α -Nitroso- β -Naphtolbenzyläther, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$, geeignet zu sein, welcher durch Wasserentziehung die Anhydrobase $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ geben sollte.

Bisher habe ich erst diesen Benzyläther des Nitrosonaphtols dargestellt. Von Stenhouse und Grove's ¹⁾ α -Nitroso- β -Naphtol ausgehend, behandelte ich das in Alkohol suspendirte Kaliumsalz desselben mit der theoretischen Menge Benzylchlorid im Wasserbade. Nach Entfernung des nicht zersetzten Benzylchlorids wird die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther ausgezogen, worauf man den erwarteten Nitrosonaphtolbenzyläther in hellgelben, wahrscheinlich monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkte 98° gewinnt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$
C	78.23	78.36 pCt.
H	5.23	4.99 »
N	5.37	5.37 »

Die Versuche, dem Benzyläther Wasser zu entziehen, sind noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

123. L. Gattermann: Ueber die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der chemischen Originallitteratur wie in den Handbüchern und Compendien ²⁾ findet man ganz allgemein die Angabe, dass das symmetrische Tribromanilin (Br. Br. Br = 1.3.5) der Salzbildung unfähig sei, und es wird selbst als durch diese Eigenschaft vom benachbarten Tribromanilin (Br. Br. Br = 1.2.3) unterschieden angesehen, für welches Körner ³⁾ die Angabe gemacht hat, dass es leicht Salze bilde. Die Gelegenheit zu den folgenden gegentheiligen Beobachtungen über die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins gaben Versuche, welche in Folge der von Langer aufgefundenen Substitutions-

¹⁾ Ann. 189, 145.

²⁾ Kolbe, Organische Chemie III, 147. Beilstein, Organische Chemie 878. Kekulé, Benzolderivate I, 143. Handwörterbuch v. Fehling I, 585.

³⁾ Gazz. chim. ital. IV, 409.

regelmässigkeiten des Anilins in der Absicht angestellt wurden, zu erfahren, ob symmetrisches Tribromanilin sich unter keinen Umständen weiter bromiren lasse. Zu diesem Zwecke wurde unter anderem auch in eine kalt gesättigte Lösung von symmetrischem Tribromanilin, welches durch Bromiren von schwefelsaurem Anilin erhalten war, in Benzol so lange Brom getropft, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Unter Bromwasserstoffentwicklung schieden sich hierbei reichliche Mengen kleiner weisser Nadeln aus, von denen schliesslich die ganze Masse erstarrte. Die Untersuchung zeigte, dass sie

Bromwasserstoffsäures symmetrisches Tribromanilin,

sind, deren Bromwasserstoff durch die gleichzeitige Reaktion des Broms auf Benzol geliefert wird. Dieses Salz ist in Benzol, Xylol, Ligroin, Aether und Alkohol unlöslich. Es schmilzt bei 190° unter theilweisem Zerfall in die Componenten, lässt sich jedoch bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern unzersetzt in langen, weissen Nadeln sublimiren. An trockner Luft ist es ziemlich haltbar. Mit Wasser und Alkalien verändert es sich schon in der Kälte fast augenblicklich, indem Bromwasserstoff in Lösung geht und die Base ungelöst zurückbleibt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
HBr in Lösung	19.4	19.7 pCt.
$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br}_3 \cdot \text{NH}_2$	79.7	80.3 »

Hiernach ist das Verhältniss zwischen Bromwasserstoff und Tribromanilin das verlangte (gef. 1 : 1.01). Das abfiltrirte Tribromanilin wurde absichtlich ohne jede weitere Reinigung analysirt; seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	72.02	72.73 pCt.

Um mich zu überzeugen, dass ich symmetrisches Tribromanilin und nicht etwa ein Isomeres desselben in Händen hatte, verwandelte ich das Tribromanilin durch Kochen mit Aethylnitrit in symmetrisches Tribrombenzol, welches sich durch seinen hohen Schmelzpunkt 119.6 scharf von seinen Isomeren unterscheidet. Das bei der Zersetzung erhaltene Tribrombenzol ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	75.7	76.2 pCt.

und zeigte die Eigenschaften des symmetrischen Tribrombenzols, indem es aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirte und bei $119-120^\circ$ schmolz.

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 gesteht 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, $C_6H_2 \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow \\ \equiv Br_3 \end{smallmatrix} \cdot HCl$, 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.