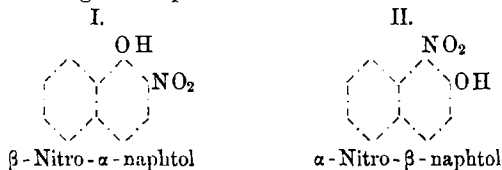


zeigen, so haben die Nitronaphtole, welche den beschriebenen isomeren Benzenylverbindungen entsprechen, die relativen Constitutionen:



Da die letztere Verbindung bekanntlich leicht zum β -Naphtochinon führt, so sollte man dasselbe auch von der ersteren Verbindung erwarten, denn beide Substanzen unterscheiden sich nur dadurch, dass in der einen die Nitrogruppe dort steht, wo in der anderen das Hydroxyl, und umgekehrt. Dem widersprechen indessen die Beobachtungen von Liebermann und Jacobson, welche bei Behandlung des β -Amido- α -naphtols mit Chromsäurelösung zwar einen orangeröthen Niederschlag erhielten, der aber im Gegensatz zum β -Naphtochinon amorph und stark chromhaltig war und nicht von seinem starken Aschegehalt befreit werden konnte. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde auch jetzt genau das gleiche Resultat erhalten. Indessen liegt immerhin die Möglichkeit vor, dass hier nur deshalb das Chinon nicht zu Stande kommt, weil im Gegensatz zu dem isomeren Amidonaphtol das Sulfat und das Chromat des hier benutzten Amidonaphtols sehr schwer löslich sind, und sich daher letzteres ausscheidet, ohne die Oxydationswirkung durch die Chromsäure zu erleiden.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

359. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.

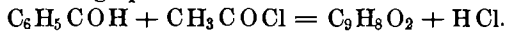
(Eingegangen am 3. August.)

Lässt man zu einer in einem Kolben befindlichen, mit Zinkstaub versetzten ätherischen Lösung von Benzaldehyd eine dem angewandten Aldehyd ungefähr gleiche Menge Acetylchlorid durch das Kühlrohr zufließen, so tritt heftige Reaction ein, der Aether geräth in starkes Kochen und man muss den Kolben mit kaltem Wasser abkühlen. Nachdem alles Acetylchlorid verbraucht ist, wird die braun gefärbte, ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt, um das bei der Reaction gebildete Zinkchlorid zu entfernen, zugleich wird dadurch die ätherische Lösung fast entfärbt. Diese Lösung wird durch Abheben vom Wasser getrennt und langsam verdunstet. Es bleibt eine gelb gefärbte, halbkrySTALLINISCHE Masse zurück, welche man mit stark verdünntem Alkohol auskocht. Beim Erkalten der Lösung setzen sich weisse, zu Büscheln vereinigte Krystalle an den Wänden des Gefässes an. Man reinigt

die Krystalle durch Behandeln mit warmer Sodalösung von etwas beigemengter Benzoësäure und krystallisirt sie aus einer Mischung von Alkohol und Aether um. Die Krystalle bilden hübsche weisse Nadeln; der Schmelzpunkt $125-128^{\circ}$ ist nicht ganz scharf. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich. Von wässrigem Alkali wird die Verbindung auch in der Wärme nicht gelöst. Die Analyse führte zur Formel $C_9H_8O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.78	72.97 pCt.
H	5.79	5.40 »

Die Reaction vollzieht sich demnach wahrscheinlich in der Weise, dass durch den Zinkstaub aus dem Benzaldehyd und dem Acetylchlorid Salzsäure abgespalten wird.



Die Verbindung ist möglicherweise $C_6H_5 \cdots CO \cdots CO \cdots CH_3$, vielleicht ist die Formel aber auch eine verdoppelte oder isomere. Die Benennung des Körpers und die Aufstellung der Constitutionsformel bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Ich versuchte vorerst die fragliche Substanz zu reduciren. Zinkstaub und Salz- oder Essigsäure wirken auf die Verbindung ein, man erhält aber ölige Producte, welche ich noch nicht reinigen konnte.

Durch energische Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, oder durch Destilliren mit Zinkstaub hoffte ich zu einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12} zu kommen und auf diese Weise Aufschluss über die Constitution der Substanz zu erlangen. Die Reduction geht aber nicht in so einfacher Weise vor sich. Erhitzt man den durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd dargestellten Körper im Kolben am Rückflusskühler mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor und destillirt das erhaltene Reductionsproduct mit Wasserdampf über, so erhält man ein Oel, welches nach kurzer Zeit in langen Nadeln oder flachen Tafeln krystallisirt. Aus Aether erhält man die Substanz in grossen durchsichtigen Krystallen. Krystallform, Schmelzpunkt ($52-53^{\circ}$) und Analyse ergaben, dass Dibenzyl vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}$
C	92.39	92.30 pCt.
H	7.78	7.70 »

Bei der Destillation des Körpers $C_9H_8O_2$ mit Zinkstaub sammelte sich in der Vorlage ein Oel, welches krystallinisch erstarrte, ausserdem entwich ein mit hell leuchtender Flamme brennendes Gas. Der erhaltene feste Körper wurde aus Aether und Eisessig umkrystallisirt und erwies sich durch die Schmelzpunktbestimmung (124°) und die Analyse als Stilben.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}$
C	93.07	93.84 pCt.
H	6.83	6.66 »

Aus der Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe geht hervor, dass sich bei der Reduction 2 Molecüle $C_9H_8O_2$ unter Abspaltung der Methylgruppen miteinander vereinigen.

Der Schluss des Semesters nöthigt mich, die Untersuchung dieses Körpers zu unterbrechen. Ich möchte mir durch die vorläufige Mittheilung nur die ungestörte Fortführung der Arbeit sichern.

Schliesslich bemerke ich, dass Acetylchlorid in ähnlicher Weise auch auf Acetaldehyd wirkt. Ich erhielt so ein in Wasser und verdünntem Alkali unlösliches Oel, dessen Analyse ziemlich genau zur Formel $C_4H_6O_2$ führte. Valerylchlorid wirkt gleichfalls auf Acet- und Benzaldehyd ein und es ist überhaupt wahrscheinlich, dass die hier beschriebenen Reaktionen zwischen Säurechloriden und Aldehyden allgemein stattfinden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

360. E. Börnstein: Ueber Methylanthrachinon und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei einer bestimmten technischen Verarbeitungsweise des Anthracens zu Anthrachinon werden gegenwärtig viele Tausende von Kilos eines als Methylanthrachinon angesehenen Nebenproductes gewonnen. Wachendorff und Zincke¹⁾ führen dies Product schon beiläufig an und Hammerschlag²⁾ hat daraus in der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning bereits Anthrachinoncarbonsäure dargestellt. Dennoch kann die Substanz hierdurch nicht als genau festgestellt angesehen werden, da z. B. Aethylanthrachinon dieselbe Eigenschaft haben müsste und sich auch in der Zusammensetzung nur wenig vom Methylanthrachinon unterscheiden würde.

Der Umstand, dass Hr. Dr. Landshoff Hrn. Prof. Liebermann eine grössere Menge dieses Methylanthrachinons³⁾ zur Verfügung stellte, machte den Wunsch rege, die am Anthrachinon kennen gelernten interessanten Reductionsformen auch an dem Homologen und namentlich an der Anthrachinoncarbonsäure aufzusuchen. Hierzu musste aber vor

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

²⁾ Diese Berichte XI, 82.

³⁾ Hr. Dr. Landshoff übersandte mir gleichzeitig einige daraus präparativ von ihm in der Fabrik von Brönnner in Frankfurt a. M. weiter dargestellte Präparate (Methylanthrachinonsulfosäure, Methylanthracensulfosäure, Amidomethylanthrachinon), wofür ich demselben zu Dank verpflichtet bin.

Liebermann.