

## Hydrierung von Benzoylchlorid, Lösungsmittel Xylol.

Nr	besondere Umstände Druck, Zusätze	angewandte Menge			Dauer Std.	Prozentuale Ergebnisse an					
		Benzoylchlorid	Xylol	Katalysator		Benzoesäure	Benzaldehyd	Benzylalkohol	Ester	Kohlenwasserstoff	Benzyläther
1	—	10	40	3	7	16	—	—	15	45	—
2	Druck 560 mm	10	40	3	7 1/2	14	10	—	19	40	—
3	» 460 »	10	40	3	7 1/2	13	11	—	25	31	—
4	» 360 »	10	40	3	7 1/2	7	9	—	37	22	—
5	1 mg Chinolin	5	20	1.5	5	—	12	40	—	—	12
6	2 » »	5	20	1.5	5	—	30	24	—	—	12
7	5 » »	5	20	1.5	5 1/2	—	42	8	—	—	20
8	10 » »	5	20	1.5	6 1/2	—	42	16	—	—	10
9	2 » »	5	20	1.5	6 1/2	—	55	7	—	—	6
10	20 » Xanthon	5	20	1.5	5	20	—	—	24	30	—
11	60 » »	5	20	1.5	7	25	—	—	13	30	—

## Lösungsmittel Toluol.

1	—	5	20	1.5	5	6	—	—	45	18	—
2	Druck 660 mm	5	20	1.5	7	11	—	—	51	10	—
3	20 mg Xanthon	5	20	1.5	5 1/2	6	—	—	53	14	—
4	50 » »	5	20	1.5	6 1/2	5	4	—	60	10	—
5	100 » »	5	20	1.5	6 1/2	5	8	—	53	10	—
6	1 » Chinolin	5	20	1.5	5	—	60	11	—	—	10
7	0.5 » »	5	20	1.5	7	—	20	12	35	7	—
8	0.4 » »	5	20	1.5	6 1/2	—	27	—	40	10	—
9	0.3 » »	5	20	1.5	8	3	3	20	35	5	—
10	0.2 » »	5	20	1.5	6 1/2	3	4	5	43	10	—

Weitere Mitteilungen folgen.

## 80. Karl Kindler: Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Acetylen auf Goldchlorid bzw. Goldbromid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 15. Januar 1921.)

Bekanntlich kann Gold aus den wäßrigen Lösungen der Aurihalogenide durch Einwirkung von Acetylen abgeschieden werden. Über das Schicksal, dem hierbei das Acetylen anheimfällt, herrscht in der chemischen Literatur Unklarheit. Während F. W. Martino und F. Stubbs<sup>1)</sup> vermuten, daß Acetylen dem Goldhalogenid gleichsam sein Halogen entziehe und mit ihm Dichloräthylen bzw. Tetra-

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 121800 (19. 6. 1901); C. 1901, II 154.

brom-äthan bilde, soll nach Erdmanns und Köthners Angabe<sup>1)</sup>, die, weil unsicher, von ihnen selbst mit einem Fragezeichen versehen ist, die Abscheidung von Gold unter Bildung von Paraldehyd erfolgen.

Aber, wie ich gefunden habe, trifft weder das eine noch das andere zu: Bei der Einwirkung von Acetylen auf wäßrige Lösungen der Aurihalogenide wird das Gold quantitativ abgeschieden, wenn der Goldgehalt 1.5 % nicht bedeutend überschreitet. An organischen Produkten entsteht bei dieser Reaktion neben geringen Mengen Kohlensäure nur Glyoxal. Seine Darstellung aus dem Acetylen stellt einen Weg zur Carbid-Verwertung dar, der besonders deswegen gangbar erscheint, weil man zu einer von organischen Nebenprodukten freien Lösung des synthetisch wichtigen Dialdehyds gelangt. Das in fein verteiltem Zustande abgeschiedene Gold kann durch Chlor bzw. Brom wieder leicht in die Aurihalogenide übergeführt werden.

### Versuche.

#### Einwirkung von Acetylen auf wäßrige Lösungen von Goldchlorid bzw. Goldbromid.

Um auf alle Produkte, deren Entstehung aus Acetylen durch Wasseraufnahme bzw. Oxydation möglich ist, prüfen zu können, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: Acetylen, das nach den Angaben Ch. Göttigs<sup>2)</sup> gereinigt und schließlich noch zur Entfernung des in der Reinigungsmasse eventuell entstandenen Acetaldehyds nacheinander mit einer 30-proz. Lösung von Natriumbisulfid und einer solchen von Natriumhydroxyd gewaschen war, wurde bei 70–80° auf eine Lösung von 2.6 g Goldhalogenid in 100 ccm Wasser zur Einwirkung gebracht. Die Goldlösung befand sich in einem Rundkölbchen mit absteigendem Kühlrohr, an das sich ein mit Kältemischung beschicktes Kondensationsgefäß für eventuell gebildeten Acetaldehyd anschloß. Den Abschluß der Apparatur bildete eine Waschflasche mit 30 ccm Natronlauge, die gegen die Kohlensäure der Luft durch ein Natronkalkrohr geschützt wurde.

Bei mäßig starkem Acetylen-Strom ist nach 2-stündiger Einwirkungsdauer fast stets alles Gold ausgefällt, besonders wenn man gegen Ende der Reaktion kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Um alle Kohlensäure durch die vorgelegte *n*.-Natronlauge zur Absorption zu bringen, setzte man das Durchleiten von Acetylen noch ca. 15 Min. fort. Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure, welche qualitativ bereits bei einem orientierenden Vorversuch durch Trübung von Barytwasser nachgewiesen war, geschah in der üblichen

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 18, 53 [1898].

<sup>2)</sup> B. 32, 1877 [1899].

Weise durch Zurücktitrieren der freien Base nach Zusatz von Bariumchlorid. Die Ausbeute an Kohlensäure betrug ca. 12 % der Theorie.

Acetaldehyd war in dem Kondensationsgefäß nicht nachweisbar.

Zur Isolierung des Glyoxals wurde das Filtrat vom ausgeschiedenen Gold mit einer schwach essigsauren Lösung frisch destillierten Phenyl-hydrazins versetzt. Man erhält so das bekannte Osazon des Glyoxals, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist (Schmp. 169—170°, korrr.). Mit den Angaben der Literatur übereinstimmend, ist es in Wasser und verd. Essigsäure schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0.1113 g Sbst.: 0.2883 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1863 g Sbst.: 38.45 ccm N (22°, 749 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub> (238). Ber. C 70.60, H 5.90, N 23.50.

Gef. » 70.65 » 6.05, » 23.59.

Die Ausbeute an Glyoxal betrug ca. 86 % der Theorie.

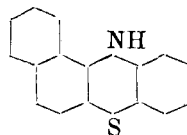
Bei der Ausführung der Versuche hat mich Hr. cand. chem. Adolf Johanness in dankenswerter Weise unterstützt.

## 81. F. Kehrman und Takis Ch. Christopoulos: Über Azthioniumsalze der Naphthalin-Reihe.

(Eingegangen am 14. Januar 1921.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgeteilt ist, verwandeln sich die Thio-Derivate des Phenyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -naphthylamins, sowie des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphthylamins unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln in Gegenwart starker Säuren in die entsprechenden Azthioniumsalze. Da nun die bisher erhaltenen Resultate noch etwas lückenhaft sind, so haben wir das Studium dieser Klasse von Körpern fortgesetzt und wollen die neuerdings gesammelten Erfahrungen nachstehend mitteilen.

Thio-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin,



Wir haben das Verfahren von Kym<sup>2)</sup>, welcher 15 g Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin mit 4 g Schwefel während 6—7 Stdn. bis auf 240° erhitzt, dadurch ergiebiger gestalten können, daß wir nur auf höchstens 210° erhitzen. Die Schwefelwasserstoff-Entwicklung ist alsdann nach 8 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung der Schmelze mit Hilfe des Pikrats in der früher beschriebenen Art<sup>3)</sup> ergab so bis zu 40% der theoretischen

<sup>1)</sup> A. 322, 44 [1902].

<sup>2)</sup> B. 23, 2464 [1890].

<sup>3)</sup> l. c.