

saugen und Nachwaschen mit kaltem Wasser wurde der Körper aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Während des Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich die Benzalverbindung in Form zu Federn vereinigter Nadeln ab. Schmp. 148° (corr.).

0.1613 g Sbst.: 0.4703 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O. — 0.1257 g Sbst.: 5.5 ccm N (16.5°, 767 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 79.73, H 4.98, N 4.65.

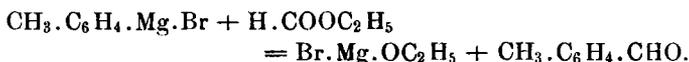
Gef. » 79.52, » 4.99, » 4.86.

Die Versuche über Diazoaminophenole und die neutrale Reduction der säuresubstituirtten Nitrophenole werden fortgesetzt.

### 698. L. Gattermann und F. Maffezzoli: Ueber die Darstellung von Aldehyden aus Organomagnesiumverbindungen.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Wie Grignard gezeigt hat, bilden sich bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen (2 Mol.) auf Ameisensäureester (1 Mol.) secundäre Alkohole bezw. die Formiate dieser. Wir haben nun gefunden, dass, wenn man auf einen Ueberschuss von Ameisensäureester (3 Mol.) die Organomagnesiumverbindung (1 Mol.) einwirken lässt, hierbei neben secundären Alkoholen in allerdings noch zu verbessernder Ausbeute Aldehyde entstehen, deren Bildung, über noch aufzuklärende Zwischenreactionen verlaufend, in letzter Linie auf folgende Gleichung hinauskommt: z. B.



Wir geben als Beispiel die Darstellung von *o*-Toluylaldehyd aus *o*-Bromtoluol. Zu einer Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureäthylester mit 50 g absolutem Aether, die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether auf —50° abgekühlt wird, lässt man unter gutem Umrühren schnell eine ebenfalls gut gekühlte ätherische Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid fließen, die man sich aus 17.1 g *o*-Bromtoluol, 2.4 g Magnesium und 40 g Aether dargestellt hat. Man säuert darauf das Reactionsgemisch sofort mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Eis versetzt ist, an, destillirt den Aether ab und leitet in den Rückstand so lange Wasserdampf ein, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Das Destillat wird sodann mit wässriger Bisulfitlösung geschüttelt, worauf von ungelöst gebliebenem Oel durch ein feuchtes Filter abfiltrirt, mit wasserfreiem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und der Aldehyd wiederum mit Wasserdampf über-

getrieben wird. Es wurden so 5.4 g reiner *o*-Toluylaldehyd erhalten, was 45 pCt. der Theorie entspricht.

Ehe wir feste Kohlensäure zur Kühlung verwandten, haben wir mit Eis und darauf mit einer Mischung von Eis und Kochsalz abgekühlt, wobei ebenfalls Aldehyd erhalten wird, jedoch in um so schlechterer Ausbeute, je höher die Temperatur ist.

In analoger Weise haben wir bislang die folgenden Aldehyde dargestellt: Benzaldehyd, *m*-Toluylaldehyd, Anisaldehyd, Phenylacetaldehyd,  $\alpha$ -Naphthaldehyd, Campherlaldehyd u. a.

Auch in der Fettreihe gelingt die Reaction, indem wir z. B. aus Isobutylbromid in allerdings noch mangelhafter Ausbeute den Isovaleraldehyd erhalten haben, der durch seine Ammoniakverbindung charakterisirt wurde. Wir sind damit beschäftigt, die neue Aldehydsynthese eingehend zu untersuchen und in analoger Weise auch aus den Estern der Homologen der Ameisensäure, sowie mehrbasischer Säuren Ketone zu gewinnen. In letzterer Richtung ist es uns bereits gelungen, aus Methylmagnesiumjodid und Oxalester in allerdings bislang nur sehr geringer Ausbeute Diacetyl zu erhalten, welches durch den Schmelzpunkt seines Dioxims charakterisirt wurde.

Freiburg i. Br., Philosophische Abtheilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums.

#### 699. Jakob Meisenheimer und Klaus Witte: Reduction von 2-Nitronaphtalin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Ueber die Reduction von 1-Nitronaphtalin liegt eine Anzahl von Untersuchungen<sup>1)</sup> vor, durch welche festgestellt ist, dass dieselbe in saurer und neutraler Lösung zu normalen Producten führt, in alkalischer Lösung dagegen sehr wenig glatt verläuft und noch nicht recht aufgeklärte Verbindungen liefert.

Im Gegensatz dazu ist über die Reduction des 2-Nitronaphtalins noch fast nichts bekannt; es existirt darüber in der Literatur nur eine kurze Notiz von den Entdeckern dieses Körpers, E. Lellmann und A. Remy<sup>2)</sup>, dass es durch Zink und Eisessig in 2-Naphtylamin übergeführt wird. Der Grund für diese scheinbare Vernachläss-

<sup>1)</sup> Vergl. L. Wacker, Ann. d. Chem. 317, 375 [1901]; 321, 61 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 236 [1886].