

339. R. Heim: II. Ueber die Umwandlung der Phenole in Nitrile und Säuren.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Gewinnung von Nitrilen und Carbonsäuren aus den Phenolen scheinen bis jetzt nur wenige Erfahrungen vorzuliegen. Bloss Scrugham¹⁾ machte 1854 eine kurze Mittheilung.

Er giebt an, dass das Triphenylphosphat beim Erhitzen mit Cyankalium Benzonitril liefere, welches beim Kochen mit Lauge Ammoniak entwickelt habe, aber von Benzoësäure ist nicht die Rede.

Auf Wunsch des Herrn Prof. Merz unternahm ich eine Reihe von Versuchen, um Phenole, unter intermediärer Bereitung ihrer neutralen Phosphorsäureester, in die entsprechenden Nitrile, dann Carbonsäuren überzuführen.

Benzonitril aus Triphenylphosphat.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Benzonitril aus Triphenylphosphat bediente ich mich des rothen Blutlaugensalzes. Dasselbe ist von vornherein wasserfrei, leicht rein zu erhalten und überhaupt handlicher als das Cyankalium.

Zunächst habe ich eine Mischung aus gleichen Theilen des Phosphorsäureesters und rothem Blutlaugensalz in ein hinten abgeschmolzenes, am vorderen Ende schwach knieförmig gebogenes Glasrohr gebracht, eine Schicht Blutlaugensalz vorgelegt und zuerst diese, dann, langsam nach hinten fortschreitend, die Mischung erhitzt.

Bald erschien dichter, weisser Dampf, welcher sich schon theilweise am vorderen gebogenen Ende der Röhre, aber vollständig in einem vorgelegten gut gekühlten Kölbchen condensirte und ein dickes braunes Oel bildete.

Das charakteristisch nach Benzonitril riechende Oel ging bei der Destillation mit Wasser nahezu farblos über, wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagung des Aethers destillirt. Beinahe die ganze Menge versiedete bei 190—191° (corr.) und hatte sich also Benzonitril gebildet. Die Ausbeute war übrigens gering und betrug kaum 1 g auf 20 g Triphenylphosphat.

Behufs Verseifung, habe ich das Nitril mit überschüssiger Salzsäure unter Verschluss zunächst 3 Stunden auf 140° und hierauf, als nur geringe Veränderung stattgefunden hatte, weitere 3 Stunden auf 180° erhitzt. Jetzt war alles Oel verschwunden, und enthielt das Versuchsrohr, ausser etwas geschmolzener Substanz, farblose, blättrig

¹⁾ Jahresber. 1854, 605; Ann. Chem. Pharm. 92, 316.

verflachte Nadeln. Durch warmes Wasser erfolgte eine bis an Spuren vollständige Lösung. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der krystallinische, aber nicht ganz farblose Aetherrückstand mit Wasser destillirt, das Destillat mit Soda versetzt und eingedampft.

Ueberschüssige Salzsäure veranlasste in der concentrirten Lösung eine krystallinische Fällung, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt und dabei in verflachten Nadeln erhalten wurde. Die Krystalle schmolzen wie Benzoësäure, bei 120—120.5°, gaben mit Eisenchlorid die gleiche Fällung, auch beim Erhitzen denselben kratzenden Dampf, so dass an ihrer Identität mit dieser Säure nicht zu zweifeln war.

Da die Ausbeute an Benzonitril, wohl sicher wegen weiterer Zersetzung, nur circa 5 pCt. der theoretischen Menge betrug, so wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Ganz besonders kam es darauf an, eine Ueberhitzung und Zerstörung des einmal gebildeten Nitrils zu vermeiden und habe ich zunächst ein Fraktionirkölbchen mit hochangebrachter Abzugsröhre (6—8 cm über dem eigentlichen Behälter) als Versuchsgefäss benutzt. Den geeigneten Siedemodus der Mischung von Triphenylphosphat und Blutlaugensalz vorausgesetzt, liess sich hoffen, dass alles Benzonitril abdestilliren und dagegen der um Vieles höher siedende Phosphorsäureester zurückfallen würde, um so schliesslich vollständig zersetzt zu werden.

Das Abzugsrohr des Kochgefässes führte in ein kleineres Fraktionirkölbchen, welches als Vorlage diente; auch wurde durch einen langsamen Strom von Kohlendioxyd für Luftabschluss gesorgt.

Beim ersten Versuche erhitze ich gleiche Gewichtsmengen Triphenylphosphat und scharf getrocknetes Ferrocyankalium so, dass das Gemenge im ruhigen Sieden blieb, aber nur wenig destilliren konnte. Zuerst entwichen weisse Dämpfe, die sich auch in der Vorlage nicht condensirten und im Geruch an die Pseudocyanüre erinnerten, dann folgten einige Flüssigkeitstropfen und erschienen in der Vorlage etliche wenige Krystalle, deren Form auf Phenol schliessen liess. Die rückständige Masse färbte sich braun und immer dunkler, schliesslich war sie schwarzbraun. Nach zweistündiger Einwirkung wurde stärker erhitzt, so dass eine langsame Destillation stattfand. Zunächst ging nahezu farbloses, dann gelbes, schliesslich ein fast braunes Oel über.

Das Destillat habe ich, behufs Beseitigung von allenfalls entstandenem Phenol, mit Natronlauge geschüttelt, hierauf das rückständige Oel unter Anwendung von Aether isolirt.

Das von allem Aether befreite Oel roch ganz so wie Benzonitril, schied aber allmählig einige nadelige Kryställchen aus. Dieses Produkt wurde fraktionirt destillirt. Der grösste Theil versiedete von 184—186°; hierauf stieg das Thermometer rapid, schliesslich über 300°, wo nur wenig schmierige Substanz zurückblieb. — Ich habe die Fraktion von 200—290° separat aufgefangen. Die unter 200°

überdestillirte Fraktion ging bei wiederholter Destillation zum grössten Theil bei 190—192° über.

Der alkalische Auszug vom rohen Nitril (s. o.) liess beim Ueber-sättigen mit Salzsäure Phenol fallen, welches in analoger Weise wie das Nitril gewonnen wurde und nahezu vollständig bei 181—182° destillirte.

Dargestellt aus 20 g Triphenylphosphat:

Reines Benzonitril (190—192°)	4.4 g
Phenol (181—182°)	1.9 g
Destillat zwischen 200—300°	1.1 g
» über 300°	5.5 g

Also waren 23 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitril entstanden.

Die Fraktion 200—300° roch ähnlich wie das Diphenylenoxyd und setzte bald warzenförmig gruppirte Nadelchen ab.

Zwei andere Versuche, bei denen ich Triphenylphosphat mit seinem gleichen sowie mit dem anderthalbfachen Gewicht Blutlaugensalz 6 Stunden lang in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd schwach sieden liess, worauf langsam abdestillirt wurde, gaben noch erheblich weniger rohes Destillat und auch speciell Benzonitril.

Unter solchen Umständen schien angezeigt, das gebildete Benzonitril rasch aus dem Reaktionsgemisch abzudestilliren.

Ich benutzte deshalb einen Fraktionirkolben mit zwei Seitenröhren; die höhere diente zum Einleiten von Kohlendioxyd, die untere, 3 cm über dem Kolbenbehälter angebrachte, zum Ableiten der Dämpfe. In den Hals des Kolbens tauchte ein Thermometer, aber nur so tief, dass dessen Kugel noch eben unter das Abzugsrohr reichte.

Die Mischung von Triphenylphosphat und von Blutlaugensalz wurde unter Durchleiten von Kohlendioxyd so hoch erhitzt, dass das Thermometer auf 200°, schliesslich auf 240°, also auf eine Temperatur wies, welche zwar über dem Siedepunkt des Nitrils, aber noch weit unter demjenigen des Phosphorsäureesters sich befindet. Um 200° ging ein nahezu farbloses, später bei der etwas höheren Temperatur bräunlich gefärbtes Oel über. Das Destillat habe ich wie früher bearbeitet, aber die Ausbeute an Benzonitril war nicht besser als bei dem Versuch mit dem vorläufigen zweistündigen Kochen.

Möglicher Weise war das Eisen im Ferrocyankalium schädlich, wesshalb nunmehr Cyankalium (96—98procentige pulverisirte Verbindung) zur Anwendung kam.

5 g Cyankalium wurden vorerst im zuletzt erwähnten Kölbchen und im Wasserstoffstrom so lange auf 200° erhitzt, bis alle Feuchtigkeit verschwunden war. Hierauf habe ich 5 g Triphenylphosphat

zugesezt, das zusammengebackene Cyankalium zerstoßen und beide Substanzen möglichst gut gemischt. Die Mischung wurde im Wasserstoffstrom so erhitzt, dass das wie vordem eingesenkte Thermometer auf 200—240° einstand.

Anfangs destillirten langsam wasserhelle Tropfen über, später hatten sie eine gelblichbraune Farbe und folgten rascher aufeinander.

Das Destillat, ca. 2.5—3 g, habe ich mit Lauge geschüttelt, um entstandenes Phenol zu entfernen, dann den öligen Rückstand unter Benutzung von Aether wieder gesondert. Neben Benzonitril zeigten sich auch hier jene weissen Kryställchen, die wahrscheinlich ein Dicyanbenzol vorstellen.

Behufs Reinigung wurde das rohe Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgeschüttelt, daraus wieder abgeschieden und fraktionirt destillirt. Die Hauptmenge ging von 180—200° über, worauf in sehr geringem Betrage eine krystallinisch erstarrende Substanz folgte. — Die Fraktion von 180—200° versiedete bei erneuerter Destillation ganz überwiegend von 191—192°. — Die Ausbeute an Nitril betrug etwa 25 pCt. der theoretischen Menge.

Der bei der Destillation des noch rohen Benzonitrils zwischen 200—300° übergegangene und krystallinisch erstarrende Theil roch auch hier noch nach Diphenylenoxyd und habe ich ihn zunächst dafür gehalten. Derselbe wurde durch Abwaschen mit Alkohol und Aether von anhängendem Oele befreit, hierauf aus siedendem Benzol umkrystallisirt und so in büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten. Die Krystalle enthielten Stickstoff, besaßen durchaus den Habitus des Paradicyanbenzols, sublimirten leicht und schmolzen wie dieses bei 215—215.5°.

Zur Ausführung einer Analyse reichte das Präparat nicht aus.

Der Laugenauszug des rohen Benzonitrils enthielt Phenol, welches durch Säure abgeschieden, unter Benutzung von Aether gesammelt, schliesslich destillirt wurde. Nahezu Alles versiedete bei 182° und erstarrte alsbald in der kalt gehaltenen Vorlage.

Durch die verschiedenen Proben auf Phenol ist die Gegenwart dieses Körpers zweifellos sicher gestellt worden.

Die Dampfdichte des Benzonitrils aus Phenol stimmte auf die Formel C_7H_5N .

Gefunden 3.65, ber. 3.56.

Aus dem Nitril habe ich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° reine Benzoësäure dargestellt. Die Säure wurde in der schon früher besprochenen Weise unter Destillation mit Wasserdampf u. s. w. rein erhalten. Sie krystallisirte aus heissem Wasser, wie gewöhnliche Harnbenzoësäure, in verflachten Nadeln und schmolz bei 121°.

Eine Verbrennung bestätigte das Vorliegen von Benzoësäure.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.85	69.06
Wasserstoff	4.93	4.96

p-Tolunitril aus Tri-*p*-kresylphosphat.

Aehnlich wie das Triphenylphosphat reagirt mit Cyankalium die analoge Tri-*p*-kresylverbindung.

Ich brachte zu 5 g Cyankalium (im Wasserstoffstrom scharf getrocknetes Präparat) in einem Kölbchen, wie es bei den letzten Darstellungen von Benzonitril gedient hatte, 5 g Tri-*p*-kresylphosphat, mischte innig und erhitze dann im Wasserstoffstrom so, dass das unter die Abzugsröhre des Kolbens mündende Thermometer auf 220° bis 240° zeigte.

Bald erschien weisser Dampf und ging ein wasserhelles, später mehr und mehr gelbliches, endlich bräunliches Oel über.

Das ölige Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann unter Benutzung von Aether wieder gesammelt, endlich fraktionirt destillirt.

Von 200—230° versiedete bei gleichmässigem Steigen des Thermometers ein wenig gefärbtes, an der Luft rasch braun werdendes Oel, später, von 240—300°, folgte eine gelbe, unangenehm riechende ölige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit nadelige Gebilde absetzte. Als Rückstand blieb eine braune dicke, kaum destillirbare Masse.

Die Fraktion 200—230° wurde wiederum destillirt; bei 215° ging wenig über, von da an unter sehr langsamem Steigen der Temperatur bis 280° ein farbloses Oel von nicht unangenehmem Geruch, das sich an der Luft rasch braun färbte und jedenfalls Paratolunitril war. Ausbeute 28 bis 30 pCt. der theoretischen Menge.

Die von 240—300° übergegangenen und nadelig krystallinisch erstarrten Theile des rohen Nitrils habe ich, behufs Reinigung, mit Wasser destillirt. Die Destillation ergab eine zunächst ölige, jedoch rasch krystallinisch erstarrende Substanz. Durch Abwaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden prächtig perlmutterglänzende Schuppen erhalten, welche den Schmelzpunkt 153—154° zeigten.

Die Krystalle enthielten Stickstoff. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus. Nach Verhältnissen der Analogie wird übrigens auch hier eine Dicyanverbindung anzunehmen sein.

Der Auszug des rohen Nitrils mit Lauge schied auf Säurezusatz eine ölige, nach Phenol riechende Flüssigkeit ab, welche in der üblichen Weise gesondert, dann fraktionirt destillirt wurde. Die ganze Masse versiedete von 196—198° (uncorr.) und war zweifellos Parakresol.

Dampfdichte des vordem erwähnten Paratolunitrils:

Gefunden 4.12. Berechnet 4.05.

Aus dem Nitril habe ich sowohl durch Erhitzen mit Salzsäure, als mit weingeistiger Lauge, in beiden Fällen unter Druck, Toluylsäure dargestellt.

Die Säure wurde, nach bekanntem Verfahren, schliesslich durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zugabe von Thierkohle, gereinigt. Sie bildete weisse Nadelchen und schmolz bei 176°.

Ihre Analyse stimmte auf Toluylsäure $C_8H_8O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.59	70.55 pCt.
Wasserstoff	5.88	5.93 »

o-Tolunitril aus Tri-*o*-kresylphosphat.

Der *o*-Kresylester wurde mit seinem gleichen Gewicht an Cyankalium im Wasserstoffstrom so weit erhitzt, dass das wie bei den früheren Versuchen angebrachte Thermometer auf ungefähr 220° wies. Zunächst destillirte ein nahezu farbloses, später mehr gelbes und dabei schwach grün schimmerndes Oel über.

Das Destillat wurde mit verdünnter Lauge geschüttelt und nach dem üblichen Verfahren verarbeitet, schliesslich fraktionirt destillirt.

Zwischen 195 und 215° ging die Hauptmenge als nahezu farbloses Oel über; oberhalb 220° folgte in sehr geringer Menge ein gelbgrünes Liquidum, welches bald Krystallnadeln ausschied, die nach dem Waschen mit Alkohol bei 202–203° schmolzen und sich als stickstoffhaltig erwiesen.

Das von 195–215° aufgefangene Destillat, welches sich an der Luft rasch bräunte, ging bei nochmaliger Destillation zum grössten Theil constant bei 205° über.

Die Dampfdichte dieser Substanz stimmte auf ein Tolunitril C_8H_7N .

Gefunden 4.03. Berechnet 4.05.

Ausbeute an Nitril ca. 25 pCt. der theoretischen Menge, denn aus 30 g Phosphat waren 7 g Nitril entstanden.

Im alkalischen Auszug des rohen *o*-Tolunitrils war Orthokresol enthalten, das durch Ansäuern frei gemacht und wie sonst isolirt worden ist. Siedepunkt 189°.

Dass wirklich *o*-Tolunitril gebildet worden war, ist durch die Darstellung von *o*-Toluylsäure bewiesen worden. Das Nitril wurde durch weingeistige Lauge unter Verschluss verseift. Im Versuchsrohr fand sich eine gelbliche, ausgesprochen blättrig krystallinische, deutlich nach Ammoniak riechende Masse, die wie üblich auf *o*-Toluylsäure

verarbeitet wurde. Ich erhielt die Säure durch Umkrystallisiren, schliesslich aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle, völlig weiss, in feinen, glänzenden Nadelchen, welche beim Trocknen filzigartig sich zusammenballten und den Schmelzpunkt 101.5—102° zeigten.

Die Analyse ergab die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.59	70.53 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.02 »

Behufs weiterer Identificirung der untersuchten Säure mit *o*-Toluylsäure habe ich Phtalsäure dargestellt. Die Oxydation geschah, nach Weith, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat.

Aus dem Filtrat vom Manganniederschlag fällte überschüssige Mineralsäure eine krystallinische, bräunliche Substanz, welche aus heissem Wasser in weissen Nadelchen anschoss. Die Krystalle schmolzen bei 185°, wie für Phtalsäure gewöhnlich angegeben wird. Sie sublimirten leicht zu langen, scharfen Nadeln mit dem Schmelzpunkte 128°, also demjenigen des Phtalsäureanhydrids.

Auch ist durch Schmelzen des Oxydationsprodukts mit Resorcin u. s. w. die Fluoresceïn-inclusive Phtalsäurereaktion in brillanter Weise erhalten worden.

β -Naphtronitril aus Tri- β -naphtylphosphat.

Gleiche Gewichte Tri- β -naphtylphosphat und scharf getrocknetes Ferrocyankalium wurden in gewöhnlichem Kölbchen, unter Durchleiten von Kohlendioxyd so erhitzt, dass die Temperatur in der Höhe des Abzugsrohres ca. 320° war.

Das Rohr verstopfte sich rasch mit weisser, krystallinischer Substanz, welche daher von Zeit zu Zeit eingeschmolzen und in ein vorgelegtes Kölbchen gebracht werden musste, wo sie rasch erstarrte. Die Substanz roch auffallend nach Cyannaphtalin. Ich habe sie, um allenfalls vorhandenes Naphtol zu entfernen, mit warmer Lauge geschüttelt, später unter Anwendung von Aether wieder gesondert, dann in siedendem Ligroïn aufgenommen. Aus solcher Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine Wärzchen von blassgelblicher bis bräunlicher Farbe.

Die Substanz war der Hauptsache nach β -Cyannaphtalin; sie destillirte zum grössten Theil zwischen 300—315°. Das erstarrte Destillat zeigte den Schmelzpunkt 60—61°. Aus 5g Tri- β -naphtylphosphat wurden 0.96g Naphtonitril erhalten, das sind 20 pCt. der theoretischen Menge.

Der Laugenauszug des rohen Nitrils enthielt β -Naphtol, welches durch überschüssige Säure abgeschieden, mit Wasserdampf destillirt

und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in den charakteristischen weissen, glänzenden Blättchen erhalten wurde, die, wie normal, bei 122° schmolzen.

Bei einem zweiten Versuche ersetzte ich das Blutlaugensalz durch ein gleiches Gewicht Cyankalium, benutzte als bequemere Vorlage ein Schälchen, und erhitzte im Wasserstoffstrom, sonst unter gleichen Verhältnissen wie oben. Das Destillat erstarrte sofort zu einer krystallinischen Masse mit deutlichem Geruch nach Cyannaphtalin. Letzteres wurde in der oben mitgetheilten Weise isolirt. Die Ausbeute war nur wenig grösser. Ich erhielt aus 10 g Tri- β -naphtylphosphat etwas mehr als 2 g Nitril, also ca. 22 pCt. des theoretischen Betrags.

Ein dritter Versuch wurde in einer kleinen Retorte mit hohem Tubus vorgenommen. Im Tubus sass ein Thermometer, dessen Kugel in der Höhe des Retortenabzugs mündete. Ich erhitzte nun gleiche Theile Tri- β -naphtylphosphat und Ferrocyankalium so hoch, das das Thermometer auf $290-300^{\circ}$ wies. Bald ging ein helles Oel über, das rasch erstarrte, und, wie üblich, auf Cyannaphtalin verarbeitet wurde. Dieses schmolz bei $61-62^{\circ}$. Die Ausbeute war jedoch geringer als früher. Aus 10 g Phosphat entstanden 1.4 g Nitril, das sind 15 pCt. der theoretischen Menge.

Das Nitril habe ich, um Naphtoessäure zu erhalten, mit weingeistiger Natronlauge unter Verschluss erhitzt. Im Versuchsrohr fand sich eine undeutlich blätterig-krystallinische, nach Ammoniak riechende Masse. Dieselbe wurde in Wasser aufgenommen, der Weingeist verjagt, hierauf Ammoniumcarbonat zugesetzt und ein geringer Niederschlag abfiltrirt. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung einen blassrothen, flockig krystallinischen Körper. Durch Umkrystallisiren aus reinem siedenden Wasser erhielt ich sofort weisse Nadeln. Bei Anwendung von weingeisthaltigem Wasser waren die Krystalle schöner, aber, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, noch röthlich gefärbt und liessen sich erst bei Mitawendung von Thierkohle durchaus weiss erhalten. Sie schmolzen vordem bei 174° , jetzt aber, wie die reine β -Naphtoessäure, bei $181-182^{\circ}$.

Ihre Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Säure, $C_{11}H_8O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.74	76.71 pCt.
Wasserstoff	4.65	4.72 »

Der bei der Destillation des rohen Nitrils erhaltene Rückstand konnte nicht fraktionirt werden, und wurde deshalb, wie das Nitril selbst, verseift. Doch bot die weitere Verarbeitung Schwierigkeiten. Durch ein umständliches Verfahren, bei dem viel schmierige Substanz eliminirt wurde, erhielt ich schliesslich schwach rosenrothe zu kugeligen Bildungen vereinigte Nadelchen eines sauren Körpers, welcher bei 176°

schmolz und wahrscheinlich noch nicht ganz reine β -Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure gewesen ist.

Die nur sehr geringe Menge machte eine einl \ddot{a} sslichere Untersuchung unm \ddot{o} glich.

α -Naphtonitril aus Tri- α -naphtylphosphat.

Gleiche Gewichte Tri- α -naphtylphosphat und vorher im Wasserstoffstrom getrocknetes Cyankalium wurden im Wasserstoffstrom erhitzt. Bei einer Temperatur von 280—300 $^{\circ}$, speciell in der H \ddot{o} he des Abzugsrohrs, ging ein hellgelbes Oel \ddot{u} ber, auch erschienen einige weisse Bl \ddot{a} ttchen. Ich habe das Oel mit Lauge gesch \ddot{u} telt, dann mit Aether aufgenommen, diesen abgehoben und verdunstet. Der braune \ddot{o} lige R \ddot{u} ckstand wurde nach einiger Zeit halbfest. Der Destillation unterworfen, ging er ganz \ddot{u} berwiegend von 290—300 $^{\circ}$ \ddot{u} ber — als ein hellgelbes Oel, das bald zu einer nadlig-krystallinischen Masse erstarrte. Offenbar war diese Substanz in der Hauptsache α -Naphtonitril.

Von 300 $^{\circ}$ an stieg das Thermometer rapid. Nur noch wenig Destillat. Durch L \ddot{o} sen desselben in Aether, Zusatz von Ligroin, welches zuerst haupts \ddot{a} chlich Schmierer f \ddot{a} llt, Abdunsten der L \ddot{o} sung und Behandeln des R \ddot{u} ckstandes mit etwas Alkohol, wurden Krystallk \ddot{o} rner erhalten, aber viel zu wenig, um sie einl \ddot{a} sslich untersuchen zu k \ddot{o} nnen.

Der alkalische, gr \ddot{u} nlich gef \ddot{a} rkte Auszug des rohen Naphtonitrilschied beim Ans \ddot{a} uren α -Naphtol aus, welches, nach der Destillation mit Wasserdampf, den normalen Schmelzpunkt 94 $^{\circ}$ zeigte.

10g Tri- α -naphtylphosphat lieferten nur 2g Naphtonitril, also 20 pCt. des theoretischen Betrags.

Ungef \ddot{a} hr dieselbe Ausbeute an Nitril ergab auch ein unter Benutzung von Ferrocyankalium vorgenommener Versuch.

Das α -Cyannaphthalin wurde, behufs der Darstellung von α -Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure, durch weingeistige Natronlauge unter Druck verseift und die bl \ddot{a} ttrig-krystallinische Reaktionsmasse, \ddot{a} hnlich wie in fr \ddot{u} heren F \ddot{a} llen, weiter verarbeitet. Die hierbei erhaltene, schliesslich aus schwach weingeistigem Wasser umkrystallisirte α -Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure bildete schneeweisse Nadeln, welche bei 156 $^{\circ}$ schmolzen und erst nach wiederholtem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt 159—160 $^{\circ}$ erreichten.

Ihre Verbrennung lieferte die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.74	76.73 pCt.
Wasserstoff	4.65	4.83 »

Zusammenfassung.

Werden die neutralen Phosphorsäureester der Phenole mit Blutlaugensalz oder Cyankalium erhitzt und destillirt, so entstehen die ihnen entsprechenden Nitrile.

Derart ergaben das Triphenyl-, *o*- und *p*-Trikesylphosphat, ferner α - und β -Trinaphtylphosphat: Benzonitril, *o*- und *p*-Tolunitril, sowie α - und β -Naphtonitril.

Die Ausbeute war allerdings nicht sehr bedeutend und variierte bei den verschiedenen Nitrilen von 20—30 pCt. des theoretischen Betrags.

Neben den Nitrilen entstehen in sehr geringer Menge oder nur in Spuren offenbar höhere Cyanide, wahrscheinlich Dicyanide.

Ein Theil der Phosphorsäureester wird in unregelmässiger Weise, unter Rückbildung der Phenole, zersetzt.

Aus den oben erwähnten Nitrilen sind, nach üblichen Methoden, die zustehenden Carbonsäuren, also Benzoëssäure, *o*- und *p*-Toluylsäure, sowie α - und β -Naphtoëssäure dargestellt worden.

In theoretischer Hinsicht ist wohl auch jetzt noch nicht ohne Interesse, dass die vier letzten Metamorphosen unsere Vorstellungen über die Zusammengehörigkeit, wie der einzelnen Kresole und Toluylsäuren, so auch Naphtole und Naphtoëssäuren, durchaus bestätigen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

340. B. Lach: Zur Kenntniss der Aldoxime.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Nachdem festgestellt worden war, dass die Ketone und Aldehyde der verschiedenen Reihen auf Hydroxylamin unter Bildung von Aldoximen und Acetoximen reagiren, ist im hiesigen Laboratorium von verschiedenen Seiten die Untersuchung der Frage in Angriff genommen worden, ob Verbindungen mit andersartig gebundenen Sauerstoff nicht in ähnlicher Weise diese Base angreifen würden. Wie bereits gezeigt, sind Alkohole, Aether und äthylenoxydartig constituirte Verbindungen der Reaktion nicht zugänglich. Ich habe noch die folgenden Klassen von Verbindungen geprüft:

- I. Säureanhydride;
- II. Lactone;
- III. Ungesättigte Säuren; endlich habe ich festgestellt, dass
- IV. die hydroxyilirten Aldehyde und dass
- V. die Thioaldehyde in derselben Weise wie die gewöhnlichen Aldehyde sich mit Hydroxylamin verbinden.