Oel über; die folgende Fraction, bis 237°, erstarrt in der Vorlage. In Alkohol gelöst, krystallisirt es in Nadeln, die mit den oben beschriebenen übereinstimmen. Obgleich sie in diesem Falle farblos waren, konnte doch kein anderes Resultat in der Analyse erhalten werden.

Das Oel, welches sowohl durch Verdunsten des Alkohols als auch durch Destillation gewonnen wurde, enthält noch immer einen beträchtlichen Theil des Tetrachlor- β -Methylnaphtalins gelöst und scheidet dasselbe bei längerem Stehenlassen in einer Kältemischung ab; das Oel kann durch Abgiessen davon getrennt werden. Es wurde mehrere Male im luftverdünnten Raume destillirt, da es bei gewöhnlichem Druck eine Zersetzung erleidet, und siedete bei einem Druck von 20 mm bei 186—210°.

Da der Siedepunkt bei 189° längere Zeit constant war, so wurde dieser Theil für sich aufgefangen. Derselbe stellte ein hellgelbes Oel dar, welches bei langem Stehen sich allmählich dunkler färbte. Die Analyse zeigte, dass es ein

Dichlor- β -Methylnaphtalin, $C_{10}H_5Cl_2CH_3$

ist.

Ber. für $C_{11}H_8Cl_2$		Gefunden	
		I.	II.
C_{11}	62.56	—	62.28 pCt.
H_5	3.79	—	4.03 »
Cl_2	33.65	32.98	— »
100.00.			

Es verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie der vorangehende Körper.

II. Einwirkung von Chlor auf α -Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Process des Einleitens von Chlor in α -Methylnaphtalin verläuft dem beim β -Methylnaphtalin geschilderten ganz analog. Das Oel färbt sich dunkelbraun und wird ebenfalls allmählich ganz dickflüssig. Auch hier entweicht Salzsäuregas. Am Ende des Processes hat sich das Gewicht des Kohlenwasserstoffs verdoppelt. Ein fester Körper ist indess nicht entstanden. Das sehr zähflüssige Oel zersetzt sich schon beim Erwärmen unter Abspaltung von Salzsäuregas. Um aus demselben bestimmte Körper zu bekommen, wurde es mit alkoholischem Kali behandelt. Auch hier ist der Vorgang derselbe wie bei der oben beschriebenen Behandlung des Oels, welches aus dem festen Kohlenwasserstoff gewonnen war. Das Gemisch spaltet Chlorkalium ab und erhitzt sich sehr stark. Nachdem es längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde es nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der Alkohol verjagt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, braunschwarzes Oel. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle längere Zeit gekocht und dann filtrirt. Beim Erkalten sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel an, während in demselben und an den Wänden sich kleine, dunkelgefärbte Nadeln absetzen. Dieselben wurden von dem Oel durch Absaugen getrennt. Das Oel selbst scheidet nach dem Verdunsten des Alkohols bei längerem Stehen noch eine kleine Menge des festen Körpers ab, die ebenfalls durch Absaugen und Abpressen gewonnen werden kann. Die Nadeln wurden häufig in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 145—146° und waren gelblich gefärbt. Sie verfilzen sich sehr leicht miteinander und sind in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, löslich.

Die Analyse zeigte, dass es ein
Trichlor- α -Methylnaphtalin, $C_{10}H_4Cl_3CH_3$,
ist.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{10}H_4Cl_3CH_3$		I.	II.	III.
C_{11}	53.77	—	—	53.43 pCt.
H_7	2.85	—	—	2.78 »
Cl_3	43.38	43.02	43.34	— »
100.00.				

Das neben dem Trichlor- α -Methylnaphtalin gewonnene Oel wurde im luftverdünnten Raume destillirt. Bei 30 mm Druck geht innerhalb 100—220° eine geringe Menge eines Oels von unangenehmem Geruch ohne festen Siedepunkt über, während der Rückstand im Kolben sich vollständig zersetzt. Aus dem Destillat konnte kein einheitlicher Körper gewonnen werden.

III. Einwirkung von Chlor auf siedendes β -Methylnaphtalin.

Von Schulze ¹⁾ ist bereits das β -Naphtylmethylchlorid,



durch Einleiten von Chlor in siedendes β -Methylnaphtalin erhalten worden.

Ich versuchte, die beiden höher chlorirten Verbindungen darzustellen.

Dabei verfuhr ich so wie Schulze, nur mit dem Unterschiede, dass der Chlorstrom längere Zeit durch den siedenden Kohlenwasserstoff ging.

Das erhaltene Product war ganz schwarz gefärbt, erstarrte beim Erkalten und schmolz, auf dem Wasserbade erwärmt, zu einem dickflüssigen Theer zusammen. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum (25 mm) ging zuerst von 136° an unveränderter Kohlenwasserstoff über. Die Fraction von 160—180° erstarrte zum grössten Theil in der Vorlage; oberhalb dieser Temperatur trat eine vollständige Zersetzung des Rückstandes ein.

Das zum grössten Theil erstarrte Product wurde ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die dabei erhaltenen weissen Blättchen zeigten einen Schmelzpunkt von 47° und stellten das schon von Schulze erhaltene Naphtylmethylchlorid dar. Es scheint daher unmöglich, die höher chlorirten Verbindungen nach diesem Verfahren zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1527.

IV. Einwirkung von Chlor auf siedendes α -Methylnaphtalin unter gewöhnlichem Druck.

α -Methylnaphtalin wurde in einem Kolben auf einem Oelbad bis auf 250° erhitzt und ein getrockneter Chlorstrom in dasselbe eingeleitet. Die sich bildenden Dämpfe des Kohlenwasserstoffes wurden durch einen Rückflusskühler verdichtet. Der Chlorstrom ging etwa 2 Stunden hindurch; das Oel hatte sich geschwärzt und war etwas dickflüssig geworden. Die Gewichtszunahme entsprach etwas weniger als einem Atom Chlor. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt eine Zersetzung ein; auch macht sich hier als auch bei der Destillation im Vacuum ein heftiges Stossen bemerkbar. Es wurde deshalb hier wie auch in allen folgenden Fällen die Destillation im Vacuum unter Luftzutritt durch eine Capillare ausgeführt; die Erhitzung geschieht dabei zweckmässig mittelst eines Luftbades.

Bei 20 mm Druck ging von 140°—200° ein hellgelbes Oel über, dessen letzte Theile etwas dunkler gefärbt waren; am Schluss trat eine Zersetzung ein. Im Destillationskolben blieb eine kohlige Masse zurück. Das genannte Destillat wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar wurde dazu der Apparat von Thorne¹⁾ benutzt.

Druck 25 mm I.	Fraction	140°—165°
II.	»	165°—172°
III.	»	172°—182°
IV.	»	182°—192°
V.	»	192°—200°

Die letzte Fraction siedet auch hier unter theilweiser Zersetzung und ist dunkler gefärbt als die übrigen. Fraction I.—IV sind schwach gelbgefärbte Oele. II.—V. zeigten folgenden Chlorgehalt:

II	enthielt	21.60	pCt.	Chlor
III	»	26.08	»	»
IV	»	29.31	»	»
V	»	32.08	»	»

Da auch hier vor 200° schon eine Zersetzung eintritt, so scheint es nicht möglich zu sein, dass man das Naphtylmethylenchlorid $C_{10}H_7CHCl_2$, welchem 33.65 pCt. Chlor entsprechen, durch Destillation erhalten kann.

Das Naphtylmethylenchlorid verlangt 20.11 pCt. Chlor.

Durch fortgesetztes Fractioniren wurde ein Oel erhalten, welches diesem Chlorgehalt entsprach. — Das

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1327.

α -Naphthylmethylchlorid, $C_{10}H_7CH_2Cl$,
 ist ein hellgelbes Oel, welches in allen Lösungsmitteln ausgenommen
 Wasser, löslich ist. Unter einem Druck von 25 mm siedet es bei
 167° — 169° ; beim Sieden unter gewöhnlichem Druck findet eine Ab-
 spaltung von Salzsäure statt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_7CH_2Cl$	I.	II.
C_{11}	74.79	—	74.53 pCt.
H_9	5.10	—	5.29 »
Cl	20.11	20.09	— »
	<hr/> 100.00.		

V. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf α - und β -Methylnaphthalin im Sonnenlicht.

Der Versuch, ein Halogen in den Kohlenwasserstoff bei directer
 Einwirkung des Sonnenlichts einzuführen, wurde zuerst mit α -Methylnaphthalin
 und Brom gemacht. Zu 30 g Kohlenwasserstoff wurden
 46.7 g Brom langsam im Sonnenlicht hinzutropfen gelassen. Bei jedem
 Tropfen entweicht ein heftiger Strom von Bromwasserstoffgas, allmählich
 färbt sich der Kohlenwasserstoff unter Erwärmung dunkelbraun.
 Nach beendigter Reaction wurde Kohlensäure hindurchgeleitet, um
 Bromwasserstoff zu vertreiben. Durch wiederholtes Fractioniren bei
 vermindertem Druck erhält man ein Oel, welches 1 Atom Brom
 enthält.

Der Körper spaltet mit alkoholischem Silbernitrat, selbst bei
 längerem Kochen, kein Bromsilber ab. Das Brom geht also bei
 diesem Process nicht, wie beim Toluol, in die Seitenkette, sondern
 in den Kern.

Das

Brom- α -methylnaphthalin, $C_{10}H_6BrCH_3$,

ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches unter einem Druck
 von 30 mm bei 178 — 179° siedet und identisch ist mit dem von
 Schulze ¹⁾ bereits dargestellten.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_6BrCH_3$	I.	II.
C_{11}	59.73	—	59.34 pCt.
H_9	4.07	—	4.52 »
Br	36.20	35.77	— »
	<hr/> 100.00.		

Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 105° , wie Schulze
 angiebt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1527.

Beim Einleiten von Chlor in β -Methylnaphtalin im Sonnenlicht schmilzt der Kohlenwasserstoff sofort, erwärmt sich stark und wird dunkel gefärbt. Während des ganzen Processes entweicht Salzsäuregas. Das Durchleiten dauerte so lange, bis die Gewichtszunahme einem Atom Chlor entsprach. Das Chlorproduct wurde unter einem Druck von 30 mm überdestillirt und dann fractionirt. Man erhält so ein

Chlor- β -Methylnaphtalin, $C_{10}H_6ClCH_3$.

Dasselbe stellt ein farbloses Oel dar, welches unter einem Druck von 25 mm bei 159—161° siedet und in allen Lösungsmitteln löslich ist, nicht aber in Wasser. Mit alkoholischem Silbernitrat findet keine Abspaltung von Chlorsilber statt.

	Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3$	Gefunden	
		I.	II.
C_{11}	74.79	—	74.41 pCt.
H_9	5.10	—	5.39 »
Cl	20.11	19.90	— »
	<hr/>		
	100.00.		

Mischt man eine concentrirte alkoholische Lösung des Chlor- β -methylnaphtalins mit einer concentrirten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheiden sich beim Erkalten feine, gelbe Nadeln des Pikrats aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 106—107° zeigen.

	Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N	10.36	10.54 pCt.

Beim Einleiten von Chlor in α -Methylnaphtalin im Sonnenlicht tritt ebenfalls neben der Entwicklung von Salzsäuregas eine Erwärmung und Dunkelfärbung ein.

Durch wiederholtes Fractioniren kommt man zum

Chlor- α -methylnaphtalin, $C_{10}H_6ClCH_3$,

welches unter einem Druck von 30 mm bei 167—169° siedet. Im Uebrigen verhält es sich ebenso wie das Chlor- β -methylnaphtalin.

	Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3$	Gefunden	
		I.	II.
C_{11}	74.79	—	74.39 pCt.
H_9	5.10	—	5.32 »
Cl	20.11	20.41	— »
	<hr/>		
	100.00.		

Das Pikrat krystallisirt in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102°.

	Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N	10.36	10.42 pCt.

Mononitro- α -methylnaphtalin.

Als erster hat Schulze ¹⁾ die Nitrirung des α -Methylnaphtalins ausgeführt, ohne indess nähere Angaben zu machen. Später nitrirte Dr. R. Schneider im technologischen Institute diesen Kohlenwasserstoff und stellte die genaueren Bedingungen fest, unter welchen die Nitrirung am günstigsten verläuft. Er hatte aber insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als er nicht nur die Nitroverbindung des flüssigen, sondern stets, und zwar in bedeutenden Mengen, diejenige des festen Kohlenwasserstoff bekam. Letztere ist fest (Schmp. 81°) und bereits von Schulze ¹⁾ dargestellt. Deshalb wurden die Versuche nicht veröffentlicht.

Nachdem nun Hr. Prof. Wichelhaus das α -Methylnaphtalin vollkommen rein hergestellt hat, vollzog ich nochmals die Nitrirung in der Weise wie Schneider gearbeitet hatte.

30 g α -Methylnaphtalin wurden in 45 g Eisessig gelöst und aus einem Tropftrichter 23 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 tropfenweise hinzugesetzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun und erwärmt sich, so dass eine Kühlung erforderlich ist. Nach beendigtem Zusatz der Salpetersäure wird noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und darauf das abgekühlte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein dunkelbraunes Oel ab, welches durch wiederholtes Waschen von Säure befreit und zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wird. Hierbei ist es nöthig, den Kolben, in welchem die Destillation vorgenommen wird, auf etwa 180° zu erwärmen, da nur in diesem Falle das Nitroproduct leicht und vollständig übergeht. Das Destillat wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen, da bei Atmosphärendruck eine vollständige Zersetzung eintritt. Schon bei der zweiten Destillation siedet es constant unter einem Druck von 27 mm bei 194—195°.

Das Mononitro- α -methylnaphtalin ist ein hellgelbes Oel, das in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich ist, bei —21° dickflüssig wird, aber nichts Festes ausscheidet.

Ber. für $C_{10}H_6(NO_2)CH_3$
N 7.49

Gefunden
7.53 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 844.