

Zum weiteren Beweise, dass die oben beschriebene Substanz wirklich bromwasserstoffsäures, symmetrisches Tribromanilin ist, wurde in eine Lösung von symmetrischem Tribromanilin in Benzol trocknes Bromwasserstoffgas geleitet. Die Masse geseht bald zu einem Krystallbrei, welcher sich mit dem auf die frühere Weise dargestellten Salze als durchaus identisch erwies.

In analoger Weise wurde durch Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung von symmetrischem Tribromanilin das salzsaure, symmetrische Tribromanilin, $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow \\ \equiv Br_3 \end{matrix} \cdot HCl$, dargestellt, welches ebenfalls als ein aus kleinen, weissen Nadeln bestehender Krystallbrei erhalten wird. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
HCl in Lösung	10.07	9.96 pCt.
$C_6H_2 \cdot Br_3 \cdot NH_2$	89.95	90.04 »

woraus sich das Verhältniss von Tribromanilin zu Salzsäure wie 1 : 1.01 ergibt. Das salzsaure Salz ist weitaus leichter zersetzbar als das bromwasserstoffsäure. An der Luft verliert es den grössten Theil seiner Säure und eine über etwas zerflossenes Natron in den Exsiccator gestellte Probe hatte nach 3 Tagen 91 pCt. Salzsäure verloren.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

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

(Eingegangen am 19. März.)

Vor einiger Zeit berichtete¹⁾ ich über einen schön krystallisirten Körper, der sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub bildet, und dem ich die Formel $C_9H_8O_2$ beilegte. Derselbe wird, wie gleichfalls bereits mitgetheilt, bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ und über Zinkstaub destillirt in Stilben $C_{14}H_{12}$ verwandelt unter gleichzeitiger Bildung eines leuchtend brennbaren Gases. Um näheren Aufschluss über die Constitution der Verbindung $C_9H_8O_2$ zu erlangen, liess ich Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung der Substanz bei 70—80° einwirken. Die Lösung wurde eingedampft, mit wenig Wasser versetzt und filtrirt. Es bleibt ein kry-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1818.

stallisirter Körper zurück, der leicht in Alkohol, weniger leicht in heissem Wasser löslich ist. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man ihn in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt der mehrfach aus Wasser und Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt bei 138°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₂
C	78.15	78.50 pCt.
H	6.54	6.54 »

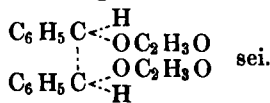
Der Körper ist mithin identisch mit dem von Zinin ¹⁾ entdeckten Hydrobenzoïn, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH} \end{matrix}$. Obwohl das Hydrobenzoïn gewöhnlich mit Isohydrobenzoïn gemeinschaftlich sich bildet, so gelang es mir nicht, die Anwesenheit dieses letzteren Körpers festzustellen.

Eine Probe der alkalischen, wässrigen Lösung von der Behandlung der Verbindung C₉H₈O₂ mit Natriumamalgam wurde angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers machte sich der Geruch nach Essigsäure bemerkbar. Der Rest der Lösung wurde daher mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Der erhaltene Niederschlag, aus Wasser umkrystallisirt, zeigte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Silberacetats.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.53	64.66 pCt.

Die Verbindung C₉H₈O₂ zerfällt daher bei der Reduktion in Hydrobenzoïn und Essigsäure. Dieser Zerfall machte die früher für sie angenommene Formel gänzlich unwahrscheinlich und liess vielmehr schliessen, dass die fragliche Substanz Hydrobenzoïndiacetat,



Da sich die halbirte Formel des Hydrobenzoïndiacetats (C₉H₉O₂) um ein Wasserstoffatom von der früher aufgestellten Formel C₉H₈O₂ unterscheiden würde (der Unterschied ist procentisch allerdings ziemlich geringfügig), so stellte ich mir behufs genauerer Untersuchung eine grössere Menge der fraglichen Substanz aus Bittermandelöl und Chloracetyl dar. Bei diesen wiederholten Darstellungen hat es sich vortheilhaft gezeigt, die Reinigung in folgender Weise vorzunehmen:

Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes von Chloracetyl, Bittermandelöl und Zinkstaub wird zuerst mit Wasser, dann mit ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 125.

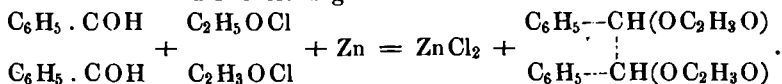
dünnter Natronlauge (letztere, um die bei der Reaktion in beträchtlicher Menge gebildete Benzoëssäure wegzuschaffen) tüchtig durchgeschüttelt, und dann in einer Schale bei niederer Temperatur der Aether verdunsten gelassen. Gewöhnlich scheidet sich dann nach längerem Stehen die Substanz in kleinen Krystallen aus, welche in den bei der Reaktion entstehenden öligen Nebenprodukten eingebettet sind. Durch Abpressen lässt sich die Verbindung nicht vom Oel befreien. Uebergiesst man dagegen die ganze Masse mit Petroläther und fügt unter Umrühren tropfenweise Benzol zu, so tritt ein Punkt ein, wo alles Oel gelöst ist, während der krystallisirte Körper ungelöst zurückbleibt und auf einem Filter gesammelt werden kann. Man reinigt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether. Der Schmelzpunkt, der früher unscharf bei 125—128° gefunden worden war, stieg jetzt auf 134—135°.

Die Substanz wurde analysirt.

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2$
	I.	II.	
C	72.25	72.14	72.45 pCt.
H	6.2	6.03	6.04 »

Der Körper hat somit die Zusammensetzung des Hydrobenzoïn-diacetats. Dass er in der That diese Verbindung ist, zeigte sich auch beim direkten Vergleich meiner Substanz mit aus Benzoïn dargestelltem Hydrobenzoïndiacetat; ich konnte zwischen beiden keinen Unterschied finden.

Die von mir aufgefundene Bildung des Hydrobenzoïndiacetats verläuft wohl nach der Gleichung:



Indessen bildet sich bei der Darstellung auch ziemlich viel Benzoëssäure, so dass, während ein Theil des Bittermandelöls reducirt, ein anderer oxydirt wird.

Die früher angegebenen Umwandlungen meiner Verbindung in Dibenzyl und Stilben stehen mit deren Auffassung als Hydrobenzoïn-acetat völlig im Einklang und sind von diesem bereits bekannt. Das Gleiche gilt für die Oxydation meines Hydrobenzoïnacetats. Ich erhielt dabei Benzil, welches in den für dasselbe charakteristischen, grossen, hexagonalen Säulen krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 94° lag.

Bei der Behandlung des Hydrobenzoïndiacetats mit Phosphorpentachlorid erhielt ich das bei 192° schmelzende α -Stilbenchlorid, welches zuerst von Amman ¹⁾ dargestellt und von Zincke ²⁾ genauer studirt worden ist. Eine Chlor-Bestimmung ergab:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 74.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 31.

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.74	28.28 pCt.

Daneben erhielt ich einen zweiten Körper von etwas niedrigerem Schmelzpunkt, welcher jedoch nicht das bei 93—94° schmelzende β -Stilbenchlorid ist. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ihn vollkommen rein zu erhalten.

Ob die Produkte, welche ich bei der Reaktion der Säurechloride gegen andere Aldehyde erhalten habe, eine analoge Constitution besitzen, kann ich augenblicklich noch nicht sagen.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

125. P. Boessneck: Derivate der α -Naphthoësäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ hatte ich mir erlaubt, der Gesellschaft über einige Derivate der α -Naphthoësäure zu berichten, und zwar über α -Naphthoeylcyamid, welches sich durch Wasseranlagerung in das Amid der α -Naphthoeylameisensäure verwandeln liess, und über freie Naphthoglyoxylsäure. Die Untersuchung ist indessen weiter geführt worden und hat folgende Resultate ergeben.

Bei der Darstellung des α -Cyannaphthalins²⁾ empfiehlt es sich, die Destillation eines innigen Gemisches von 3 Theilen Natriumsulfonaphthalates und 2 Theilen gelben Blutlaugensalzes, beides sorgfältig getrocknet, aus einem schmiedeeisernen Rohr vorzunehmen, welches für jede Operation mit circa 250 g des Gemisches beschickt wird. Man erhält dabei in der Regel 50 pCt. des angewandten Sulfonaphthalates an Destillat; das als Nebenproduct entstehende Ammoniumcarbonat wird auf dem Wasserbad verflüchtigt und darnach der Rückstand fractionirt, wobei man etwa 70 pCt. an gereinigtem Cyanür (noch etwas Naphthalin enthaltend) gewinnt. In Portionen von 40—50 g verwandelt man das Cyanid durch Digestion mit dem gleichen Volumen roher, concentrirter Salzsäure bei 200° im geschlossenen Rohr in Naphthoësäure, trennt sie von dem aus dem Cyannaphthalin stammenden Naphthalin durch Lösen in Ammoniak, fällt das Filtrat mit Salzsäure, seigt den käsigen Niederschlag ab und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3064.

²⁾ Merz, Zeitschr. f. Ch. 1868, 34. — Merz und Mühlhäuser, diese Berichte III, 709. — O. Witt, diese Berichte VI, 448.