

lischen Lösung Wasser, so färbt sich die Lösung gelb. In verdünnter, alkoholischer Lösung giebt Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung, die sich beim Zusatz von kohlensaurem Natron nicht verändert. Eisenoxydulsulfat giebt eine braunschwarze Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5 \cdot CH_3(OH)N$
C	75.41	75.47 pCt.
H	5.8	5.66 »

*o*-Toluchinolin(b)monosulfosäure. Aus dem Barytsalz erhielt ich die Säure in schönen, prismatischen Krystallen. Die in Wasser leicht lösliche Säure bildet auch ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot N$
C	53.72	54.1	53.81 pCt.
H	4.3	4.6	4.03 »

(b)Oxyorthotoluchinolin. Die Schmelze der (b)Sulfosäure mit Natron war dunkel gefärbt. Das entstandene Oxymethylchinolin war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wurde durch Extraktion mit Aether erhalten, woraus es in büschelförmig gruppierten Nadeln krystallisirt. Bei  $85^\circ$  erweicht die Verbindung und schmilzt erst bei  $92-93^\circ$ .

Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron braun wird.

Sie ist schwer löslich in Aether, hingegen löslich in Chloroform und Alkohol mit gelber Farbe.

Die Ergänzung dieser noch sehr lückenhaften Versuche behalte ich mir vor.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.

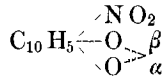
## 228. Otto Korn: Ueber einige Derivate des Nitro- $\beta$ -Naphtochinons.

(Eingegangen am 8. April.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinons wurde das Phenylazo- $\beta$ -naphtol,  $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-OH(\beta)$  benutzt, welches nach der von Liebermann angegebenen Methode<sup>1)</sup> in grösseren Mengen dargestellt wurde. Hierbei ist zu bemerken, dass nach Zusatz des Anilinsalzes und des Kaliumnitrits zu der exact ausgefallten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2860.

Naphtolalkalilösung auch bei Anwendung des  $\beta$ -Naphtols nach längerer Zeit und öfterem Umrühren ohne Zusatz von Alkali die Farbstoffbildung sogar in saurer Lösung allmählich vor sich geht. Das  $\beta$ -Naphtochinon wurde nach der von Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift in das Nitro- $\beta$ -Naphtochinon



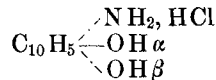
übergeführt.

Amidobioxyaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{OH OH}$ .

$\alpha \quad \beta$

Es erschien mir von Interesse, zu erfahren, ob das Nitro- $\beta$ -naphtochinon durch Reduktion in dasselbe Amidooxyaphtol übergehen würde, welches Graebe und Ludwig<sup>2)</sup> aus dem Biimido- $\alpha$ -naphtol erhielten.

Nitro- $\beta$ -Naphtochinon wurde desshalb mit Zinnsalz und Salzsäure reducirt. Die beim Erkalten grossentheils erstarrte grünliche Krystallmasse wurde auf Porcellan abgesaugt. Das in ihr enthaltene Zinndoppelsalz zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter steter Abnahme des Zinngehaltes; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Salzsäure erhält man die Verbindung zinnfrei; leichter geschieht dies allerdings durch Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Die schnell einzudampfende Lösung scheidet nach dem Erkalten an der Luft sich bräunende tafelfartige Krystalle ab, welche die erwartete Zusammensetzung



besitzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	17.04	—	16.78 pCt.
H	—	5.10	4.70 »
C	—	56.50	56.70 »

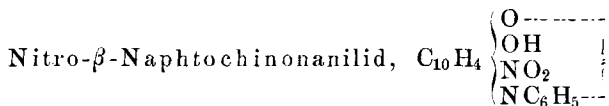
Zum besseren Vergleich wurde das salzsaure Amidooxyaphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{OH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$  von Graebe und Ludwig nach der von diesen angegebenen Methode aus dem salzsauren Biimidonaphtol dargestellt. Die beiden Isomeren unterscheiden sich namentlich deutlich in ihrem Verhalten zu Ammoniak. Setzt man Ammoniak zu der wässrigen Lösung des Graebe-Ludwig'schen Salzes, so entsteht

1) Ann. Chem. Pharm. 194, 203.

2) Ann. Chem. Pharm. 154.

bei Luftzutritt sofort das glänzende, orangegelbe, später dunkler kantharidenglänzende Nadeln bildende Oximidonaphtol, während bei gleicher Behandlung des durch Reduction aus Nitro- $\beta$ -naphtochinon erhaltenen Körpers eine gelbe Base gefällt wird, welche an der Luft grüne Häute bildet, die allmählich in ein blaues, zu Boden fallendes Pulver übergehen.

Ein weiterer Unterschied beider Verbindungen besteht darin, dass während Graebe und Ludwig's Verbindung mit verdünnter Salzsäure auf  $120^{\circ}$  erhitzt Oxynaphtalinsäure bildet, die neue Verbindung bis auf einige Dunkelfärbung hierbei und selbst bei  $140^{\circ}$  unverändert bleibt. Die neue Verbindung ist dadurch ausgezeichnet, dass sie Silberlösung schon in der Kälte energisch reducirt und mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag giebt. Wegen ihrer Verschiedenheit von Graebe und Ludwig's Verbindung sowohl, als weil das ihr zugehörige Nitro- $\beta$ -naphtochinon nach Stenhouse und Groves sich zu Phtalsäure oxydiren lässt, besitzt das neue Amidodioxynaphtalin wahrscheinlich die Constitutionsformel:



Lässt man 2—3 Mol. Anilin auf eine concentrirte siedende alkoholische Lösung von Nitro- $\beta$ -Naphtochinon nur so lange wirken, als nöthig, um das Nitro- $\beta$ -Naphtochinon zu lösen, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Brei rother glänzender Nadeln, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auszeichnen und desshalb aus Xylol umkrystallisirt werden mussten, worin sie übrigens auch recht schwerlöslich waren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $253^{\circ}$ . Sie sind in verdünnten kalten Alkalien löslich.

Die Analyse stimmte auf das Nitro- $\beta$ -Naphtochinonanilid.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{NC}_6\text{H}_5$
C	65.16	65.3 pCt.
H	3.85	3.4 »

Die zweite Verbindung, welche man bei überschüssigem Anilin und längerem Kochen als gelbe, bei  $183\text{—}185^{\circ}$  schmelzende Nadeln erhält, will ich erst genauer beschreiben, nachdem ich die Einwirkung des Alkohols auf Nitro- $\beta$ -Naphtochinon näher studirt haben werde. — Hierauf bezüglich gaben Stenhouse und Groves bereits an, dass das Nitro- $\beta$ -Naphtochinon sich beim Kochen mit Alkohol zersetze, ohne dass sie das ölige Zersetzungsprodukt fassen konnten.

Durch vorsichtigere Behandlung mit Alkohol gelang es mir, dasselbe in hübschen gelben Blättern zu erhalten, welche mit der Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5NO_2(OH)_2$
C	58.28	58.53 pCt.
H	4.15	3.41 »

so ziemlich auf das Nitro- $\beta$ -naphthohydrochinon stimmen.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

## 229. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 16. April.)

Vor einiger Zeit theilte ich mit<sup>1)</sup>, dass sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub Hydrobenzoïnbiacetat bildet. Lässt man, unter sonst gleichen Umständen, Benzoylchlorid auf Benzaldehyd einwirken, so verläuft die Reaktion bedeutend träger und muss durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Die ätherische Lösung wird vom Zinkstaub abgossen, derselbe mehrmals mit Aether ausgekocht und die vereinigten Lösungen mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Dabei gehen beträchtliche Mengen Benzoësäure und Chlorzink in die alkalische Flüssigkeit über. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dickflüssige Masse, welche sich nach längerem Stehen mit kleinen Krystallen erfüllt. Die Masse wird mit Petroläther, welchem man etwas Benzol zugesetzt hat, behandelt. Die Kryställchen bleiben zum grössten Theil ungelöst zurück und werden abfiltrirt.

Aus dem Filtrat scheiden sich bei längerem Stehen noch kleine Mengen derselben Krystalle aus, welche ebenfalls gesammelt wurden.

Die Krystalle wurden zunächst in Eisessig gelöst. Hierbei zeigte es sich, dass zwei verschiedene Körper vorlagen.

Der eine ist selbst in heisser Essigsäure schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollkommen in kleinen, weissen Nadelchen wieder aus. Dieselben zeigen nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $246^{\circ}$  und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}O_4$
C	79.41	79.62 pCt.
H	5.26	5.21 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 636.