

Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Äther und reinigten es durch Destillation unter vermindertem Druck. Es erstarrte danach schnell zu einer weißen, oberhalb 40° schmelzenden Krystallmasse.

0.2760 g Sbst.: 0.8740 g CO₂, 0.1572 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.44, H 6.35.

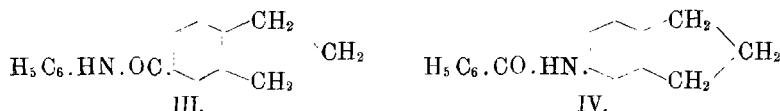
Gef. » 86.41, » 6.36.

Das Oxim daraus verflüssigte sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 153—154°.

0.1837 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₆H₁₅ON. Ber. N 5.91. Gef. N 5.84.

Es ergab bei der Beckmannschen Umlagerung ein Isomeres (aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 126°), das beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Anilin und Hydrinden- β -carbonsäure vom Schmp. 183° zerfiel. Es war also das Anilid dieser Säure (III.) und



nicht *N*-Benzoyl- β -amino-hydrinden (IV.), was von vornherein nicht ausgeschlossen war. Wir haben letzteres übrigens zu direktem Vergleich aus reinem β -Amino-hydrinden dargestellt. Es krystallisiert in langen weißen Nadeln und schmilzt bei 137°.

0.1945 g Sbst.: 0.5771 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 81.01, H 6.71.

Gef. » 80.92, » 6.63.

10. K. Ziegler: Über die Darstellung wasserfreier Blausäure.

(Eingegangen am 26. Oktober 1920.)

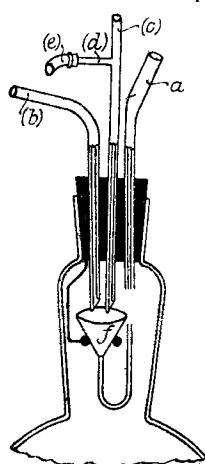
Während der letzten Semester wurden im hiesigen Institut für die Gattermannsche Synthese aromatischer Oxy-aldehyde größere Mengen wasserfreier Blausäure gebraucht, die anfangs nach dem von Gattermann¹⁾ angegebenen, sehr bequemen und sicheren Verfahren aus Ferrocyanikalium und verd. Schwefelsäure dargestellt wurde. Da aber aus diesem Salz bestenfalls nur $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes reiner Blausäure gewonnen werden kann, stellt sich bei der jetzigen Chemikalien-Teuerung der Preis der Säure so hoch, daß es wünschenswert erschien, ein billigeres Verfahren auszuarbeiten. Das gelang nur durch Verwendung von Cyannatrium, jedoch mußte hierfür die Gattermannsche Apparatur und Arbeitsweise etwas abgeändert werden.

¹⁾ A. 357, 318 [1907].

Bei der Verwendung von Ferrocyanalkalium kann man gleich zu Anfang des Versuchs die gesamte, zur Umsetzung nötige Säuremenge mit dem Salze mischen, da die Entwicklung des Blausäure-Gases erst allmählich beim Erwärmen in Gang kommt. Mit der Verwendung von Cyannatrium muß man diese Bequemlichkeit preisgeben, da hier die Umsetzung viel zu schnell und zu lebhaft erfolgt. Um eine gleichmäßige Entwicklung der Blausäure zu erzielen, ließ ich anfangs zu einer Aufschlämmung des grob gepulverten Natriumcyanids in seiner konz. Lösung die Schwefelsäure allmählich durch einen Tropftrichter zutropfen, ohne jedoch den gewünschten Zweck völlig zu erreichen, denn oft blieb trotz schnelleren Zutropfens der Säure die Umsetzung ganz aus, um dann plötzlich mit großer Heftigkeit unter starkem Aufschäumen des Kolbeninhalts einzusetzen, so daß ein großer Teil des entwickelten Blausäure-Gases nicht kondensiert wurde und durch die Apparatur entwich. Dieser Übelstand ließ sich zwar durch andauerndes Schütteln des Entwicklungskolbens beseitigen, doch war dies natürlich sehr lästig und gefährdete die Apparatur.

Schließlich hat sich folgende Arbeitsweise, bei der Cyannatrium und Schwefelsäure jeweils nur in kleinen, etwa äquimolaren Mengen zusammenkommen, bewährt.

Ein zunächst leerer, 5 l fassender Glashalon, der in einem Sandbad fest eingeklammert steht, ist mittels eines gut schließenden, dreifach durchbohrten Gummistopfens verschlossen. Durch die erste Bohrung führt der



Gattermannsche Luftkühler (a), der weiter mit der von Gattermann angegebenen Apparatur in Verbindung steht. Durch die zweite Bohrung führt ein Tropftrichter (b), durch die dritte das Quecksilber-Sicherheitsrohr (c), das unten durch ein seitlich angeschmolzenes Röhrchen (d) und einen guten, starkwandigen Gummischlauch (e) mit einem zweiten Tropftrichter in Verbindung steht. Die unteren Enden des Tropftrichters und des Sicherheitsrohres liegen dicht beieinander. Unmittelbar unter ihnen ist ein kleines Trichterchen (f) von 3–4 cm oberer Weite mittels eines starken Drahtes an dem Gummistopfen befestigt. Das etwas verlängerte Abflußrohr des Trichterchens ist U-förmig nach oben gebogen, so daß die Mündung etwa 0.5–1 cm unter dem oberen Trichterrand zu liegen kommt. Von den beiden Tropftrichtern wird der eine mit konzentriertester Cyannatrium-Lösung, der andere mit der äquimolaren Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure (1:1) gefüllt.

¹⁾ Für die Anregung zu diesem Kunstgriff, dessen Zweck ich anfangs auf andere Weise zu erreichen gedachte, sage ich Hrn. cand. chem. K. Saurwein meinen besten Dank.

Nachdem die Apparatur unter Beobachtung der von Gattermann gegebenen Sicherheitsvorschriften zusammengestellt ist, bringt man die Blausäure-Entwicklung durch Zusammenfließenlassen des Cyanids und der Säure in Gang. Die Reaktion findet schon fast vollständig in dem Trichterchen statt. Da die verbrauchte Bisulfit-Lauge sofort abfließt, kommen stets frische Mengen Schwefelsäure und Cyanid zur Umsetzung. Durch Regelung der Tropfgeschwindigkeit kann man die Stärke des Blausäure-Stromes auf jedes gewünschte Maß einstellen. Außer dem zeitweiligen Nachfüllen von Cyanidlösung und Schwefelsäure bedarf der Apparat keinerlei Wartung.

Ist schließlich alles in den Glaskolben eingeflossen, so treibt man die letzten Anteile der Blausäure durch Anwärmen des Kolbeninhalts bis zum Sieden in die Vorlage über.

Auf die angegebene Weise kann man bequem bis zu 1 kg Natriumcyanid auf einmal verarbeiten. Die hieraus erhaltene Blausäure wiegt 500 g, das sind 90 % der Theorie. Sie kostet so nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der nach dem alten Verfahren aus Ferrocyanikalium bereiteten Säure.

Bei der Darstellung solcher Mengen schaltet man zweckmäßig vor die Gattermannschen Trockenröhren eine leere, gleichfalls in angewärmten Wasser stehende Waschflasche, die schon die Hauptmenge der Feuchtigkeit aufnimmt. Auch kann man den oberen Teil der Waschflasche noch mit Chlorcalcium anfüllen, das dann durch einen in der Mitte der Flasche angebrachten Glaswollenbausch gehalten wird.

Will man die Blausäure einige Zeit aufheben, so schmilzt man sie am besten zusammen mit etwas gekörntem Chlorcalcium ein. So bleibt sie stets monatelang wasserhell und klar, während Säure ohne diesen Zusatz oft nach kurzer Zeit sich gelb färbt oder gar schließlich unter starker Bildung von Azulmsäure sich völlig verändert.

Zum Schluß möchte ich noch eine Beobachtung erwähnen, die ich bei der Verwendung der so dargestellten Blausäure zur Synthese des 2,6-Dimethyl-4-oxy-benzaldehyds gemacht habe: Bei der Verwendung der nach der alten Vorschrift dargestellten Blausäure konnte der Endpunkt der Umsetzung stets daran erkannt werden, daß das Reaktionsgemisch dicker und schließlich fast fest wurde. Nahm man dagegen Blausäure aus Cyannatrium, so blieb die Masse bis zuletzt flüssig, teilte sich jedoch nach 4—5-stündigem Einleiten von Salzsäure-Gas in zwei Schichten, eine untere, dickflüssige, dunkle und eine obere, dünnflüssige, helle, im wesentlichen aus Benzol bestehende Schicht. Diese Erscheinung zeigte den Endpunkt der Reaktion an; denn wenn man jetzt den Versuch abbrach und aufarbeitete, erhielt man stets die von Gattermann angegebene Ausbeute an Oxyaldehyd.