

Indem wir so dem uns von der grossen internationalen Commission ertheilten Auftrage entsprechen, thun wir dies in der Ueberzeugung, dass die erforderliche rasche und bestimmte Führung der Verhandlungen und Erledigung der Geschäfte nur dann erreicht werden kann, wenn diese einem verhältnissmässig kleinen Arbeitsausschuss übertragen werden. Zur Erreichung unseres Zieles bedürfen wir jedoch der Mitwirkung und Unterstützung von Seiten unserer Collegen. Wir ersuchen daher sie, sowie alle anderen Fachgenossen, die den Untersuchungen über Atomgewichte Interesse entgegenbringen, uns mit ihrer Kritik und ihren Rathschlägen zu unterstützen. Namentlich bitten wir auch, alle Veröffentlichungen auf diesem Gebiete uns (wenn möglich in drei Abdrücken) zukommen zu lassen, damit nichts Wesentliches übersehen wird. Nur bei solcher Mithülfe dürfen wir einen befriedigenden Erfolg unserer Thätigkeit erhoffen.

December 1902.

Die Commission:

F. W. Clarke.

T. E. Thorpe. K. Senbert.

2. Roland Scholl } Eine Synthese aromatischer Nitrile aus Benzolkohlenwasserstoffen, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingeg. am 18. October 1902; mitgeth. in der Sitzung am 8. December 1902 von Hrn. W. Hinrichsen.)

Bringt man Benzol mit Knallquecksilber und käuflichem Aluminiumchlorid zur Reaction, so erhält man ein Gemisch von Synbenzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd neben kleinen Mengen von Benzamid. Ich habe mich bemüht, die Bedingungen festzustellen, unter denen Benzaldoxim oder Benzonitril in grösster Menge entsteht und habe in einer ersten Mittheilung¹⁾ über den Erfolg meiner Versuche zur Synthese aromatischer Aldoxime berichtet. Danach erhält man Benzaldoxim in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der Theorie, auf das in Reaction tretende Knallquecksilber berechnet, wenn man Knallquecksilber unter Benzol bei 40–45° mit einer innigen Mischung von sublimitem Aluminiumchlorid mit krystallwasserhaltigem Chlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Aluminiumhydrat zusammenbringt. Das (l. c. 3498) festgestellte Mischungsverhältniss der beiden Chloride ent-

¹⁾ Diese Berichte 82, 3492 [1899].

spricht der Bildung von Aluminiumoxytetrachlorid, Al_2OCl_4 , und man wird in diesem Producte die besondere Ursache des günstigen Reactionsverlaufes erblicken müssen. Das Aluminiumhydrat hat nur eine mechanische Wirkung, indem es ein Zusammenbacken der Pulvermischung unmöglich macht.

Es hatte sich gezeigt, dass in dem Maasse wie das krystallwasserhaltige Aluminiumchlorid in der Pulvermischung vermindert wird, je mehr sich Letztere also in ihrer Zusammensetzung von Aluminiumoxytetrachlorid entfernt und dem Aluminiumchlorid nahekommmt, die Nitrilausbeute auf Kosten des Aldoxims ganz auffallend in die Höhe geht. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung hat sich nun feststellen lassen, dass die Nitrilausbeute dann ihren höchsten Werth, nämlich an 80 pCt. der auf das angewandte Knallquecksilber berechneten theoretischen Menge erreicht, wenn man Benzol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid in umgekehrter Reihenfolge zur Reaction bringt wie bei der Synthese von Aldoximen, also das Aluminiumchlorid mit Benzol überschichtet und dann das Knallquecksilber in kleinen Portionen einträgt, wenn man mit anderen Worten bei einem steten Ueberschusse von Aluminiumchlorid arbeitet.

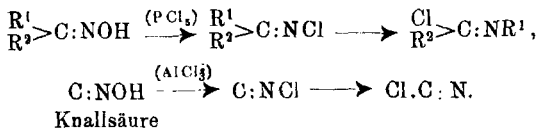
In dieser Form kann die Reaction zur Darstellung aromatischer Nitrile verwendet werden. Ich habe sie zwar nur mit Benzol und Toluol durchgeführt; da sie aber in beiden Fällen ganz gleich verläuft, kann kein Zweifel bestehen, dass sich die höheren Homologen gerade so verhalten werden. Die Versuche auch auf Letztere auszudehnen, erachien um so weniger angezeigt, als die betreffenden Nitrile bei der Ausdehnung der Aldoximsynthese auf die höheren Benzolhomologen als Nebenproducte erhalten und eingehend untersucht worden sind, worüber demnächst berichtet werden wird.

Die synthetische Bedeutung der Reaction wird dadurch vermindert, dass bei den Benzolhomologen *o*- und *p*-Derivate neben einander entstehen und in Folge des geringen Unterschiedes in den Siedepunkten nur schwer getrennt werden können.

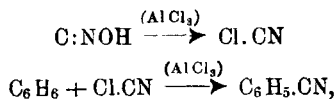
Ich habe mir die Frage vorgelegt, warum Aluminiumoxytetrachlorid aldoximbildend, sublimirtes Aluminiumchlorid dagegen nitrilbildend auf Benzolkohlenwasserstoffe und Knallquecksilber einwirkt. Es liegt nahe, diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären, dass in beiden Fällen zunächst Aldoxim gebildet, dieses aber durch sublimirtes Aluminiumchlorid in Nitril verwandelt werde. Zur Prüfung dieser Annahme wurde der Versuch gemacht, die Umwandlung von Benzaldoxim in Benzonitril durch Aluminiumchlorid für sich zu bewerkstelligen; es wurde gefunden, dass sie in der That, aber nur in so geringfügigem Betrage durchführbar ist, dass sie nicht zur Erklärung des fraglichen Vorganges dienen kann.

Versetzt man eine Lösung von Antibenzaldoxim (3 Th.) in Schwefelkohlenstoff mit sublimirtem Aluminiumchlorid (4 Th.), so geräth die Flüssigkeit in's Sieden, und durch Eintragen der Reactionsmasse in eiskalte Sodalösung und Ausschütteln mit Aether erhält man aus Letzterem ein von Krystallen durchsetztes Oel, das aus einer Mischung von unverändertem Antibenzaldoxim mit Synbenzaldoxim und sehr kleinen Mengen von Benzaldehyd besteht, während Benzonitril auch nicht in Spuren darin nachgewiesen werden kann. Antibenzaldoxim wird also durch Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff lediglich in Synbenzaldoxim verwandelt. Nimmt man die Einwirkung mit 5 Th. Benzaldoxim und 11 Th. Aluminiumchlorid in siedendem Benzol vor und erhitzt nach beendeter Selbsterwärmung noch 1 Stunde lang zum Sieden, dann sind von dem angewandten Benzaldoxim 3 — 4 pCt. in Benzonitril und etwa 35 pCt. in Benzaldehyd verwandelt, während der Rest unverändert geblieben ist. Da der Betrag dieser Umwandlung in Benzonitril in keinem Verhältniss zu der relativ grossen Menge des Benzonitrils steht, das aus Benzol, sublimirtem Aluminiumchlorid und Knallquecksilber erhalten wird, so kann in dieser Reaction das Benzaldoxim nicht als Zwischenstufe gelten, das Benzonitril muss vielmehr als selbstständiges Product der Synthese betrachtet werden.

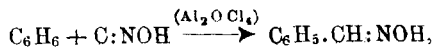
Eine annehmbare Erklärung für die Art seiner Entstehung giebt uns ein anderes, bei der Aldoximsynthese nur ausnahmsweise in Spuren beobachtetes, dagegen als ständiger Begleiter bei der Nitrilsynthese auftretendes Reactionsproduct, das Chlorcyan. Ich nehme an, dass dieses in der ersten Reactionsphase durch Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Knallquecksilber in ähnlicher Weise entsteht, wie die substituirten Imidchloride als Zwischenproducte bei der Beckmann'schen Umlagerung der Oxime durch Phosphorpentachlorid, und die Vorstufe in der Bildung des Benzonitrils darstellt.



Von den beiden Vorgängen, der Bildung von Nitril,



die unter der Einwirkung von reinem, sublimirtem Aluminiumchlorid, und der Bildung von Aldoxim,



die schon unter der Einwirkung von Aluminiumoxytetrachlorid erfolgt, verläuft der erste, wie die Beobachtung des Wärmeverlaufes zeigt, mit ungleich grösserer Geschwindigkeit. Dementsprechend verschwindet bei ihm im Falle eines beständigen Ueberschusses an Aluminiumchlorid das Aldoxim unter den Reactionsproducten fast ganz.

Benzonitril.

Zur Darstellung des Benzonitrils verfährt man in folgender Weise: 87.5 g frisch bereitetes, sublimirtes und unter einer Mörserkappe¹⁾ fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 ccm mit 40 g Benzol übergossen. Der Kolben wird mit einem leicht schliessenden, zur Ausgleichung des Druckes mit seitlicher Rinne versehenen Korke verschlossen, durch dessen Bohrung ein Thermometer auf den Boden führt. Der Kolbeninhalt wird auf 40° erwärmt, von der Wärmequelle entfernt, und nun werden unter ununterbrochenem Schütteln und Einhalten einer Temperatur von 35—40° 40 g benzolfeucht abgessaugtes Knallquecksilber (enthaltend etwa 37 g trocknes Salz) in kleinen Portionen von etwa 2 g im Verlaufe einer Stunde eingetragen. Beim Eintragen jeder neuen Portion steigt die Temperatur, in besonders auffallender Weise aber, unter Aufschäumen und in Lösung-Gehen des grössten Theiles des Aluminiumchlorids, bei einem Punkte bald nach Beginn des Eintragens; sie muss durch bereitstehendes kaltes Wasser gemässigt werden können. Nach beendetem Eintragen wird unter zeitweisem kurzem Umschütteln die Temperatur noch 15 Minuten beobachtet, da sie mitunter nachträglich nochmals über 40° ansteigt, dann überlässt man den Kolben wenigstens 3 Stunden sich selbst und trägt seinen Inhalt, der aus einer braunen Flüssigkeit und einem gelben Pulver oder einer zähen Masse besteht, in mit etwas concentrirter Salzsäure versetztes, zerstoßenes Eis ein wobei der scharfe Geruch des Chlorcyans auftritt. Nach vollendeter Umsetzung, die man durch Zerreiben in einem grossen Mörser beschleunigen kann, wird die Flüssigkeit in der in diesen Berichten 32, 3500 [1899] empfohlenen Weise mit Aether ausgezogen. Das beim Abtreiben des Aethers zurückbleibende Oel ist hellgelb, es wird in (l. c.) angegebener Weise zur Entfernung des Quecksilberchlorids mit gesättigter Kochsalzlösung, zur Abtrennung des Benzaloxims mit 25-procentiger Kalilauge, des Benzaldehyds mit Bisulfidlösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen fractionirt. Es siedet fast bis zum letzten Tropfen bei 188—190°. Reines Benzonitril siedet unter 760 mm Druck bei 190.6°.

¹⁾ R. Scholl, Chemikerzeitung 24, I 15 [1900].

0.1727 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 759 mm).

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

Die Ausbeuten betragen an Benzonitril (dest. rein) 19 g, an Benzaloxim 0.2, an Benzaldehyd weniger als 0.01 g.

o- und p-Tolunitril.

50 g Toluol, 87.5 g frisches sublimirtes Aluminiumchlorid und 40 g toluolfeucht abgesaugtes Knallquecksilber werden unter den Bedingungen der Darstellung des Benzonitrils zur Reaction gebracht. Die Einwirkung verläuft hier rascher und gleichmässiger als beim Benzol, die beste Temperatur ist 35—45°. Die Ausbeute an Aldoxim- und Aldehyd-freiem, durch Abdestilliren bis 180° auch von Toluol befreitem Tolunitril beträgt 24 g.

p-Tolunitril. Aus den verschiedenen Einzelversuchen lagen 103 g Nitril vor in Form eines braunen Oeles. Es wurde durch Destillation mit Wasserdampf farblos erhalten und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fractionirt. Bis 200° gingen 1.5 g eines Toluol-Nitril-Gemisches über, von 200—220° 87.5 g einer Mischung von *o-* und *p-Tolunitril*. Dieser Antheil wurde noch zwei Mal fractionirt und die letzten 3 Fractionen: 27.5 g bei 206—208°, 26 g bei 208—210° und 14 g bei 210—212°, in eine Kältemischung gestellt. Dabei schieden alle drei, die erste am wenigsten, die letzte am meisten, Krystalle ab (zusammen 6 g), die, unter Kühlung abgesaugt, auf Thon gepresst und aus verdünntem Alkohol krystallisirt, den Schmp. 28—29° zeigten, also aus *p-Tolunitril* bestanden.

0.1410 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 762 mm).

C_8H_7N . Ber. N 11.96. Gef. N 12.32.

o-Tolunitril. Der Versuch, aus dem vom festen *p-Nitril* abgesaugten Oele reines *o-Nitril* zu gewinnen, war bei der geringen Differenz der Siedepunkte nicht empfehlenswerth. Es wurden deshalb 10 g der Fraction 206—208°, die das meiste *o-Tolunitril* enthalten musste, durch Erhitzen mit 60 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Wasser verseift und die Toluylsäuren nach den Angaben von Fittig und Ramsay¹⁾ durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze in Wasser und Alkohol von einander getrennt. Beim Umkrystallisiren der Calciumsalze aus heissem Wasser wurde eine erste Fraction von 2.5 g erhalten, deren Säure bei 176—177°, dem Schmelzpunkt der *p-Toluylsäure*, schmolz; durch Einengen eine zweite Fraction von 1 g, deren Säure unscharf zwischen 80—100° schmolz, also aus einem Gemische von *o-* und *p-Säure* bestand, und beim Ein-

¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 246 [1873].

dampfen zur Trockne eine dritte Fraction, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 85-procentigem Alkohol gegen 4 g eines Calciumsalzes lieferte, dessen Säure scharf bei 102° schmolz, also aus reiner α -Toluylsäure bestand.

3. Hans Rupe und Walther Lotz: Ueber die β, δ -Dimethylsorbinsäure. I.

(Eingegangen am 8. December 1902.)

Das Studium der Mentholester der Sorbinsäure und ihrer Reductionsproducte¹⁾ liess es wünschenswerth erscheinen, diese Untersuchung auch auf andere optisch-active Substanzen mit zwei Doppelbindungen und deren Reductionsproducte auszudehnen. Wir unternahmen es deswegen, auch homologe Sorbinsäuren darzustellen und gingen zunächst an die Bereitung der β, δ -Dimethylsorbinsäure, indem wir auf Mesityloxyd Bromessigester und Zink einwirken liessen. Unterdessen ist nun die interessante Abhandlung von Jaworsky und Reformatzky²⁾ erschienen, in welcher eine Synthese von Sorbinsäure und ihren Homologen, ausgehend von der Einwirkung von Bromessigester und Zink auf ungesättigte Aldehyde, beschrieben wird. Wir möchten uns deshalb die weitere Bearbeitung der β, δ -Dimethylsorbinsäure in der oben angedeuteten Richtung vorbehalten.

β, δ -Dimethylsorbinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{COOH}$.]

20 g Mesityloxyd und 36 g Bromessigester werden im Oelbade in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben auf 150° erwärmt; wenn auf Zusatz von etwas Zinkspähnen die Reaction in Gang gekommen ist, so wird der Kolben aus dem Bade genommen, und das Zugeben des Zinks so bemessen, das die Reaction niemals zu heftig wird, da sonst die Ausbeuten sehr verschlechtert werden. Schliesslich, wenn 13 g Zink eingetragen sind, wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das Metall ist dann fast vollständig verschwunden. Nun wird mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Aether extrahirt und der Aether mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird unter vermindertem Druck mehrmals fractionirt. Es werden schliesslich drei Fractionen gesondert: von $80-90^{\circ}$; von $90-98^{\circ}$, von $98-117^{\circ}$. Fraction $90-98^{\circ}$ bildet die Hauptmenge, der grösste Theil

¹⁾ Die betreffende Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden.

²⁾ Jaworsky und Reformatzky, diese Berichte 35, 3638 [1902].