

mit Benzaldehyd erhalten, also durch eine Operation, welche H. und D. nicht ausgeführt haben.

Zur Controlle der früheren Arbeiten von W. und T. und zugleich zur Vorbereitung auf solche feineren Darstellungen von selteneren Zuckerarten, habe ich Herrn K. Oshima ersucht, die Fucose-Darstellung aus Tragant nach unseren Vorschriften zu wiederholen, und er hat hierbei völligen Erfolg gehabt, indem er Fucose-Hydrazon und Fucose mit allen ihren Eigenschaften und so auch der richtigen Drehung erhalten hat.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

**217. Roland Scholl und Ernst Bertsch:
Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. Eine Synthese
von Phenolaldoximen¹⁾.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Umlängst hat R. Scholl²⁾ eine Methode zur Synthese aromatischer Aldoxime mitgetheilt, die darauf beruht, dass bei der Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe sich die Knallsäure als Oxim des Kohlenoxyds zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff des Benzolkerns einschiebt.



Wir haben daraufhin Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob auch Phenole dieser Reaction zugänglich seien. Da die Benutzung von Aluminiumchlorid als Condensationsmittel bei Phenolen nur unter Bedingungen zum Ziele führt³⁾, die für uns nicht verwendbar waren, die Einwirkung von Knallquecksilber allein auf Phenole zu Urethanen führt⁴⁾:



indem sich die Knallsäure bei der hohen Reactionstemperatur zunächst in Isocyansäure umlagert, und da Lösungen von Alkalifulminaten auf Phenole selbst beim Erhitzen nicht zu reagiren scheinen, haben wir zur Verwirklichung der genannten Synthese folgenden Weg einge-

¹⁾ Das Verfahren wurde von J. H. Ziegler übernommen. D.-R.-P. 114195.

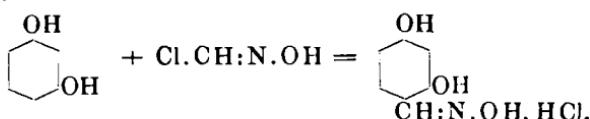
²⁾ Diese Berichte 32, 3492 [1899].

³⁾ Gattermann und Berchelmann, diese Berichte 31, 1765 [1898].

⁴⁾ R. Scholl und F. Kacer, diese Berichte 33, 51 [1900].

schlagen, der allerdings nur bei mehrwerthigen Phenolen mit metaständigen Hydroxylen gangbar befunden wurde.

Wenn man Knallquecksilber bei niederer Temperatur mit concentrirter Salzsäure oder ätherischem Chlorwasserstoff behandelt, entsteht eine ätherlösliche, höchst zersetzbare Verbindung, das Monochlorformaldoxim, $\text{CHCl:N.OH}^1)$. Auf einwertige Phenole wirkt diese Substanz nicht ein, von den mehrwerthigen dagegen werden alle jene, welche metaständige Hydroxyle und dazu eine freie *p*-Stelle haben, schon bei 0° und darunter in der Weise angegriffen, dass unter Austritt von Chlorwasserstoff Aldoxime in Form ihrer Chlorhydrate entstehen:



Die Reaction ist praktisch verwertbar, denn sie nimmt einen höchst einfachen Verlauf. Suspendirt man Knallquecksilber in einer Lösung des betr. mehrwerthigen Phenols in absolutem Aether und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich, und an seiner Stelle scheidet sich das salzaure Salz des Aldoxims in Krystallen aus. Die Ausbeuten sind schon beim Resorcin gut und erreichen beim Phloroglucin die theoretische Höhe. Aus den Aldoximen können die Aldehyde durch Einwirkung von heißer, mäßig verdünnter Schwefelsäure leicht rein gewonnen werden.

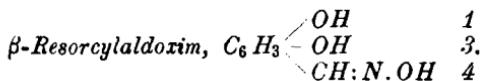
Die neue Synthese ist ein Analogon der von Gattermann und Köbner²⁾ aufgefundenen Synthese von Phenolaldimininen aus mehrwerthigen Phenolen mit metaständigen Hydroxylen, Blausäure und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung.

Versuche, die Aldoximsynthese auch auf aromatische Amine auszudehnen, sind erfolglos geblieben. Weder aus Anilin noch aus Dimethylanilin konnten trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die entsprechenden Aldoxime erhalten werden. Die Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin hat zu einem anderen merkwürdigen Ergebnisse geführt. Das Knallquecksilber wirkt, wie wir demnächst ausführlich mittheilen werden, lediglich als Oxydationsmittel, vielleicht unter vorheriger Umlagerung in Quecksilbercyanat, und verwandelt das Dimethylanilin in Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan. Daneben bildet sich eine gelbe Base $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ von noch nicht aufgeklärter Constitution.

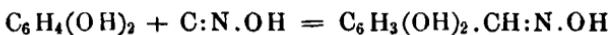
¹⁾ R. Scholl, diese Berichte 27, 2816 [1894]; Nef, Ann. d. Chem. 280, 303 [1894].

²⁾ Diese Berichte 32, 278 [1899].

Experimentelles.



Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass es sich empfiehlt, etwas mehr als die für die Umsetzung



berechnete Menge Knallquecksilber, $(C:N.O)_2Hg$, nämlich etwa $\frac{3}{4}$ Mol. auf 1 Mol. Resorcin zu verwenden. Für die Reinheit des entstehenden Oxims und zur Beschränkung der gleichzeitigen Bildung von Farbstoffen ist es ferner von Vortheil, die Reaction in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz vor sich gehen und zu ihrer Vollendung das Gefäss noch über Nacht im Eisschrank stehen zu lassen. Man verfährt folgendermaassen:

Eine Lösung von 10 g Resorcin in 80 ccm absolutem Aether, in der 21 g ätherfeuchtes Knallquecksilber suspendirt worden sind, wird unter beständigem Schütteln in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Knallquecksilber wird ziemlich rasch zersetzt, und an seine Stelle tritt ein Kry stallbrei von Resorcyaldoximchlorhydrat, vermengt mit nur wenig Quecksilberchlorid, dessen grösster Theil in die ätherische Lösung geht. Das Gefäss wird in der Kältemischung über Nacht in den Eisschrank gestellt. Man könnte nun die ätherische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzauren Resorcyaldoxim abfiltriren, um dieses für sich zu verarbeiten; zweckmässiger verfährt man jedoch so, dass man die rothbraune Aetherlösung sammt dem Niederschlage auf 300 ccm Eiswasser giesst, das freie Oxim herausäthert, den Aether auf etwa 50 ccm concentrirt, mit geschmolzenem Glaubersalz trocknet, und das Oxim als salzaures Salz nunmehr in reinerer Form wieder ausfällt. Durch Auflösen des Letzteren in Wasser und Ausäthern dieser Lösung wird das reine, nur noch schwach gefärbte Aldoxim in einer Ausbeute von 6.2 g gewonnen. Aus heissem Wasser erhält man es mit Hülfe von Thierkohle in farblosen Nadeln, die bei 197° unter Bildung eines rothen Farbstoffes schmelzen, während der Schmelzpunkt des bekannten β -Resorcyaldoxims von Marcus¹⁾ zu 191° angegeben worden ist.

0.274 g Sbst.: 22.2 ccm N (20° , 750 mm).

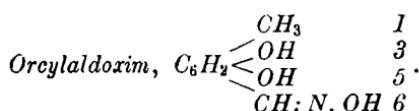
$C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.14. Gef. N 9.14.

Um die Constitution sicher zu stellen, haben wir unser Aldoxim in den zugehörigen Aldehyd verwandelt. Da wir die hier in Betracht kommenden Methoden, Erhitzen des Oxims mit Eisenchlorid²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 3651 [1891].

²⁾ Gabriel, diese Berichte 15, 2004 [1882].

oder Kaliumbichromat²⁾ und verdünnter Schwefelsäure, oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure allein gleich brauchbar befanden, haben wir der letzten als der einfachsten den Vorzug gegeben. 1 g Aldoxim wurde mit 100 ccm Wasser und 60 ccm concentrirter Schwefelsäure 5 Min. bis nahe zum Sieden erhitzt und die Lösung ausgeäthert. Die Ausbeute an dem ein wenig gelblich gefärbten, aber so gut wie reinen Aldehyd betrug 0.8 g. Aus heissem Wasser, dem ein wenig Thierkohle zugesetzt wurde, krystallisierte er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt des β -Resorcylaldehyds, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CHO(1.3.4)$.



Angewandt wurden 10 g Orcin, 20 g ätherfeuchtes Knallquecksilber (entsprechend etwa 18 g trocknem Salze), 90 ccm absoluten Aethers. Beim Einleiten des Chlorwasserstoffs färbt sich die Aetherlösung zuerst kirschroth, dann rothbraun; es bildet sich mehr Farbstoff als beim Resorcin, aber er ist unlöslich in angesäuertem Wasser und wird beim Eingießen des Reactionsproduktes in Eiswasser abgeschieden, während das Oxim in Lösung bleibt. Die Ausbeute an Aldoxim beträgt 7.7 g. Aus heissem Wasser mit wenig Thierkohle krystallisiert es in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 200°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroin.

0.1785 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 751 mm).

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.45.

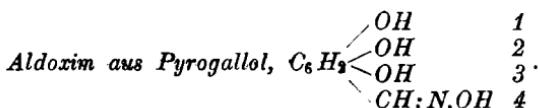
Der erwähnte Farbstoff wurde mit Wasser ausgekocht und durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Essigsäure gereinigt. Er krystallisiert aus Eisessig in dunkelbraunen Nadeln von metallischem Glanze und löst sich in verdünntem Natron mit starker Fluorescenz. Er ist wahrscheinlich identisch mit dem von Schwarz¹⁾ aus Orcin mit Chloroform und Natronlauge dargestellten Orcinaurin.

Auch dieses Aldoxim haben wir zur Feststellung seiner Constitution in den zugehörigen Aldehyd verwandelt. Aus 1 g erhielten wir 0.7 g Aldehyd, den wir zuerst aus Benzol, dann aus heissem Wasser mit wenig Thierkohle umkrystallisierten. Seinen Schmelzpunkt

²⁾ Gabriel und R. Meyer, diese Berichte 14, 829 [1881]; Gabriel, diese Berichte 15, 838 [1882].

¹⁾ Diese Berichte 13, 546 [1880].

fanden wir bei 181—182°, ein wenig höher als er zuletzt von Gattermann¹⁾ für Orcylaldehyd, $C_6H_2\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ CHO \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$, angegeben worden ist.



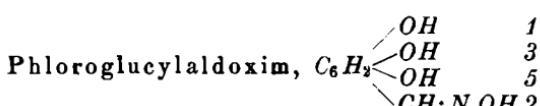
Angewandt 10 g Pyrogallol, 19 g ätherfeuchtes Knallquecksilber, 90 ccm absoluten Aethers. Die Ausbeute ist geringer als beim Resorcin und Orcin und beträgt nur 2.2 g. Aus heissem Wasser, dem man etwas Thierkohle zugefügt hat, krystallisiert das Oxim in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich bei 194° bräunen und bei 204° zersetzen. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sind aber so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

0.1515 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 756 mm).

$C_7H_7O_4N$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.30.

Zur Umwandlung in den Pyrogallolcarbonaldehyd haben wir zur besseren Vermeidung der Bildung von Nebenproducten in verdünnterer Lösung gearbeitet, als bei den vorhergehenden Beispielen und 0.15 g Aldoxim mit 300 ccm Wasser und 60 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Durch Ausäthern gewannen wir 0.2 g Pyrogallolcarbonaldehyd und brachten ihn durch Umkristallisiren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 161—162°, der etwas höher liegt, als

er von Gattermann²⁾ für den Aldehyd $C_6H_2\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OH \\ \diagup \\ CHO \end{array}$ angegeben worden ist.



Das Phloroglucin haben wir, da mit dem käuflichen Producte schlechte Resultate erzielt wurden, nach der guten Vorschrift von Flesch³⁾ aus *symm.* Trinitrobenzol über das *symm.* Triamidobenzol selbst bereitet und für die Reaction bei 100° entwässert.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1768 [1898]; 32, 280 [1899].

²⁾ Diese Berichte 31, 1769 [1898].

³⁾ Wiener Monatshefte 18, 758.

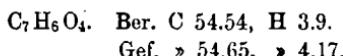
Angewandt wurden 10 g Phloroglucin, 19 g trocknes Knallquecksilber, 90 ccm absoluten Aethers. Das über Nacht im Eisschrank aufbewahrte Reactionsproduct wurde etwas abweichend von den früheren Versuchen in der Weise verarbeitet, dass wir den Niederschlag des rohen Chlorhydrates auf dem Filter sammelten, mit trockenem Aether waschen, dann in Wasser auflösten, den ätherischen Auszug dieser wässrigen Lösung bis auf etwa 40 ccm concentrirten und zur Entfernung des mitgelösten Quecksilberchlorids wiederholt mit je $\frac{1}{3}$ Volumen gesättigter Kochsalzlösung ausschüttelten, bis Schwefelammonium in letzterer kein Quecksilber mehr anzeigen. Der Aether gab beim Verdampfen einen Rückstand von 12 g Oxim, eine fast quantitative Ausbeute. Aus wenig heissem, frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser, dem etwas Thierkohle zugesetzt war, umkrystallisiert, bildet es fast farblose, beim Aufbewahren gelb werdende Krystalle, die sich bei 130° röthlich, bei stärkerem Erhitzen dunkler färben und bei 195° zersetzen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

1.2875 g lufttrockne Sbst.: 0.1225 g H_2O (1100). — 0.1682 g wasserfreie Sbst.: 12 ccm N (18° , 757 mm)



Zur Umwandlung in den Phloroglucinaldehyd wurde 1 g Aldoxim in die zum Sieden erhitzte Lösung von 60 ccm Wasser eingetragen, die Lösung nach 1 Minute rasch abgekühlt und mit Aether ausgezogen. Bei längerem Erhitzen tritt leicht Farbstoffbildung ein. Ausbeute an Phloroglucinaldehyd 0.9 g. Aus $70-80^{\circ}$ warmem Wasser krystallisiert der Aldehyd nach dem Behandeln der Lösung mit wenig Thierkohle in farblosen glänzenden Nadeln, ist löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in kaltem Wasser, so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Er zeigt, wie Gattermann¹⁾ angegeben hat, keinen erkennbaren Schmelzpunkt, färbt sich bei 150° rothbraun, bei stärkerem Erhitzen dunkler und zersetzt sich bei etwa 210° .

0.125 g bei $80-90^{\circ}$ im Vacuum entwässerte Sbst.: 0.2505 g CO_2 , 0.0470 g H_2O .



¹⁾ Diese Berichte 32, 281 [1899].