

wurde nach dem Filtrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit mit wenig Äther gewaschen und über Schwefelsäure und gebranntem Kalk bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Da A. und C. Combes eine Analyse des Salzes nicht veröffentlicht haben, wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0.1750 g Subst.: 0.1712 g AgCl.

$C_{12}H_{20}O_2N_2$, (HCl) $_2$. Ber. Cl 23.91. Gef. Cl 24.19.

Die Analyse bestätigt die dem Salz von den genannten Forschern zugeschriebene Zusammensetzung. Es entsteht durch Addition von 2 Mol. Chlorwasserstoff an die beiden Stickstoffatome der Base. Regeneration der Base aus dem Salz, Verhalten gegen Wasser und seiner Lösung in absolutem Alkohol gegen Eisenchlorid s. oben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

399. Richard Meyer und Hans Fricke: Pyrogene Acetylen-Kondensationen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1914.)

Im Folgenden möchten wir über die Fortsetzung unserer Untersuchungen berichten¹⁾.

Da früher, neben dem als Hauptprodukt der Acetylen-Kondensation auftretenden Benzol, eine kleinere Menge Toluol nachgewiesen worden war, durfte man annehmen, daß im Acetylen-Teer auch höhere Homologe des Benzols aufzufinden sein würden. Wir richteten daher unser Augenmerk zunächst auf etwa vorhandene Xylole. Sie mußten in den ersten, zwischen 50—150° siedenden Anteilen des Teers enthalten sein. Aus diesen wurde durch systematische Destillation, nach Abscheidung von etwas beigemengtem Styrol, eine fast ganz zwischen 138—139.5° siedende Fraktion erhalten, deren Analyse zu den für die Xylol-Formel C_8H_{10} berechneten Werten führte.

Wenn das Xylol aus Acetylen eine dem Teer-Xylol entsprechende Zusammensetzung hat, so mußte es der Hauptsache nach aus *m*- und *p*-Xylol bestehen, neben kleinen Mengen von *o*-Xylol und noch kleineren von Äthyl-benzol. An eine Trennung der Isomeren war bei der Schwierigkeit dieser Aufgabe und der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht zu denken. Dagegen konnte viel-

¹⁾ Vergl. die früheren Mitteilungen: B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913].

leicht ein Oxydationsversuch weiteren Aufschluß geben. Er wurde mit Chromsäure-Mischung ausgeführt und lieferte ein Gemenge von Iso- und Terephthalsäure. Sie wurden über die Bariumsalze getrennt und in die sehr charakteristischen Methylester übergeführt, welche durch Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurden.

Damit war die Anwesenheit von *m*- und *p*-Xylol nachgewiesen.

Ob etwa noch geringe Mengen der beiden andren Isomeren vorhanden waren, ließ sich nicht feststellen.

Aus den höher siedenden Fraktionen wurde ferner α - und β -Methyl-naphthalin isoliert, welche als freie Kohlenwasserstoffe und in Form ihrer Pikrate identifiziert wurden. — Ferner konnte eine kleine Menge 1.4-Dimethyl-naphthalin als Pikrat nachgewiesen werden.

Eine zwischen 193—206° siedende, nicht pikrierbare Fraktion gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd auf ein Tetrahydronaphthalin stimmten. Sie lieferten bei der Oxydation mit angesäuerter Permanganat-Lösung Phthalsäure, wodurch die Anwesenheit hydrierter Naphthaline wohl als erwiesen gelten kann. Eine nähere Untersuchung war bei der geringen Menge nicht möglich.

Damit sind weitere 6 Kohlenwasserstoffe als Bestandteile des Acetylen-Teers festgestellt. Die Zahl der durch Acetylen-Kondensation gewonnenen, mit Bestandteilen des Steinkohlenteers identischen Verbindungen ist dadurch auf 23 gestiegen¹⁾, und es kann wohl nicht mehr bezweifelt werden, daß dieser Vorgang bei der Bildung der Teerbestandteile in der Gasretorte eine wesentliche Rolle spielt. Daß er darum nicht die einzige Quelle der Teerbestandteile sein muß, wurde schon früher ausgesprochen²⁾, nachdem kurz vorher A. Pictet und L. Ramseyer aus einer Gaskohle Hexahydro-fluoren isoliert und daraus geschlossen hatten, daß die Steinkohle hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthält, welche bei der Destillation in Wasserstoff und die echten Benzol-Kohlenwasserstoffe des Teers zerfallen. Inzwischen haben Pictet und Bouvier³⁾ durch Vakuum-Destillation von Steinkohle einen Teer erhalten, welcher durch pyrogene Zerset-

¹⁾ Wenn früher gesagt wurde, daß Hexylen bisher nicht als Bestandteil des Steinkohlenteers, sondern nur aus den Destillaten der Boghead-Kohle und der bituminösen Schiefer isoliert worden war, so ist zu berücksichtigen, daß Leuchtgas bis in die neuere Zeit nicht aus reinen Steinkohlen, sondern unter Beimischung von Boghead erzeugt wurde. Es ist daher garnicht ausgeschlossen, daß manche — besonders wohl aliphatische — Teerbestandteile nicht aus der Steinkohle, sondern aus dem Boghead stammen, und man kann eine bestimmte Unterscheidung dieser beiden Quellen vorläufig garnicht machen.

²⁾ B. 45, 1616, 1617 [1912]. ³⁾ B. 46, 3342 [1913].

zung neben Wasserstoff, Methan und wenig Äthylen, u. a. einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ lieferte, anscheinend ein Hexahydro-durool. Sie schließen aus ihren Versuchen, daß derartige Vorgänge fast allein die Bildung der Benzol-Kohlenwasserstoffe veranlassen, und daß daneben Acetylen-Kondensationen und dergl. nur untergeordnet mitwirken.

Nach den von uns festgestellten Tatsachen können wir uns dieser Ansicht nicht anschließen. In jedem Fall wird man zugeben müssen, daß ein so komplexer Vorgang wie der der Steinkohlen-Destillation schwerlich in einem einzigen Sinne verläuft; dies umsomehr, als während der einzelnen Phasen des Prozesses und an verschiedenen Stellen der Retorte — im Innern und am Rande — ganz verschiedene Bedingungen, vor allem sehr abweichende Temperaturen herrschen¹⁾.

Als gelegentlich einer Verstopfung des Apparates eine Reinigung während des Betriebes vorgenommen werden mußte, enthielten die Fraktionen aus dem ersten Ofen Wasser, sie hatten einen stechend sauren Geruch und saure Reaktion. Die Untersuchung ergab die Anwesenheit von Phenol und Essigsäure, neben einer Silber reduzierenden Säure, welche wohl ohne Zweifel Ameisensäure war. Diese abnormen Produkte können nur durch Oxydation infolge eingedrungener Luft entstanden sein.

Experimentelles²⁾.

Die Apparatur war die in der zweiten Abhandlung beschriebene³⁾. Mittels derselben wurden aus den drei Öfen die folgenden Teermengen gewonnen:

Ofen I: 1.6 K; Ofen II: 1.8 K; Ofen III: 2.1 K.

Der Teer wurde zuerst nach Öfen getrennt der fraktionierten Destillation unterworfen, mit folgendem Ergebnis:

Destillat	Teer aus Ofen I		Teer aus Ofen II		Teer aus Ofen III	
	g	%	g	%	g	%
50—150°	170	10.3	150	8.4	190	9.1
150—250°	337	20.3	360	20.0	326	15.5
250—350°	262	15.8	280	15.5	360	17.1
350—450°	160	9.6	220	12.2	350	16.7
Pech und Verlust . .	731	44.0	790	43.9	874	41.6
	1660	100.0	1800	100.0	2100	100.0

¹⁾ Vgl. auch H. Staudinger, R. Endle und J. Herold: Über die pyrogene Zersetzung der Butadien-Kohlenwasserstoffe, B. 46, 2466 [1913]; Burgess und Wheeler; Jones und Wheeler, Soc. 105, 131, 140 [1914]: Vakuum-Destillation der Kohle.

²⁾ Näheres in H. Frickes Dissertation, Braunschweig 1914.

³⁾ Nur wurden, behufs leichterer Reinigung, die unteren, konischen Teile der Teervorlagen zum Abschrauben eingerichtet.

Da sich bei den ersten Versuchen gezeigt hatte, daß die Fraktion 350—450° sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck teilweise, unter Braunfärbung und Entwicklung dunkelgelber Dämpfe zersetzte, so wurde die Hauptmenge im Vakuum abgetrieben.

Vergleicht man die obigen Zahlen mit den früher mitgeteilten¹⁾, so fällt auf, daß diesmal viel weniger niedrig siedende Bestandteile erhalten wurden, dagegen mehr höher siedende und vor allem sehr viel mehr Pech. Einen bestimmten Grund hierfür können wir nicht angeben. Vielleicht spielt die Strömungsgeschwindigkeit dabei eine Rolle, die bei den angeführten Versuchen 70—90 l Gasgemisch in der Stunde betrug.

Die gleich siedenden Fraktionen der drei Öfen wurden dann zusammen der weiteren fraktionierten Destillation unterworfen.

Xylol. Die Fraktion 50—150° bestand zum größten Teil aus Benzol, neben etwas Vorlauf und Toluol, sowie höher siedenden Anteilen. Bei der weiteren Verarbeitung wurden etwa 50 ccm einer zwischen 135—145° siedenden Fraktion erhalten, welche Brom entfärbte, offenbar infolge der Anwesenheit von etwas Styrol. Da der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs, 145—146°, dem der Xylol zu nahe liegt, um ihn von diesen durch Destillation zu trennen, so wurde das Kohlenwasserstoffgemisch mit Bromwasser bis zur bleibenden Färbung geschüttelt, darauf mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Letzteres war nötig, weil Styrolbromid sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck zersetzt. Unter einem Druck von 15 mm Quecksilbersäule ging der größte Teil bei 39—41° über; als das Thermometer auf 50° stieg, wurde die Destillation abgebrochen. Da auch jetzt Bromwasser bei längerem Stehen noch entfärbt wurde, so wurde die ganze Operation noch einmal wiederholt. Das jetzt reine Xylol ging nun unter Atmosphärendruck fast ganz bei 138—139.5° über, nur ein kleiner Teil bis 141°.

Analyse nach Dennstedt. 0.2752 g Sbst.: 0.9113 g CO₂, 0.2326 g H₂O.
— 0.2262 g Sbst.: 0.7501 g CO₂, 0.1869 g H₂O.

C₈H₁₀. Ber. C 90.6, H 9.4.

Gef. » 90.3, 90.4, » 9.4, 9.2.

Die Oxydation des Xylol-Gemisches geschah genau nach den Angaben von Fittig²⁾. 10 g Xylol wurden in zwei Portionen mit je 20 g Kaliumdichromat und 30 g konzentrierter, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure 12—14 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff abdestilliert und nochmals 16 Stunden mit neuer Oxydationsmischung gekocht. Schließlich

¹⁾ B. 45, 1624 [1912]; 46, 3192 [1913].

²⁾ A. 153, 267 [1869].

waren etwa 2 g Kohlenwasserstoff zurückgeblieben. — Die gebildeten Säuren hatten sich z. T. krystallinisch ausgeschieden. Sie wurden bis zu einem gewissen Grade durch Auskochen mit Wasser, dann gleichfalls nach Fittig, über die Bariumsalze getrennt.

Das isophthalsäure Barium ist viel leichter löslich als das terephthalsäure Salz. — Beide Säuren zeigten beim Erhitzen in der Capillare das für Iso- und Terephthalsäure charakteristische Verhalten. Schließlich wurden sie mittels Methylalkohols und Salzsäuregases in die Methylester übergeführt.

Isophthalsäure-methylester. Krystallisierte in feinen Nadeln. Schmp. 67°.

0.2098 g Sbst.: 0.4747 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.8, H 5.1.

Gef. » 61.7, » 5.1.

Terephthalsäure - methylester. Lange, platte Nadeln. Schmp. 140°.

0.2301 g Sbst.: 0.5212 g CO₂, 0.1023 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.8, H 5.1.

Gef. » 61.8, » 4.9.

α- und β-Methyl-naphthalin. Aus den zwischen 150—250° und 250—350° siedenden Anteilen des Teers wurde durch weiteres Destillieren unter Vereinigung der gleichsiedenden Anteile, Ausfrierenlassen von Naphthalin und erneutes Destillieren eine Fraktion 235—260° gewonnen, welche die Monomethyl-naphthaline enthalten konnte; daneben Biphenyl, hydrierte Kohlenwasserstoffe usw. Da die Methyl-naphthaline Pikrate bilden, die letztgenannten Körper, auch Biphenyl, aber nicht, so wurde die Fraktion, 113 g, in Alkohol gelöst und die warme Lösung mit fester Pikrinsäure bis zur Sättigung versetzt. Beim Abkühlen schieden sich rotgelbe Nadeln ab, welche abgesaugt und einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es wird nicht der ganze Gehalt an pikrierbaren Kohlenwasserstoffen mit einem Male ausgefällt, deshalb mußte dem Filtrat von neuem Pikrinsäure zugesetzt, und die Operation so oft, achtmal, wiederholt werden, bis zuletzt reine Pikrinsäure ausfiel, die unter dem Mikroskop an ihren fast farblosen, federfahnen-ähnlichen Krystallen leicht erkannt werden konnte. — Die Pikrate wurden mit Ammoniak zersetzt und die wieder abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf übergetrieben. Sie wurden mit Äther ausgeschüttelt und nach Verdampfung desselben der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach zehnmaligem Destillieren wurde eine Fraktion 239—243° erhalten, welche dem Siedepunkt nach aus den beiden Methyl-naphthalinen bestehen konnte. Durch wiederholtes Ausfrierenlassen bei —15° wurde sie in einen festen und einen flüssigen

Anteil zerlegt¹⁾. Der erstere wurde bei 0° nochmals zwischen abgekühltem Filtrierpapier gepreßt und zweimal aus Alkohol umkrySTALLISIERT. Er hatte nun den Schmelzpunkt des reinen β -Methylnaphthalins, 32,5–33°. — Das Pikrat schmolz bei 115°.

Um reines α -Methylnaphthalin zu gewinnen, wurde die Fraktion 239–243° durch feste Kohlensäure zum Erstarren gebracht und in einen gekühlten Trichter gefüllt. Nach längerem Stehen stieg die Temperatur und die Kohlenwasserstoffe begannen zu schmelzen. Zuerst tropfte das α -Methylnaphthalin ab, während die letzten Anteile reicher an der β -Verbindung waren. Durch mehrfache Wiederholung der Operation wurde schließlich das α -Methylnaphthalin rein erhalten. Es siedete bei 241–242° und gab ein Pikrat vom Schmp. 141°.

Nach den Angaben in der Literatur sieden die beiden Methylnaphthaline übereinstimmend bei 240–242°. Der Schmelzpunkt der α -Verbindung soll bei –22° liegen, der der β -Verbindung wurde von allen Beobachtern bei etwa 32° gefunden, nur Fittig und Liebmann²⁾ gaben 37–38° an. Ganz kürzlich ist aber der Schmelzpunkt von R. Lesser³⁾ wieder zu 32,5° bestimmt worden. — Die Pikrate sollten nach allen älteren Beobachtern nahezu denselben Schmelzpunkt haben: die α -Verbindung 116–117°, die β -Verbindung 115°. Da uns dies wenig wahrscheinlich vorkam, haben wir die reinen, von Kahlbaum bezogenen Kohlenwasserstoffe in die Pikrate übergeführt und fanden die Schmelzpunkte:

α -Pikrat: 141–142°; β -Pikrat: 115°.

Inzwischen ist die irrtümliche Angabe über den Schmelzpunkt der α -Verbindung auch von R. Lesser⁴⁾ berichtigt worden.

α -Methylnaphthalin, aus reinem Pikrat abgeschieden.

0.1997 g Subst.: 0.6788 g CO₂, 0.1255 g H₂O.

C₁₁H₁₀. Ber. C 92.9, H 7.0.

Gef. » 92.7, » 7.0.

α -Methylnaphthalin-Pikrat.

0.2231 g Subst.: 0.4488 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₁₁H₁₀, C₆H₂(NO₂)₂.OH. Ber. C 55.0, H 3.5.

Gef. » 54.9, » 3.5.

β -Methylnaphthalin.

0.2436 g Subst.: 0.8289 g CO₂, 0.1522 g H₂O.

C₁₁H₁₀. Ber. C 92.9, H 7.0.

Gef. » 92.8, » 7.0.

¹⁾ Dazu diente eine Vorrichtung ähnlich der von H. Wichelhaus, B. 24, 3918 [1891] angegebenen.

²⁾ B. 20, 3182 [1887]. ³⁾ A. 402, 30 [1914]. ⁴⁾ a. a. O. S. 10.

β -Methyl-naphthalin-Pikrat.

0.1989 g Sbst.: 0.4003 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$. Ber. C 55.0, H 3.5.

Gef. » 54.9, » 3.5.

1.4-Dimethyl-naphthalin. Die weitere Verarbeitung des Teers ergab eine zwischen 264—266° siedende Fraktion, die bei —20° flüssig blieb und in der die Anwesenheit von Dimethyl-naphthalinen vermutet wurde. Da ihre Menge gering war, wurde sie gleich in das Pikrat verwandelt, welches bei 141° schmolz.

0.2134 g Sbst.: 0.4408 g CO_2 , 0.0731 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$. Ber. C 56.1, H 3.9.

Gef. » 56.3, » 3.8.

Es wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung des Kohlenwasserstoffes ausgeführt durch Zerlegung des Pikrates mit Ammoniak und Wägung des gebildeten Ammoniumpikrates.

0.1343 g Sbst.: 0.0863 g Ammoniumpikrat.

Da das Mol.-Gewicht des Ammoniumpikrates 246 ist, berechnet sich das Mol.-Gewicht des Kohlenwasserstoff-Pikrates aus der Proportion $x:246 = 0.1343:0.0863$, zu 382.8 gegen 385 der Theorie. Und das Mol.-Gewicht des Kohlenwasserstoffes zu $382.8 - 229$ (Mol.-Gew. der Pikrinsäure) = 153.8. Für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$ ber. 156.

Ein Dimethyl-naphthalin ist zuerst von A. Emmert und Fr. Reingruber¹⁾ aus dem Steinkohlenteer isoliert worden; es ist im Beilstein als β -Dimethyl-naphthalin aufgeführt. Die Verfasser halten aber das Produkt selbst nicht für einheitlich, sondern für eine Mischung von Isomeren, besonders auf Grund des zwischen 250—270° liegenden Siedepunktes. Sie erhielten daraus ein Pikrat, welches nach häufigem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 118° besaß, und man darf daher annehmen, daß diesem Pikrat eins von den zehn möglichen isomeren Dimethyl-naphthalinen entspricht. Es liegen bisher Angaben über sechs Dimethyl-naphthaline vor, am längsten bekannt ist die 1.4-Verbindung, welche synthetisch aus 1.4-Dibrom-naphthalin mit Methyljodid und Natrium dargestellt wurde²⁾; es ist auch ein Abbauprodukt des Santonins³⁾. Sein Siedepunkt liegt bei 262—264°, und es bildet ein bei 141° schmelzendes Pikrat. Mit diesem ist das von uns aus dem Acetylteer abgeschiedene offenbar identisch, und es ist wohl sehr wahrscheinlich, daß es neben der ρ -Verbindung auch einen Bestandteil des Steinkohlenteers ausmacht.

¹⁾ A. 211, 365 [1882].

²⁾ Mono, B. 13, 1517 [1880]; Giovanozzi, B. 15, Ref. 1577 [1882].

³⁾ Cannizzaro und Carnelutti, B. 12, 1574 [1879]; 13, 1516 [1880]; Cannizzaro und Andreocci, G. 26, I, 19.

Von den übrigen Dimethyl-naphthalinen zeigt das Pikrat des 2,6-Dimethyl-naphthalins von Baeyer und Villiger¹⁾ den Schmp. 142—143°, also fast denselben wie das 1,4-Dimethyl-naphthalin-Pikrat. Der freie Kohlenwasserstoff hat aber den vergleichsweise hohen Schmp. 110—111°, er konnte uns daher nicht vorgelegen haben. Auch die übrigen Dimethyl-naphthaline, ebenso wie die beiden gleichfalls isomeren Äthyl-naphthaline kommen nach ihren Eigenschaften und den Schmelzpunkten ihrer Pikrate nicht in Betracht.

Für das β -Dimethyl-naphthalin hält Fr. Kunst²⁾ auf Grund eines Oxydationsversuches die Stellung 1,5 für wahrscheinlich; aber dieser Schluß ist experimentell und theoretisch so wenig einwandfrei, daß er nicht ernsthaft diskutiert werden kann.

Naphthalin-hydrür. Die halbflüssige Fraktion 200—215°, die sehr viel Naphthalin enthält, wurde zunächst von pikrierbaren Kohlenwasserstoffen befreit. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte zuerst Naphthalin-Pikrat in gelben, bei 145—146° schmelzenden Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde eingengt und von neuem mit Pikrinsäure versetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis beim Abkühlen der Lösung nur noch die federfahnen-artigen Krystalle der reinen Pikrinsäure ausfielen. Aus der Mutterlauge wurde der Alkohol durch Destillation entfernt, darauf die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers destilliert. Sie gingen zwischen 193—215° über. Da sie braun gefärbt waren, wurden sie nochmals über Natrium fraktioniert und so farblose Destillate erhalten. Die Hauptmenge ging zwischen 201—206° über, eine kleinere Menge zwischen 193—197°.

Fraktion 193—197°: 0.2153 g Sbst.: 0.7188 g CO₂, 0.1616 g H₂O.

Fraktion 201—206°: 0.1950 g Sbst.: 0.6462 g CO₂, 0.1540 g H₂O. — 0.2280 g Sbst.: 0.7514 g CO₂, 0.1806 g H₂O.

C ₁₀ H ₈ .	Ber.	C 93.8,	H 6.2.
C ₁₀ H ₁₀ .	»	» 92.3,	» 7.7.
C ₁₀ H ₁₂ .	»	» 90.9,	» 9.1.
C ₁₀ H ₁₄ .	»	» 89.6,	» 10.4.
Fraktion 193—197°.	Gef.	» 91.0,	» 8.4.
» 201—206°.	»	» 90.4,	» 8.8.
» 201—206°.	»	» 89.9,	» 8.9.

Diese Zahlen weisen auf ein Naphthalin-tetrahydrür, sie lassen freilich an Schärfe zu wünschen. Daß aber ein solcher Kohlenwasserstoff vorlag, dafür spricht auch der Siedepunkt. Naphthalin siedet bei 218°, Dihydro-naphthalin, C₁₀H₁₀, bei 212°. Für die Tetrahydro-naphthaline, C₁₀H₁₂, wird der Siedepunkt zu 204—205° angegeben. Je weiter die Hydrierung fortschreitet, desto mehr sinkt der Siedepunkt. Für Naphthalin-hexahydrür, C₁₀H₁₄, wird der Siede-

¹⁾ B. 32, 2443 [1899]

²⁾ Dissertation, S. 41, München 1906.

punkt freilich auch zu 204—205°, daneben aber auch zu 199.5—200° oder zu 195° angegeben. $C_{10}H_{16}$ siedet etwa bei 190°, $C_{10}H_{18}$ bei 173—180°, $C_{10}H_{20}$ bei 153—158°.

Für weitere Versuche stand nur noch sehr wenig Material zur Verfügung. Etwa 1 g des Kohlenwasserstoffes wurde durch ein glühendes Rohr geleitet, in der Hoffnung, durch Abspaltung von Wasserstoff Naphthalin zu erhalten. Der Erfolg war aber negativ, wahrscheinlich weil die geringen Mengen Naphthalin nicht verdichtet wurden.

Ein anderer Teil der Fraktion 201—206° wurde für einen Oxydationsversuch verwendet.

2 g wurden mit durch Schwefelsäure angesäuerter Permanganatlösung in der Kälte geschüttelt. Die rote Färbung verschwand sofort, es wurde so lange mit dem Zusatz fortgefahren, bis eine bleibende Rotfärbung auftrat; der oben auf schwimmende Kohlenwasserstoff war nur z. T. verschwunden. Die Lösung wurde nun mit Äther geschüttelt, welcher den unangegriffenen Kohlenwasserstoff und die etwa durch Oxydation gebildete Säure aufnehmen sollte. Letztere wurde der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodaauflösung entzogen und nach dem Ansäuern die Säure wieder in Äther aufgenommen. Die Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdunstet. Es blieb ein hellbrauner krystallinischer Rückstand, der mehrmals aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde.

Die Krystalle zeigten im Schmelzröhrchen genau das Verhalten der Phthalsäure. Bei etwa 186° schmolzen sie unter stürmischem Aufschäumen; nach dem Erkalten zeigte die Probe beim nochmaligen Erhitzen den Schmelzpunkt des Phthalsäure-anhydrids, 128°. — Eine kleine Menge der Säure gab beim Schmelzen mit Resorcin und Zugabe von Natronlauge die Fluorescein-Probe.

Die abnormen Teerbestandteile.

Die sauer reagierenden Fraktionen wurden mit Natronlauge geschüttelt, behufs weiterer Verarbeitung mit Wasser nachgewaschen, getrocknet, und dann wie gewöhnlich destilliert. Die Waschlage wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert, die sauren Destillate mit Kaliumcarbonat neutralisiert und mit Äther geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben ölige Tropfen zurück, welche stark nach Phenol rochen. Eine Probe, in Wasser gelöst, gab mit Eisenchlorid die für Phenol charakteristische violette Färbung. Desgleichen mit etwas Anilin und Natriumbypochlorit nach einigem Stehen eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von Säure in Rot umschlug: Jaqueminsche Phenol-Probe¹⁾.

¹⁾ B. 6, 970 [1873]; Vortmann, Analyse organischer Stoffe, S. 134. Die Reaktion ist sehr charakteristisch; natürlich muß ein Überschuß an Anilin vermieden werden, damit nicht die für dieses charakteristische Violett-färbung eintritt.

Mit Bromwasser gab die wäßrige Lösung einen weißen Niederschlag von Tribrom-phenol. Die Reaktion wurde zum näheren Nachweis des Phenols benutzt.

In der für die quantitative Phenol-Bestimmung üblichen Weise wurde die wäßrige Lösung des öligen Rückstandes mit angesäuerter Bromid-Bromatlauge bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurde so 1.2.4.6-Tribrom-phenol in haarfeinen Nadeln erhalten. Schmp. 92°.

0.2311 g Sbst.: 0.3927 g AgBr¹⁾. — 0.2159 g Sbst.: 0.3674 g AgBr.

$C_6H_3OBr_3$. Ber. Br 72.5. Gef. Br 72.3, 72.4.

Die von Phenol befreite, die Alkalisalze der gebildeten Säuren enthaltende Lösung wurde bis zur Krystallisation verdampft, die Krystalle abgesaugt und mit Schwefelsäure destilliert, darauf das Destillat mit Ammoniak neutralisiert und eingengt. Silbernitrat erzeugte in der Lösung einen weißen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser beträchtliche Mengen metallischen Silbers abschied — Ameisensäure. Die vom Silber heiß abfiltrierte Lösung schied beim Erkalten ein krystallinisches Silbersalz aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblos war und durch die Analyse als essigsaures Silber bestimmt wurde.

0.4216 g Sbst.: 0.2719 g Ag.

$C_7H_3AgO_2$. Ber. Ag 64.5. Gef. Ag 64.6.

400. D. Maron und Charles Fox: Über den Einfluß der CO-Gruppe auf die Beweglichkeit der Chlor-Atome in 4-Chlor 3-nitro-benzophenon bezw. 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon.

(Eingegangen am 22. Juli 1914.)

Wegen des häufigen Auftretens der Gruppe $C_6H_5.CO$. in wichtigen Farbstoffgruppen schien es uns wünschenswert, eine weitere ausgiebige Methode ausfindig zu machen, welche gestattete, die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen Benzophenonderivate noch nach Belieben zu vermehren, um eventuell einen weiteren Ausbau der Farbstoffe zu ermöglichen.

Den naheliegenden Weg, die bereits vielfach mit großem Erfolg angewendete Friedel-Craftssche Reaktion auf solche Chlor-benzoylchloride zu übertragen, welche schon an und für sich ein stark be-

¹⁾ Nach Baubigny und Chavanne.