

Da die Bildung saurer Borsäureester demnach nur mit β -Halogenhydrinen des Glycerins eintritt, wird für das von dem Einen von uns dargestellte Oxychlorpropionacetal¹⁾ die Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wahrscheinlich, während seine Bildung aus dem Acroleinacetal, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, auch die Möglichkeit der isomeren Form, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, offen liess.

Im Gegensatz zu den schon länger bekannten neutralen Estern der Borsäure, die durch Wasser leicht verseift werden, besitzen die beschriebenen Salze der sauren Borsäureester eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Wasser; die Löslichkeit ihrer Kaliumsalze in Aether findet sich in der aliphatischen Reihe sonst wohl nur bei der Glycerinphosphorsäure.

513. Roland Scholl: Constitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. I. Mittheilung: Die directe Aldoximierung des Benzols.

(Eingegangen am 30. November.)

Es giebt wenig organische Verbindungen, die wie das Knallquecksilber so früh aus der Werkstatt des Chemikers hervorgegangen sind und doch den Angriffen der wissenschaftlichen Forschung so lange und erfolgreich Widerstand geleistet haben. Der Grund für diese Erscheinung liegt zum Theil in dem Respecte, in den sich dieser »so gefährliche« Körper zu setzen verstand, zum grösseren Theile aber wohl in seiner grossen Neigung, sich bei Umsetzungen gewissermaassen ein beständigeres Dasein zu erringen und in Verbindungen überzugehen, welche die ursprüngliche Gruppierung der Bestandtheile nicht mehr erkennen lassen.

Die erste eigentliche Structurformel für Knallquecksilber wurde 1856 von Kekulé²⁾ aufgestellt, der die Knallsäure als Nitroacetonitril ansprach. Diese Formel ist der beste Ausdruck für die Thatsachen gewesen, bis 1883 fast gleichzeitig Ehrenberg und Carstanjen³⁾, sowie Steiner⁴⁾ die wichtige Beobachtung machten, dass bei der Spaltung des Knallquecksilbers durch Salzsäure der gesammte Stickstoff als Hydroxylamin austrete, was als einwandfreier Beweis gegen die Kekulé'sche und dieser nahestehende Formeln betrachtet werden

¹⁾ A. Wohl, Diese Berichte 31, 1799.

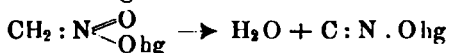
²⁾ Ann. d. Chem. 101, 200.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 232 u. 30, 38.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 1484 u. 2420.

musste. Steiner setzte an ihre Stelle die Formel des Dioximido-äthylens, $C(NO\dot{H}):C(NO\dot{H})$, die sich vor allen übrigen Auffassungen, welche dieser Reaction gleichfalls Rechnung trugen, Geltung zu verschaffen vermochte.

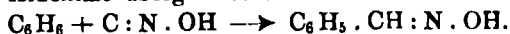
Die Bildung eines Körpers mit doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome bei der Oxydation einer gesättigten Verbindung, des Aethylalkohols, hatte aber etwas Auffälliges und gab mir im Verein mit der Thatsache, dass viele Zersetzungen der Knallsäure unter Bildung monocarbonidischer Spaltstücke verlaufen, Veranlassung, auf die Möglichkeit hinzuweisen, dass die Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim, $C:N.OH$, sei¹⁾. Diese Auffassung ist später von Nef²⁾ aufgenommen und eingehend begründet worden. Nef hat den bekannten Thatsachen einige neue hinzugefügt, die als werthvolle Argumente zu Gunsten dieser neuen Formel gelten mussten. Er hat gezeigt, dass Nitromethanquecksilber beim Stehen zum Theil in Knallquecksilber übergeht:



Er hat ferner sehr wahrscheinlich gemacht, dass das von mir aufgefundene, höchst zersetzliche und für ein Oximchlorhydrat gehaltene, erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate³⁾ Monochlorformaldoxim, $\begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix} > C:N.OH$ sei.

Die Knallsäure stellte sich also nun als Carbyloxim, $C:N.OH$, der Blausäure als Carbylamin $C:NH$, an die Seite und ein von Nef durchgeführter Vergleich der Eigenschaften der Salze beider Säuren hat sehr wesentlich zur Stütze der Carbyloximformel beigetragen.

Aber auch jetzt war das für eine sichere Constitutionserkenntniss vorhandene Bedürfniss nach einer Reaction, die uns erlaubt hätte, die Elemente der Knallsäure, ohne ihre Gruppierung anzutasten, in neue und doch zugleich beständige Verbindungen überzuführen, noch nicht befriedigt. Die Erfüllung dieses Wunsches ist mir durch die schon so vielerprobt und doch noch so räthselhafte condensirende Wirkung des Aluminiumchlorids ermöglicht worden. Es hat sich gezeigt, dass Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther durch gleichzeitige Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid in aromatische Aldoxime übergeführt werden können:



Aber während man bisher die grösste Reinheit des Aluminiumchlorids mit Recht als Vorbedingung für den erfolgreichen Verlauf der mit seiner Hülfe ausgeführten Reactionen betrachtete, hat sich bei der neuen Synthese das gerade Gegentheil herausgestellt.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3506.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 303.

³⁾ Diese Berichte 27, 2816.

Bringt man Benzol mit Knallquecksilber und frisch bereitetem Aluminiumchlorid zur Reaction, so entsteht zwar unter Anderem auch Benzaldoxim, aber in so geringer Menge, dass an eine Verwerthung der Reaction für synthetische Zwecke nicht gedacht werden könnte. Als an Stelle des selbst bereiteten Aluminiumchlorids ein käufliches benutzt wurde, ging die Aldoxim-Ausbeute plötzlich in die Höhe, sank aber in unerklärlicher Weise ebenso rasch wieder, als die Versuche mit einer neuen Sendung käuflichen Chlorids aus derselben Quelle fortgesetzt wurden. Nach langem Hin- und Hertasten glaubte ich die Beobachtung gemacht zu haben, dass die Ausbeuten an Benzaldoxim in einem merkwürdigen Zusammenhang mit der Witterung ständen, indem bei schönem trockenem Wetter schlechte, bei schlechtem feuchtem Wetter aber gute Ausbeuten erhalten werden konnten.

Um diese Einflüsse, die nur in der Feuchtigkeit der Luft ihre Ursache haben konnten, näher zu studiren, benutzte ich Mörserkappen aus Gummi, welche den Mörser luftdicht umschlossen und in der Mitte eine enge Kreisöffnung zur Einführung der Keule hatten¹⁾. Das Aluminiumchlorid konnte mit ihrer Hülfe bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit beliebig lange zerrieben werden. Es zeigte sich nun in der That, dass trocken gepulvertes Aluminiumchlorid minimale, an offener Luft gepulvertes dagegen gute Ausbeuten an Benzaldoxim lieferte, und es war leicht, das Mindestmaass an Zeit festzustellen, welches auch bei trockenem Wetter nöthig war, um dem Aluminiumchlorid während des Pulverisirens die für die Reaction nöthige Feuchtigkeit zukommen zu lassen. Das so ausgebildete, aber etwas unbequeme Verfahren wurde später dahin abgeändert, dass dem sublimirten Chlorid eine bestimmte Menge krystallisirten Chlorides, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, beigemengt und ihm auf diese Weise die nöthige Wassermenge zugeführt wurde.

Aber auch das so präparirte Gemisch lieferte noch nicht die früher mit einem käuflichen Producte erhaltenen Maximalausbeuten. Ist Aluminiumchlorid längere Zeit feuchter Luft zugänglich, so überzieht es sich mit einer Kruste, die wohl zum Theil aus Aluminiumhydrat besteht. Um zu prüfen, ob Letzteres, das dem käuflichen Chlorid stets anhaftet, für den Reactionsverlauf von Bedeutung sei, wurde das Gemisch von sublimirtem und krystallwasserhaltigem Chlorid mit reinem, durch Erhitzen auf 130° getrocknetem Aluminiumhydrat vermengt. Der Versuch hatte den gewünschten Erfolg, die Aldoximausbeute ging wiederum bedeutend in die Höhe. Durch systematische

¹⁾ Diese Mörserkappen aus Patentgummi, für die verschiedensten Zwecke mit ausgezeichnetem Erfolge verwerthbar, können in verschiedenen Grössen von der Sächs. Gummi- und Guttaperchawaaren-Fabrik H. Schwieder in Dresden bezogen werden.

Versuche über das beste Mischungsverhältniss der drei Aluminiumpräparate konnte die Aldoximausbeute selbst bei dem im Vergleich mit den Homologen und den Phenoläthern reactionsträgeren Benzol schliesslich auf etwa 65—70 pCt. der Theorie gebracht werden.

Was für eine Bedeutung dem zugeführten Wasser zukommt, konnte zwar noch nicht in der Ursache, aber in der Wirkung ausser Zweifel gestellt werden. Wird die Reaction ohne Wasser durchgeführt, dann tritt die Menge des Benzaldoxims sehr zurück und an seiner Stelle erhält man Benzonitril. Die Ursache der günstigen Wirkung des Aluminiumhydrats dürfte eine rein mechanische sein, indem es beim Zerreiben des Gemisches sich zwischen die kleinsten Theilchen einbettet, dadurch ein Klumpigwerden der Mischung verhindert und die für die Einwirkung zweier fester Körper, des Knallquecksilbers und Aluminiumchlorids, vortheilhafte, denkbar feinste Vertheilung ermöglicht. Es dürfte wenig bekannt sein, dass sich die Technik längst eines ähnlichen Kunstgriffes bedient, indem sie bei der Darstellung des Tertiärbutyltoluols für künstlichen Moschus, offenbar aus demselben Grunde, fein gepulverten, trocknen Quarzsand benutzt.

Das in der Reaction entstehende Benzaldoxim ist das β - oder Synbenzaldoxim vom Schmp. 128—130° und wird sofort in reiner Form in seidenglänzenden Kryställchen erhalten. Daneben entstehen wechselnde Mengen von Benzonitril, Benzaldehyd und Benzamid, deren Trennung und Reindarstellung keine Schwierigkeiten bereitet. Ihre genetischen Beziehungen zur Knallsäure bezw. zum Benzaldoxim sind noch nicht völlig aufgeklärt. Der Benzaldehyd tritt als Spaltproduct des Benzaldoxims auf. Das wäre auch die einfachste Annahme für die Entstehung des Benzonitrils. Diese Möglichkeit wird aber, wie noch auseinander zu setzen ist, durch besondere Versuche ausgeschlossen, aus denen hervorgeht, dass Benzonitril ein selbstständiges Einwirkungsproduct darstellt, wahrscheinlich entstanden durch die Zwischenbildung von Chlorcyan. Das Benzamid könnte sowohl als Product der Beckmann'schen Umlagerung des Synbenzaldoxims als auch der partiellen Verseifung des Benzonitrils entstanden sein. Eine entscheidende Antwort in dieser Frage kann heute noch nicht gegeben werden.

Die neue Reaction ist nicht allein durch die originelle Beschaffenheit der anzuwendenden Mischung höchst merkwürdig, sondern auch dadurch, dass es von grösster Bedeutung ist, in welcher Reihenfolge die wirksamen Reagentien zur Anwendung gelangen. Die Aldoximsynthese gelingt nur dann, wenn man in dem Benzolkohlenwasserstoff oder Phenoläther das Knallquecksilber suspendirt und dann die Mischung

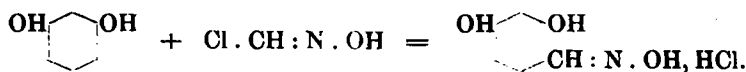
der drei Aluminiumpräparate einträgt. Verfährt man umgekehrt, suspendirt also Aluminiumchlorid — welches in diesem Falle rein sein darf — und trägt nun vorsichtig das Knallquecksilber ein, arbeitet also bei einem steten Ueberschusse von Chlorid, dann erhält man in vortrefflichen Ausbeuten aromatische Nitrile, während das Aldoxim fast ganz verschwindet.

Die nächstliegende Erklärung für diese Erscheinung, welche eine neue Synthese aromatischer Nitrile darstellt, läge darin, dass das zunächst gebildete Aldoxim unter der wasserentziehenden Wirkung des Aluminiumchlorids in Nitril verwandelt werde. Der directe Versuch hat aber gezeigt, dass dem nicht so ist. Vielmehr entsteht als Zwischenproduct hier aus dem Knallquecksilber zunächst Chlorcyan, das wahrscheinlich den Reaktionsvermittler spielt und im Sinne der Friedel-Crafts'schen Synthese zur Bildung des Nitriles führt:



Ueber diese eigenthümlichen Verhältnisse soll in einer besonderen Mittheilung ausführlich berichtet werden. Auch über den Verlauf der Aldoxim- und Nitril-Synthese bei Benzolhomologen und Phenoläthern werde ich in einem späteren Berichte Mittheilung machen. Nur soviel sei hier vorweg genommen, dass die Reaction dort unter gleichzeitiger Bildung der Ortho- und Para-Isomeren verläuft, von denen aber namentlich die Aldoxime durch eine elegante Methode von einander getrennt werden können.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, auch Phenole in den Kreis der Reaction zu ziehen. Hr. Bertsch, der diesen Theil der Untersuchung ausgeführt hat, ist beim Resorcin und allen übrigen untersuchten Benzolderivaten mit zwei metaständigen Hydroxylen, wie z. B. Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, zu auffallend günstigen Ergebnissen gelangt. Die Reaction verläuft hier unter Anwendung von Chlorwasserstoff und schon ohne Hülfe von Aluminiumchlorid, beruht also wahrscheinlich auf der Einwirkung von zunächst gebildetem Monochlorformaldoxim, z. B.:



Leitet man in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether, in der man Knallquecksilber suspendirt hat, unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich und an seiner Stelle scheidet sich das salzsaure Salz des Resorcylaldoxims in Krystallen aus. Die Ausbeuten sind gut und steigern sich beim Phloroglucin auf die theoretisch mögliche Menge. Auch hierüber soll später in einer besonderen Mittheilung eingehend berichtet werden.

Die Versuche über die mitgetheilten Reactionen sind, namentlich was die Abgrenzung des Reactionsbereiches und die Möglichkeit neuer Anwendungen betrifft, von ihrem Abschlusse noch weit entfernt. Nachdem aber das Knallquecksilber einmal als eine in der angeführten Richtung reactionsfähige Substanz erkannt worden ist, darf man wohl hoffen, für dasselbe ein noch grösseres Gebiet der synthetischen Verwendung erschliessen zu können. Da bei all diesen Reactionen das Fulminat nicht in trockenem Zustande zur Anwendung gelangt, sondern angefeuchtet mit der Substanz, in deren Schosse es später zur Reaction gebracht werden soll, ist eine Explosionsgefahr bei vorsichtigem Arbeiten völlig ausgeschlossen. Als wichtigstes Ergebniss der bisherigen Versuche darf man wohl betrachten, dass dieselben einen neuen und zugleich den einfachsten Beweis für die Carbyloximformel der Knallsäure erbracht haben.

Experimenteller Theil.

Einwirkung der Pulvermischung¹⁾ auf Benzol und Knallquecksilber.

Das Knallquecksilber wurde nach der sehr empfehlenswerthen Vorschrift von Lobry de Bruyn²⁾ gewonnen. Das Rohproduct stellt ein krystallinisches Pulver dar, durch kleine Mengen in feinsten Vertheilung eingebetteten Quecksilbers gelbgrau gefärbt, und kann durch Auflösen in concentrirtem Cyankalium (unter Kühlung) und Wiederausfällen durch verdünnte Salpetersäure in schneeweissem, feinpulvrigem Zustande leicht rein erhalten werden. Das so gereinigte Präparat steigert die Ausbeuten nicht, liefert aber etwas reinere Verbindungen, als das Rohproduct.

Es war zu erwarten, dass das Knallquecksilber wegen seiner Unlöslichkeit in organischen Flüssigkeiten um so leichter in Reaction treten werde, in je feinerer Vertheilung man es einführen würde. Herr Dr. Herzfeld in Durlach, Director der Knallquecksilber- und Zündhütchen-Fabrik der Deutschen Waffen- und Munitions-Fabriken brachte meinen Arbeiten das grosse Interesse entgegen, dass er sich entschloss, eine grössere Menge Knallquecksilber in trockenem Zustande in rotirenden Trommeln mit Kautschukugeln in den Zustand feinsten Vertheilung überzuführen, und mir in Folge des gesetzlichen Verbotes des Transportes von Knallquecksilber in unverarbeiteter Form sein Laboratorium für die betreffenden Versuche zur Verfügung stellte. Dieses staubfein gepulverte Präparat hat sich indessen dem

¹⁾ Unter »Pulvermischung« ist hier und im Folgenden die Mischung von sublimirtem und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und Aluminiumhydrat verstanden.

²⁾ Diese Berichte 19, 1370.

Rohproducte in keiner Weise überlegen gezeigt. Hrn. Director Hertzfeld spreche ich für sein freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Schwefelkohlenstoff und Ligroin, die gebräuchlichen Verdünnungsmittel bei Aluminiumchloridsynthesen, haben sich im vorliegenden Falle als unbrauchbar erwiesen. Da in beiden die entstehenden Aluminiumchloriddoppelverbindungen unlöslich sind, scheiden sie sich sofort als zähe, klebrige Massen aus, die das noch unzersetzte Knallquecksilber umhüllen und so der weiteren Einwirkung entziehen würden. Als Verdünnungsmittel müssen daher entweder die Benzolkohlenwasserstoffe selbst verwendet werden, oder, wo das wegen ihrer Kostbarkeit oder ihres Aggregatzustandes unzulässig ist, Nitrobenzol.

Das Knallquecksilber wird mit dem Kohlenwasserstoff, mit dem es in Reaction treten soll, oder mit Nitrobenzol angefeuchtet zur Anwendung gebracht. Das wasserfeuchte Fulminat wird zu dem Zwecke zuerst mit gewöhnlichem, dann mit absolutem Alkohol und hierauf zweimal mit dem Kohlenwasserstoff oder Nitrobenzol digerirt und nach jeder Digestion an der Pumpe abgesaugt. Es ist dann völlig wasser- und alkohol-frei und zur Verwendung geeignet.

Beim Benzol wird die Reaction folgendermaassen ausgeführt. 100 g benzolfeucht abgesaugtes Knallquecksilber (enthalten mindestens 90 g trockenes Salz) werden in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit 150 g Benzol übergossen. Auf den Kolben kommt ein doppelt durchbohrter Kork, in welchem ein in die Flüssigkeit reichendes Thermometer und ein kurzes Knierohr stecken, welches den sich entwickelnden kleinen Mengen Chlorwasserstoffs den Abzug gestattet. Ableitung durch den Abzug und Chlorkaliumverschluss sind überflüssig. Es werden nun 15 g, vorher 3 Stunden auf 130° ($\pm 10^{\circ}$) erhitztes, Aluminiumhydrat mit 15 g krytallisirtem Aluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (käuflich), und 120 g frisch bereitetes sublimirtes Aluminiumchlorid in einem Mörser unter Luftabschluss mit Hilfe der oben beschriebenen Gummikappe etwa 15 Minuten fein gerieben und die Mischung rasch in ein grosses, weites Reagenrohr übergeführt. Wird diese Mischung nicht sofort verarbeitet, dann hat man durch häufiges Lüften des Stopfens oder einen sehr festen Verschluss dafür zu sorgen, dass nicht infolge der Entbindung von Chlorwasserstoff und des Anwachsens des Druckes der Stopfen nebst einem Theile des Inhalts nach kurzer Zeit herausgeschleudert wird. Benzol und Knallquecksilber im Kolben werden nun in einem rechtzeitig angeheizten Wasserbade auf 45° erhitzt¹⁾

¹⁾ Der Explosionspunkt des trocknen Knallquecksilbers liegt ungefähr bei 180° . Mit Flüssigkeiten auf diese Temperatur erhitzt, zersetzt es sich dagegen ohne Explosion.

und nun ohne weitere Wärmezufuhr die obige Mischung im Verlaufe von etwa 40 Minuten portionenweise in Antheilen von etwa 5–10 g eingetragen. Nach jedem Zusatz steigt die Temperatur im Kolben ziemlich rasch, und es muss durch zeitweiliges Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt werden, dass die Temperatur nicht über 45° ansteige, aber auch nicht unter 40° sinke. Im ersten Falle werden die Ausbeuten beeinträchtigt, im letzteren tritt Reactionsverzögerung ein. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 43° und 45°. Von allergrösster Wichtigkeit ist aber, dass der Kolbeninhalt zur Erzielung eines gleichmässigen Reactionsverlaufes *ununterbrochen* und zwar namentlich *sofort* nach neuem Zusatz der Mischung kräftig umgeschüttelt werde. Das Benzol färbt sich jeweils nach dem Eintragen neuer Mischung braunroth, wird aber nach wenigen Minuten wieder entfärbt, das Knallquecksilber wird allmählich in ein gelbes Pulver verwandelt. Während der Reaction entweichen kleine Mengen von Chlorwasserstoff. Auch wenn die ganze Menge der Pulvermischung eingetragen ist, dauert die Wärmeentwicklung noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden an, wo sie völlig erlahmt und ein freiwilliges Sinken der Temperatur eintritt. Auch während dieser Zeit ist das Thermometer unausgesetzt zu beobachten, und durch zeitweiliges Umschütteln des Kolbens oder kurzes Eintauchen in kaltes Wasser Sorge zu tragen, dass die Temperatur sich innerhalb der oben angegebenen Grenzen halte, jedenfalls nicht über 47° hinauf und unter 42° hinuntergehe. Namentlich ein zu tiefes Sinkenlassen der Temperatur ist während dieser Reactionsphase zu vermeiden, da sie sonst 5–10 Minuten nach scheinbarem Stillstande oft unbeobachtet wieder plötzlich in die Höhe geht, und sich ausserdem das Reactionsende zu sehr verzögern würde. Der Kolbeninhalt hat nun eine grüne Farbe angenommen. Man lässt etwa 3 Stunden oder über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und trägt dann die ganze Masse, welche in der Regel aus einer Flüssigkeit und einem darin suspendirten Pulver besteht, bisweilen aber auch, wenn beim Umfüllen der Pulvermischung zu viel Feuchtigkeit angezogen oder wenn zu wenig sublimirtes Aluminiumchlorid verwendet worden war, aus einem mit Flüssigkeit überschichteten zähen bis harten Kuchen, in etwa 700 g zerstossenes Eis ein, das man mit 50 ccm concentrirter Salzsäure übergossen hat, wodurch die Umsetzung beschleunigt wird. Die Umsetzung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung mit dem Wasser erfolgt nur langsam, da sich leicht zähe Klumpen bilden, und wird zweckmässig in einem grossen Mörser durch Zerreiben befördert.

Man hat nun eine Flüssigkeit vor sich, welche aus einer unteren wässrigen Schicht, enthaltend Aluminiumhydrat und unzersetztes Knallquecksilber, und einer oberen öligen Schicht besteht. Eine Trennung

der flüssigen von den festen Antheilen durch Filtriren an der Saugpumpe empfiehlt sich nicht, da das Aluminiumhydrat die Filterporen rasch verstopft. Man äthert vielmehr die ganze Masse in mehreren Antheilen aus, unter Anwendung eines grossen Ueberschusses, etwa 3–4 Vol. Aether auf 1 Vol. wässrige Schicht, da sich sonst in Folge von Schlickerbildung die Schichtentrennung endlos lange verzögern würde. Zum Ausäthern eines folgenden Antheils wird natürlich der alte Aether von Neuem benutzt.

Nun wird auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler so lange destillirt, bis man am langsameren Flusse des Destillats erkennt, dass das Benzol anfängt überzugehen. Die rückständige braune Flüssigkeit enthält ziemlich viel Quecksilberchlorid, das ihr durch etwa dreimaliges Ausschütteln mit je dem doppelten bis dreifachen Volum gesättigter Kochsalzlösung entzogen wird, bis eben Schwefelammonium aus der wässrigen Schicht kein Schwefelquecksilber mehr fällt. Die weitere Verarbeitung der benzolischen Lösung, in der sich Benzaldoxim, Benzaldehyd, Benzonitril und Benzamid befinden, geschieht auf folgendem Wege: Das Benzaldoxim wird ihr durch concentrirtes wässriges Kali entzogen, der Benzaldehyd von den Uebrigen durch Bisulfidlösung abgeschieden, hierauf das Benzonitril abdestillirt und das im Rückstande bleibende Benzamid durch Krystallisation gereinigt.

Benzaldoxim.

Das Benzaldoxim wird der Benzollösung durch zweimaliges Ausschütteln mit etwa $\frac{1}{2}$ Vol. 25-proc. Kalilauge völlig entzogen. Will man es in seiner ursprünglichen Form als Synbenzaldoxim rein gewinnen, so muss es auf kaltem Wege isolirt werden, indem man sowohl die vorhergegangenen Operationen als auch die folgenden unter Eiskühlung durchführt. Die Kalilösung wird in diesem Falle bis zur völligen Klarheit durch nasse Faltenfilter gegossen oder mit kleinen Mengen Aether ausgezogen und das Aldoxim durch Einleiten von Kohlensäure in farblosen Krystallen ausgefällt. Häufig ist aber ein kleiner Theil durch die vorangegangenen Prozesse in Antibenzaldoxim verwandelt worden, sodass die Krystalle mit wenig Oel behaftet werden. Sie zeigen nach dem Umkrystallisiren bei raschem Erhitzen den Schmp. 128–130°.

Verzichtet man auf die Gewinnung des Aldoxims in der Syn- oder β -Modification, dann gelangt man rascher dadurch zum Ziele, dass man die Kalilösung durch Destillation im Dampfströme von kleinen Mengen darin aufgelösten Aldehydes und suspendirten Benzonitrils befreit, wobei man, falls die Lösung sehr dunkel sein sollte, etwas Thierkohle hinzufügen kann, und dann die event. filtrirte Lösung mit Kohlensäure sättigt. In diesem Falle wird das Benzaldoxim als hellgelbes Oel ausgeschieden, nur die ersten Antheile bestehen

auch hier mitunter aus Krystallen der schwächer sauren und deshalb zuerst ausfallenden Synverbindung. Das Oel wird in Aether aufgenommen und auf dem Wasserbade von diesem getrennt. Die Ausbeute beträgt rund 40 g, d. i. auf die in Reaction getretenen, etwa 80 g Knallquecksilber berechnet 68 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Im Vacuum siedet es unzersetzt bei 119—120° (Bar. 13 mm Temp. des Bades 132°).

C_7H_7NO . Ber. N 11.57. Gef. N 11.30.

Im Kolben bleibt ein Rückstand von wenigen Grammen, der beim Erkalten zu einem öldurchtränkten Krystallbrei von Benzamid erstarrt.

Benzaldehyd, Benzouitril, Benzamid.

Die von der alkalischen Benzaldoximlösung getrennte und auf dem Wasserbade von Benzol befreite Oelschicht wird mit 40-proc. Bisulfitlauge durchgeschüttelt, die ausgeschiedene krystallinische Doppelverbindung durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und aus dieser der Benzaldehyd durch Uebersättigen mit Soda und Destillation im Dampfstrom gewonnen. Ausbeute 1.2 g. Sein Siedepunkt wurde an einer aus verschiedenen Versuchen gesammelten grösseren Menge zu 178—179° bestimmt und eine Probe davon in Benzoëssäure übergeführt.

Das Benzonitril kann von dem Benzamid durch Destillation entweder für sich oder im Dampfstrom getrennt werden. Man erhält es als farbloses Oel vom Sdp. 190°. Ausbeute 8.5 g.

C_7H_5N . Ber. N 13.59. Gef. N 13.33.

Die Menge des im Rückstande befindlichen Benzamids ist sehr gering. Wird das krystallwasserhaltige Aluminiumchlorid in der Hauptreaction stark vermehrt, so entsteht das Benzamid bisweilen in solcher Menge, dass es sich beim Concentriren der ursprünglichen Aetherlösung krystallinisch ausscheidet und grammweise isolirt werden kann. Es ist durch seine Löslichkeit in heissem Wasser leicht zu reinigen. Schmp. 128°. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entwickelt es Ammoniak, während die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Kaliumbenzoat zu einem dicken Brei geseht.

C_7H_7NO . Ber. N 11.57. Gef. N 11.68.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.