anderen Amidosäuren bekam, stimmen die wenigen angegebenen Eigenschaften mit denen der normalen Amidovaleriansäure überein.

Erlenmeyer's Laboratorium in München.

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

76) Ueber die zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle.

(Eingelaufen den 22. Januar 1882.)

2) Dimethylnaphtalin; von Aug. Emmert und Friedr. Reingruber.

Vor etwa anderthalb Jahren wies der Eine von uns*) in den zwischen Naphtalin und Acenaphten siedenden Theilen des Steinkohlentheeröls das Vorhandensein eines bei -18° schmelzenden und zwischen 242 und 243° siedenden *Methylnaphtalins* nach. Das Auftreten desselben, sowie die Beobachtung einer relativ beträchtlichen Anhäufung von Producten der fractionirten Destillation zwischen 264 und 266° **) machten es fast wahrscheinlich, dafs — analog den Benzolhomologen im Steinkohlentheer — auch mehrfach und zunächst zweifach-methylsubstituirte Naphtaline vorhanden sein möchten.

Es wurden zur Aufsuchung solcher Verbindungen die durch wiederholte Behandlung mit wässriger Säure und Alkalilaugen von Amiden und Phenolen, durch Ausfrieren von festen Kohlenwasserstoffen möglichst befreien, zwischen 250 und 280° übergegangenen Oele verwendet und dieselben zunächst einer sehr häufig wiederholten Rectification unter getrennter

*) Diese Annalen **206**, 367.

) Daselbst **206, 372.

Ansammlung der zwischen je 5° übergehenden Antheile verwendet. Dieselben schieden anfangs bei starkem Abkühlen noch feste Substanz aus, von welcher sie jedesmal durch Absaugen getrennt wurden. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis die durch neue Destillation gewonnenen Fractionen auch bei -18° vollkommen flüssig blieben. Darauf wurden sie je zweimal über Natrium durchdestillirt und darauf einer zwölfmaligen fractionirten Destillation von Grad zu Grad unterworfen. Namentlich im Anfange trat die erwähnte stetige Vergrößerung der zwischen 264 und 266° übergehenden Antheile auf. Nach dem zehntenmale jedoch blieben die relativen Mengen der einzelnen Fractionen ziemlich stationär, so daß nach der zwölften Rectification zu Elementaranalysen geschritten wurde. Dieselben ergaben jedoch an Kohlenstoff und Wasserstoff constant etwas weniger als 99 pC., so daß jedenfalls außer Kohlenwasserstoffen noch andere, wahrscheinlich sauerstoffhaltige Verbindungen zugegen waren, deren Entfernung genau wie bei der Reinigung des Methylnaphtalins *) durch Erhitzen mit Natrium in zugeschmolzenen Glasröhren und darauf folgende Destillation gelang.

Da übrigens jede der zuletzt erhaltenen Fractionen bei neuer Rectification nicht ganz constanten Siedepunkt besaß, sondern regelmäßig bei etwas oberhalb 250° zu sieden begann und erst bei gegen 270° vollkommen übergegangen war, so wurden die Elementaranalysen mit mehreren derselben vorgenommen.

Sie gaben folgende Resultate :

Siedepunkt

252-254°.	I.	0,1925 g Substanz	0,6530 CO ₂	und	0,1301 H ₂ O.
260-262°.	II.	0,1743 " "	0,5881 " "		0,1248 "
"	III.	0,1725 " "	0,5816 " "		0,1245 "

*) a. a. O. S. 375.

Siedepunkt

264-266°. IV. 0,1817 g Substanz 0,6136 CO₂ und 0,1256 H₂O.

" V. 0,2305 " " 0,7782 " " 0,1544 "

" VI. 0,1718 " " 0,5820 " " 0,1166 "

267-269°. VII. 0,2348 " " 0,7954 " " 0,1557 "

Die aus diesen Analysenergebnissen berechneten Procentzahlen entsprechen sämmtlich den von der Formel des Dimethylnaphtalins geforderten Werthen :

Berechnet für		Gefunden						
C ₁₀ H ₈ (CH ₃) ₂		252-254°	260-262°		264-266°			267-269°
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C ₁₂	92,31	92,51	92,02	91,95	92,10	92,08	92,39	92,39
H ₁₂	7,69	7,51	7,96	8,02	7,68	7,44	7,54	7,87
		100,00	100,02	99,98	99,97	99,78	99,52	99,93
								99,76.

Augenscheinlich ist in den untersuchten Oelen nicht nur ein einziges Dimethylnaphtalin, sondern es sind wahrscheinlich mehrere Isomere vorhanden, deren Siedepunkte gewisse, wenn auch nicht beträchtliche Abweichungen aufweisen, in Folge welcher eine Trennung eben so wenig ausführbar ist, wie diejenige der Xylole, oder vielmehr noch weniger, da die Zahl der nach der jetzt angenommenen Formel möglichen isomeren Dimethylnaphtaline eine weit bedeutendere (10) ist, als diejenige der Dimethylbenzole.

Zur Controle des Moleculargewichts wurden noch zwei Dampfdichtebestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode von Victor Meyer im Schwefeldampf vorgenommen. Als Material diente die Fraction 264 bis 266°, welche in grösster Menge vorhanden und augenscheinlich die reinste war. Dabei lieferte

I. 0,0498 g Substanz 7,85 cem Luft von 26° bei 751 mm Barom.

II. 0,1063 " " 17,25 " " " 24,5° " 746,5 " "

Die Dampfdichte

berechnet sich
für C₁₂H₁₂

5,39

wurde gefunden

I. II.

5,70

5,47.

Von Dimethylnaphtalinen ist bisher nur ein einziges dargestellt worden. S. Cannizzaro und J. Carnelutti*) gewannen dasselbe bei der Destillation des aus santoniger Säure durch Schmelzen mit Baryumhydrat gewonnenen Dimethylnaphtols über Zinkstaub als zwischen 262° und 264° siedendes Oel, welches ein bei 139° schmelzendes Pikrat und, bei Einwirkung eines grossen Bromüberschusses, ein oberhalb 228° schmelzendes krystallinisches Tribrom-Dimethylnaphtalin lieferte. Dasselbe ist identisch mit dem von Mono aus dem Glaser'schen Dibromnaphtalin mit Jodmethyl dargestellten Dimethylnaphtalin.

Um zu unterscheiden, ob in unserem Dimethylnaphtalin dieselbe Verbindung vorhanden sei, wurde das Pikrat und Bromsubstitutionsproduct dargestellt.

Als die Fraction 264 und 266° mit einer warmen weingeistigen Pikrinsäurelösung versetzt wurde, schied sich beim Erkalten ein orangefarbenes *Pikrat* in feinen Prismen aus, dessen Schmelzpunkt nach etwa zehnmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist bei 118° constant wurde.

Dasselbe lieferte bei der Elementaranalyse in :

- I. 0,2361 g Substanz 0,4842 CO_2 (Wasserbestimmung verunglückt).
 II. 0,2998 g „ 31,1 ccm N_2 bei 25° und 756 mm Barometerstand.
 III. 0,2991 g Substanz 30,4 ccm N_2 bei 25° und 756 mm Barometerstand.

Berechnet für		Gefunden		
Dimethylnaphtalinpikrat		I.	II.	III.
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$				
C_{18}	56,10	55,93	—	—
H_{15}	3,90	—	—	—
N_3	10,91	—	11,50	11,27
O_7	29,09	—	—	—
<hr/>				
100,00.				

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**. 1516

Als bei einer Wiederholung der Darstellung des Pikrats andere Fractionen des Oeles und zwar von 250° bis gegen 270° Siedepunkt angewendet wurden, machte die Reinigung der Verbindung außerordentliche Schwierigkeiten. Aus mehreren hundert Grammen des Rohpikrats wurden beim Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist höher und niedriger schmelzende Producte, und schliesslich nach mehr als zwanzigmaligem Krystallisiren nur einige Gramme constant bei 118° schmelzender Verbindung erhalten. Aus den übrigen Massen Körper von bestimmtem Schmelzpunkte zu gewinnen, gelang nicht.

Auch diese Beobachtungen sprechen wieder dafür, daß das Dimethylnaphtalin des Steinkohlentheers ein Gemisch mehrerer Isomeren ist, unter denen das von Mono synthetisch und von Cannizzaro und Carnelutti aus santoniger Säure erhaltene jedenfalls nicht in gröfserer Menge vorkommt.

Da das letztere leicht in ein gut charakterisirtes Tribromsubstitutionsproduct übergeht, so untersuchten wir die Einwirkung des Broms auf unser Dimethylnaphtalin ebenfalls, wozu wir theils die bei 264 bis 266° übergehende Fraction, theils Oele von gröfseren Siedepunktsgrenzen anwendeten.

Die Bromirung geht leicht, anfangs schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Sie wurde theils durch Erhitzen auf dem Wasserbad am aufwärts gerichteten Kühler, theils in zugeschmolzenen Glasröhren bei 100 bis 120° ausgeführt und stets ein grofser Bromüberschuß in Anwendung gebracht. Gleichgültig womit und wie operirt wurde, das Bromsubstitutionsproduct bildete stets eine zähe dunkle Masse, in welcher sich bei sehr langem Stehen einige Kryställchen abschieden. Dieselben zu isoliren gelang weder auf mechanischem Wege, noch durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf die Fraction 264 bis 266° untersucht. Verfahrungsweise und Verlauf der Reaction entsprachen ganz

den von dem einen von uns am Methylnaphtalin *) gemachten Erfahrungen, nur zeigte sich sofort, daß wir es sicherlich mit den Baryumsalzen verschiedener, möglicherweise von verschiedenen isomeren Dimethylnaphtalinen abstammender Sulfonsäuren zu thun hatten, welche — sämtlich leicht in Wasser löslich und nur undeutlich krystallisirend — nicht vollständig von einander getrennt werden konnten. Der Baryumgehalt der beim Verdunsten ihrer Lösung im Exsiccator zuerst sich abscheidenden Partien war nämlich beträchtlich niedriger als derjenige der leichter löslichen, die Hauptmenge bildenden Salze. Wir verzichteten auf die Anführung der Ergebnisse sehr zahlreicher Analysen, um lediglich jene der Endproducte häufig wiederholter mühsamer Reinigungsversuche aufzunehmen.

Die schwerst löslichen Salze gaben, nachdem sie bei 130° getrocknet waren :

- I. 0,4998 g Substanz nach völligem Einäschern und Abrauchen von etwas Schwefelsäure über dem Rückstand 0,1944 BaSO₄.
- II. 0,5069 g Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen, durch Ausfällen der mit Salzsäure versetzten Lösung der Schmelze 0,3901 BaSO₄.
- III. 0,2387 g Substanz bei der Verbrennung mit vorgelegtem Bleichromat 0,3957 CO₂, 0,0801 H₂O und eine Asche von 0,0938 BaSO₄.

Es liegt demnach hier zweifellos im Wesentlichen das *Baryumsalz einer Dimethylnaphtalin-Monosulfonsäure* vor :

	Berechnet für [C ₁₀ H ₈ (CH ₃) ₂ .SO.O] ₂ Ba	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47,45	—	—	45,21
H	3,62	—	—	3,72
Ba	22,57	22,87	—	23,10
S	10,54	—	10,57	—
O	15,82	—	—	—
	100,00.			

*) a. a. O. S. 377.

Die leichtest löslichen Antheile der Baryumsalze dagegen näherten sich in ihrer Zusammensetzung um so mehr der Formel $C_{10}H_4(CH_3)_2(SO_3)_2Ba$, je vollständiger die Abscheidung schwerer löslicher Antheile durchgeführt war, so dafs schliesslich bei der Analyse folgende Zahlen erhalten wurden :

- I. 0,5471 g Substanz gaben 0,3880 CO_2 , 0,0702 H_2O und 0,1764 $BaSO_4$.
 II. 0,3362 g Substanz gaben 0,3788 CO_2 , 0,0720 H_2O und 0,1715 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}Ba(SO_3)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	31,93	30,49	30,73
H	2,22	2,25	2,38
Ba	30,38	29,88	29,99
SO_3	35,47	—	—
	100,00.		

Berichtigung;

von J. W. Brühl.

Eine Ungenauigkeit, welche sich in das Manuscript meiner, ursprünglich der Wiener Academie vorgelegten Arbeit „über den Zusammenhang der optischen und thermischen Eigenschaften u. s. w.“ eingeschlichen hat, ist auch in die Bd. **211**, S. 121 u. ff. dieser Annalen abgedruckte, theilweise umgearbeitete Abhandlung übergegangen und leider zu spät bemerkt worden, um noch im Text corrigirt werden zu können. Die Entwicklung in § 24, S. 164 ist nämlich in folgender Weise zu berichtigen : Der Satz : „Nach der mechanischen Theorie der Wärme ist aber die Verbrennungswärme einer Verbindung der Differenz u. s. w. bis einschliesslich :

$$\left. \begin{aligned} E' &= V' + A \\ E'' &= V'' + A \end{aligned} \right\} \text{I} \quad "$$