

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- β -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 mit¹⁾, 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° 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 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 636.

Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt die Substanz in Hydrobenzoïn und Benzoësäure, welche durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform als solche erkannt wurden. Die Substanz ist daher zweifellos identisch mit dem von Forst und Zincke¹⁾ zuerst dargestellten Hydrobenzoïnbenzoat.

Der zweite bei der Reaktion entstandene, leicht lösliche Körper krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Dieselben enthielten noch geringe Mengen einer Chlorverbindung. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekam ich den Körper chlorfrei. Den Schmelzpunkt fand ich bei 151°. Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des zuerst beschriebenen, schwerer löslichen Körpers vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}O_4$
C	79.47	79.62 pCt.
H	5.58	5.21 »

Die Substanz wurde mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich milchig und schied nach kurzer Zeit kleine Krystalle aus. Dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 118° und erwiesen sich als Isohydrobenzoïn.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$
C	78.39	78.50 pCt.
H	6.65	6.54 »

Die bei der Verseifung erhaltene alkalische Lösung wurde mit Salpetersäure neutralisirt, Silbernitrat zugesetzt und das Silbersalz umkrystallisirt, welches sich als benzoësaures Silber erwies:

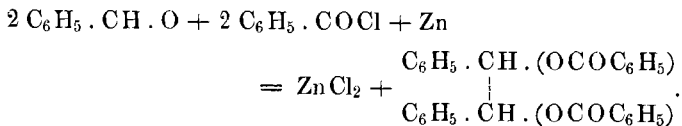
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot C O_2 Ag$
Ag	47.00	47.16 pCt.

Der zweite bei der Reaktion von Benzoylchlorid, Bittermandelöl und Zinkstaub entstandene Körper ist also Isohydrobenzoïnbenzoat. Dass ich den Schmelzpunkt etwas niedriger fand (Forst und Zincke geben den Schmelzpunkt 156° an), liegt vielleicht daran, dass meine Substanz noch etwas Isohydrobenzoïnmonobenzoat enthielt, welches sich durch Umkrystallisiren nur schwierig entfernen lässt.

Während ich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub nur Hydrobenzoïnbiacetat auffinden konnte, bildet sich bei Anwendung von Benzoylchlorid neben Hydrobenzoïnbenzoat auch Isohydrobenzoïnbenzoat und zwar letzteres in relativ

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 246.

überwiegender Menge. Der Process verläuft auch hier nach der Gleichung:



Die Gesamtausbeute ist gering.

Berlin. Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

230. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzophenon bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 16. April.)

Acetylchlorid im Ueberschuss wirkt heftig auf eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von Benzophenon ein. Der Aether geräth in heftiges Sieden und nach wenigen Minuten scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die Masse mit kochendem Chloroform oder Benzol extrahirt. Durch Verdampfen oder auf Zusatz von Petroläther scheiden sich feine, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform, dem man etwas absoluten Alkohol zugesetzt hat, zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 178—179°.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$
	I.	II.	
C	89.34	89.35	89.65 pCt.
H	5.92	5.82	5.74 »

Eigenschaften und Analyse des Körpers deuten darauf hin, dass derselbe α -Benzpinakolin ist.

Da Letzteres nach Zagumenny¹⁾ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge quantitativ in Triphenylmethan und Benzoëssäure zerfällt, so führte ich diesen Versuch mit der bei meiner Reaktion entstandenen Substanz aus und erhielt glatt Triphenylmethan und Benzoëssäure. Ersteres zeigte, aus Alkohol in grossen Blättern krystallisirend, den Schmelzpunkt 93°, aus Benzol wurde es in den charakteristischen, bei 75° schmelzenden, an der Luft schnell verwitternden Krystallen erhalten, letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt und schmolz bei 121°.

Die Ausbeute an reinem β -Benzpinakolin ist auf diesem Wege quantitativ, wenn man bei der Reaktion ungefährr das Vierfache der

¹⁾ Journ. d. russ.-chem. Ges. 12, 429.