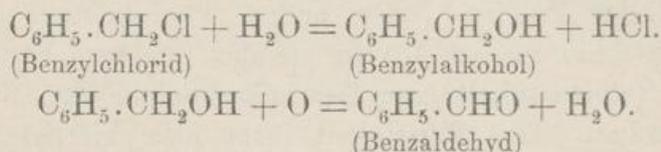


**60. Benzaldehyd:**  $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$ ,  
Bittermandelöl.

*Litteratur:* Cannizzaro, Ann. (1853) 88,180; Lauth, Grimaux, Ann. (1867) 143,80.

Chemischer Vorgang:



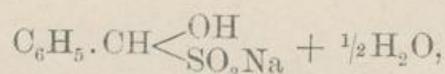
Darstellung:

50 g Benzylchlorid,  
45 g Kupferniträt,  
400 ccm Wasser.

50 g käufliches Benzylchlorid werden mit einer Lösung von 45 g Kupferniträt (oder 45 g Calciumniträt oder 60 g Bleiniträt) in 400 ccm Wasser in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nach 8stündigem Erhitzen ist meist alles Benzylchlorid zersetzt; eine Probe des in der Flüssigkeit suspendierten Oels darf dann nicht mehr den stechenden Geruch des Benzylchlorids zeigen und muss fast frei von Chlor sein. Ein Gehalt an Chlor wird durch Erhitzen einer kleinen Probe des Oels im Reagenscylinder mit einem Kügelchen Natrium, Auflösen der Schmelze in Wasser, Filtrieren, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Silberniträt nachgewiesen.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Benzaldehyds durch den Sauerstoff der Luft leitet man während des Erhitzens Kohlendioxyd in langsamem Strome durch den Apparat.

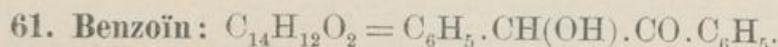
Nach Beendigung der Reaktion wird die Gesamtflüssigkeit mit Aether extrahiert; beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein gelbliches Oel zurück, das zu seiner Reinigung mit einer frischen, gesättigten Lösung von Natriumbisulfit in einem gut schliessenden Gefässe tüchtig durchgeschüttelt wird. Nach mehrstündigem Stehen trennt man die hierbei ausgeschiedene Bisulfitverbindung,



durch Absaugen, Auswaschen mit sehr wenig Wasser, darauf mit Alkohol und Aether und Abpressen von der Mutterlauge und zersetzt sie, nachdem sie farblos geworden, durch Destillation mit konzentrierter Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure. Dem Destillat entzieht man den Aldehyd durch Extraktion mit Aether und reinigt ihn nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Aethers durch Destillation. — Die Ausbeute beträgt 35—40 Prozent der theoretisch berechneten.

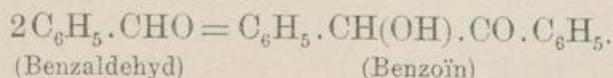
Eigenschaften:

Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 180°. Spez. Gew. 1,0504 bei 15°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sehr leicht oxydabel, muss daher unter Luftabschluss, z. B. in gut verschlossenen, unter Wasser stehenden Gefässen aufbewahrt werden. Verreibt man einige Tropfen Benzaldehyd auf einem Uhrglase und lässt sie an der Luft stehen, so gehen sie in Krystalle von Benzoessäure über. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht und bildet mit Ammoniak keine additionelle Verbindung, sondern unter Wasseraustritt Hydrobenzamid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_3\text{N}_2$ . (Unterschied von den aliphatischen Aldehyden.) Liefert mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Letzteres kann zum Nachweis von Benzaldehyd dienen: Zu etwa 10 ccm Wasser fügt man 2 Tropfen Essigsäure (50prozentige) und 2 Tropfen Phenylhydrazin, schüttelt um und setzt 1 Tropfen Benzaldehyd hinzu, worauf sich alsbald Benzylidenphenylhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , als flockiger Niederschlag abscheidet.



*Litteratur:* Liebig, Wöhler, Ann. (1832) 3,276; Zinin, Ann. (1840) 34,180; Zincke, Ann. (1879) 198,151.

Chemischer Vorgang:



## Darstellung:

50 g Benzaldehyd,  
5 g Kaliumcyanid,  
200 g Alkohol von 50 Volumprozent.

50 g Benzaldehyd werden mit einer Lösung von 5 g käuflichem Kaliumcyanid in 200 g 50prozentigem Alkohol ungefähr während  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelb und lässt beim Erkalten das gebildete Benzoïn (Phenyloxybenzyl-Keton) in Form feiner, fast farbloser Nadeln ausfallen. Die breiartige Krystallmasse wird auf dem Filter gesammelt und durch Absaugen, Auswaschen mit 50prozentigem Alkohol und Abpressen auf porösem Porzellan von der Mutterlauge befreit; die Verbindung ist dann nahezu rein.

Aus dem alkoholischen Filtrate gewinnt man noch etwas Benzoïn, wenn man es von neuem unter Zusatz von 2—3 g Kaliumcyanid etwa 15 Minuten im Wasserbade erwärmt. Die aus der erkalteten Flüssigkeit noch ausgeschiedenen Krystalle werden mit den zuerst erhaltenen vereinigt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. (Zur Darstellung von Benzil ist es nicht erforderlich, ein umkrystallisiertes Benzoïn als Ausgangsmaterial zu verwenden; das Benzoïnrohprodukt genügt dazu.)

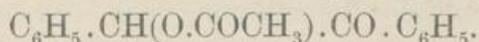
Eine nochmalige Behandlung der alkoholischen Mutterlauge in der vorher angegebenen Weise liefert nur noch eine kleine Menge (1—2 g) eines weniger reinen und stark gelb gefärbten Benzoïns. — Die Ausbeute an Benzoïn beläuft sich auf 85—90 Prozent der theoretisch berechneten.

## Eigenschaften:

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt  $134^{\circ}$ . Destilliert über  $320^{\circ}$  nicht ganz unzersetzt. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

Zum Nachweis von Benzoïn und ähnlichen Ketonalkoholen dient ihr Verhalten gegen Fehlingsche Lösung; Benzoïn reduziert dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

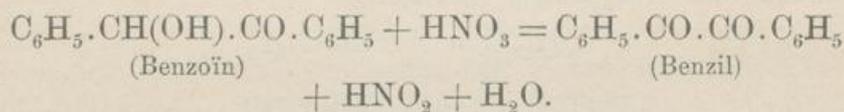
Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Benzaldehyd und Benzoesäure; rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt es in Dibenzyl; Acetylchlorid erzeugt das bei 83° schmelzende Acetyl-Benzoin,



**62. Benzil:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

*Litteratur:* Zinin, Ann. (1840) **34**, 188.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

15 g Benzoïn,

35 g konzentrierte Salpetersäure.

15 g (rohes) Benzoïn werden mit 35 g konzentrierter Salpetersäure (1,3—1,35 spez. Gew.) in einem kleinen Rundkolben am Luftkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beginnt alsbald; Dämpfe von Untersalpetersäure treten auf, und die Benzoïnkrystalle verwandeln sich in ein rötlich gefärbtes, auf der Salpetersäure schwimmendes Oel. Nach 2stündigem Erhitzen ist meist alles Benzoïn oxydiert, wenn man durch häufiges Umschütteln dafür Sorge getragen hat, dass das Oel mit der Salpetersäure in innige Berührung gekommen ist.

Nach beendeter Oxydation giesst man den Kolbeninhalt in Wasser, trennt die ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse durch Filtrieren und Auswaschen mit Wasser von der Salpetersäure und krystallisiert sie aus heissem Alkohol. Eine kleine, mit Wasser verdünnte Probe der alkoholischen Mutterlauge soll sich, mit Fehlingscher Lösung auf etwa 70° erwärmt, als frei von unverändertem Benzoïn erweisen, also keine Ausscheidung von Cuprooxyd bewirken.

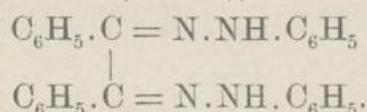
Die Umwandlung des Benzoïns in Benzil verläuft glatt und die Ausbeute kommt nahezu der theoretisch berechneten gleich.

## Eigenschaften:

Gelbe, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $346\text{--}348^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

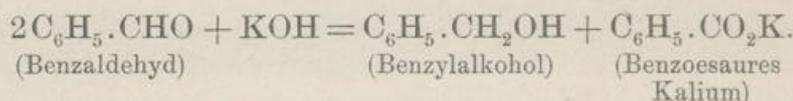
Eine alkoholische Benzillösung färbt sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tief violett. Die Färbung ist auch beim Kochen der Lösung beständig.

Liefert mit Hydroxylamin zwei (stereo)isomere Monoxime und drei Dioxime. Giebt mit überschüssigem salzsauren Phenylhydrazin in heisser, alkoholischer Lösung ein bei  $225^{\circ}$  schmelzendes Dihydrizon (Osazon),

**63. Benzylalkohol:**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ .

*Litteratur:* Cannizzaro, Ann. (1853) 88,129; R. Meyer, Ber. (1881) 14,2394.

## Chemischer Vorgang:



## Darstellung:

40 g Benzaldehyd,  
36 g Kaliumhydroxyd,  
24 ccm Wasser.

40 g Benzaldehyd werden mit einer kalten Lösung von 36 g Aetzkali in 24 ccm Wasser versetzt und in einem gut schliessenden Stöpselcylinder bis zur bleibenden Emulsion durchgeschüttelt. Man lässt die Mischung verkorkt bis zum nächsten Tage stehen und findet sie dann durch Ausscheidung von benzoesaurem Kalium zu einem festen, gelblich gefärbten Krystallbrei erstarrt. Man fügt nun so viel Wasser (etwa 200 ccm) hinzu, als zur Auflösung der Krystalle erforderlich ist, wobei auch der entstandene Benzylalkohol in Lösung geht. Durch Ausschütteln mit Aether der alkalischen Flüssigkeit

entzogen, wird er nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, ohne erst vorher getrocknet zu sein, direkt destilliert. Nachdem der Rest des Aethers und etwas Wasser entfernt sind, steigt das Quecksilber rasch auf den Siedepunkt des Benzylalkohols, und es geht die gesondert aufzufangende Hauptmenge sogleich innerhalb zwei bis drei Graden über. Zuletzt steigt das Quecksilber sehr hoch, und im Destillierkölbchen bleibt eine geringe Menge einer harzigen, beim Erkalten fest werdenden Masse. — Die Ausbeute beträgt 92 Prozent der theoretisch berechneten.

Zur Isolierung der gleichzeitig gebildeten Benzoesäure wird die mit Aether ausgeschüttelte alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, die ausfallende Benzoesäure mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem, unglasierten Porzellan getrocknet. Sie kann aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden.

#### Eigenschaften:

Benzylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Siedepunkt  $206^{\circ}$ , spez. Gew. 1,0507 bei  $15,4^{\circ}$ . 100 Teile Wasser lösen bei  $17^{\circ}$  etwa 4 Teile Benzylalkohol. Verbindet sich mit Calciumchlorid zu einer Doppelverbindung. Liefert bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoesäure.

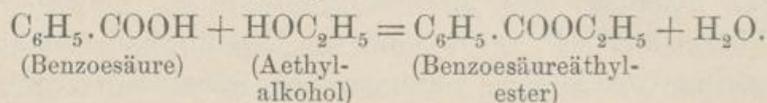
Benzoesäure krystallisiert in glänzenden, monoklinen Nadeln oder Blättern. Schmelzpunkt  $121,5^{\circ}$ , Siedepunkt  $249^{\circ}$ . 1000 Teile Wasser lösen bei  $17,5^{\circ}$  2,684, bei  $75^{\circ}$  21,931 Teile Benzoesäure; leicht löslich in Alkohol und Aether. Leicht sublimierbar, schon bei  $100^{\circ}$ . Ihre Dämpfe reizen zum Niesen und Husten. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Benzol und Kohlendioxyd.

Das Calciumbenzoat,  $(C_6H_5COO)_2Ca + 3H_2O$ , bildet glänzende Nadeln, die bei  $5^{\circ}$  in 37,7 Teilen Wasser löslich sind (vergl. S. 182, Anm.). Es eignet sich sehr zu Uebungsanalysen und Löslichkeitsbestimmungen (z. B. nach V. Meyer, Ber. [1875] 8,999). Das Silbersalz,  $C_6H_5COOAg$ , ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

**64. Benzoessäureäthylester:**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$ .

*Litteratur:* Scheele, Opuscula 2,141; Liebig, Ann. (1848) 65,351;  
E. Fischer, Speier, Ber. (1895) 28,1150.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

61 g Benzoessäure,  
180 g absoluter Alkohol.

61 g Benzoessäure werden in einem Rundkolben von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt mit 180 g absolutem Alkohol, in den man ungefähr 5,5 g trockenen Chlorwasserstoff (S. 49) eingeleitet hat, am Rückflusskühler<sup>1)</sup> zwei Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Verdünnen einer kleinen Probe des Reaktionsproduktes mit Wasser scheidet sich dann nicht mehr feste Benzoessäure, sondern ein Oel aus, und das überstehende Wasser ist durch in ihm schwimmende Oeltröpfchen milchig getrübt.

Den überschüssigen Alkohol destilliert man nun aus dem Wasserbade ab und schüttelt den als Oel hinterbleibenden Ester zur Entfernung der letzten Reste von Alkohol und Säure in einem Scheidetrichter erst mit überschüssiger, stark verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser, wobei man, um die Trennung des Esters von den wässerigen Flüssigkeiten zu erleichtern, Aether hinzufügt. Die ätherische Esterlösung wird durch eintägiges Stehen über reinem, ausgeglühten Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abgiessen der Lösung vom Trockenmittel wird zunächst auf dem Wasserbade der Aether abdestilliert, dann der Ester auf dem Drahtnetz rektifiziert. — Die Ausbeute beträgt ungefähr 57 g.

<sup>1)</sup> Beim Kochen von Alkohol (Benzol u. s. w.) am Rückflusskühler darf das Rohr des letzteren nicht zu eng sein, da sonst die zurückfließende Flüssigkeit den in das Kühlrohr eintretenden Dämpfen nicht ausweichen kann, sondern von diesen zurückgedrängt und bisweilen aus dem Kühler herausgeschleudert wird.

## Eigenschaften:

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt  $211^{\circ}$ , spez. Gew. 1,0502 bei  $16^{\circ}$ .

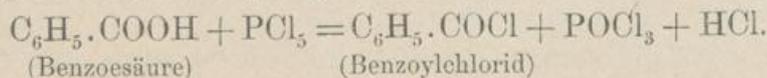
Um die Verseifung eines Esters kennen zu lernen, erhitzt man 2 g Benzoesäureäthylester mit 1 g Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser im Einschmelzrohr 2 Stunden auf  $150^{\circ}$ . Nach dem Erkalten der Röhre findet man gewöhnlich Kaliumbenzoat darin auskrystallisiert. Man spüle den Röhreninhalt mit einer geringen Menge warmen Wassers in ein Fraktionierkölbchen und destilliere einige Kubikcentimeter Flüssigkeit ab. Sie enthalten die Hauptmenge des gebildeten Aethylalkohols, den man mittelst der Jodoformreaktion (s. u.) nachweist. Die im Fraktionierkolben zurückbleibende Kaliumbenzoatlösung lässt beim Ansäuern mit Salzsäure Benzoesäure ausfallen, welche abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an ihren S. 153 angegebenen Eigenschaften erkannt wird.

Zum Nachweis des Aethylalkohols als Jodoform fügt man zu der zu prüfenden, etwas erwärmten Flüssigkeit ein Körnchen Jod und setzt darauf (mit einem Glasstabe) soviel Kalilauge hinzu, dass die Lösung gerade wieder entfärbt wird. Nach einiger Zeit — bei sehr kleinen Mengen von Alkohol erst nach mehreren Stunden — bildet sich ein hellgelber, aus mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen oder sechsstrahligen Sternchen bestehender Niederschlag von Jodoform, dessen charakteristischer Geruch sofort bemerkbar wird [Lieben, Ann. (1870) Suppl. 7, 218; Hager, Fres. (1870) 9, 492]. Dieselbe „Jodoformreaktion“ zeigen auch Aldehyd, Aceton, Milchsäure und einige andere Verbindungen.

**65. Benzoylchlorid:**  $C_7H_5OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ ,  
Benzoesäurechlorid.

*Litteratur:* Cahours, Ann. chim. phys. (1848) [3] 23, 334.

## Chemischer Vorgang:



## Darstellung:

61 g Benzoesäure,  
110 g Phosphorpentachlorid.

In einen  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden, trockenen Rundkolben, welcher 61 g geschmolzene und in erbsengrosse Stücke zerschlagene Benzoesäure enthält, füllt man im Digestorium 110 g gepulvertes Phosphorpentachlorid. Auch das Abwägen und Pulvern desselben muss unter dem Abzuge und zwar — wegen seiner Hygroskopizität — möglichst schnell geschehen. Man versieht nun den Kolben mit einem Steigrohre und mischt seinen Inhalt durch Umschütteln. Gewöhnlich beginnt die Reaktion bald von selbst: unter Selbsterwärmung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung wird die Masse flüssig. Nötigenfalls leite man die Reaktion durch gelindes Anwärmen des Kolbens ein. Ist sie vorüber, so erhitzt man den Kolben noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, verbinde ihn dann mit einem absteigenden Kühlrohre (ohne Mantel) und trennt das aus Phosphoroxychlorid (Siedepunkt  $110^{\circ}$ ) und Benzoylchlorid (Siedepunkt  $199^{\circ}$ ) bestehende Reaktionsprodukt durch wiederholte fraktionierte Destillation. Die zweite (und die folgende) Destillation nimmt man zweckmässig im Ladenburgschen Kolben (Fig. 15) vor. — Die Ausbeute beträgt etwa 90 Prozent der theoretisch möglichen. Das Präparat soll frei von Phosphoroxychlorid sein, was man in folgender Weise prüft: Einige Tropfen Benzoylchlorid werden mit einem geringen Ueberschuss von reiner, verdünnter Natronlauge gekocht, bis sie in Lösung gegangen sind. Die Flüssigkeit wird dann mit Salpetersäure angesäuert und mit Molybdatlösung versetzt, wobei kein gelber Niederschlag ausfallen soll. — Das Benzoylchlorid muss in gut schliessenden Flaschen mit Glasstopfen oder besser in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden.

## Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit von heftig stechendem Geruche. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei  $-1^{\circ}$ . Siedepunkt  $199^{\circ}$ , spez. Gew. 1,2122 bei  $20^{\circ}$ .

Liefert mit Wasser Benzoesäure und Salzsäure, und zwar

geht die Zersetzung in der Kälte nur sehr langsam, schnell in der Siedehitze vor sich (Versuch mit einigen Tropfen Benzoylchlorid im Reagensglase). Wichtiges Reagens, das zur Einführung der Benzoylgruppe in Amine, Alkohole und Phenole dient.

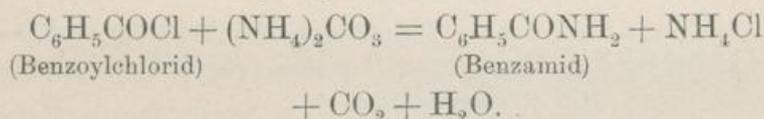
Fügt man z. B. Benzoylchlorid (1,5 g) zu Anilin (2 g) im Reagensglase, so erstarrt das Gemisch unter starker Erwärmung und Bildung von Benzanilid,  $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$ , und salzsaurem Anilin. Zur Entfernung des letzteren wird das zerkleinerte Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht. Das ungelöst bleibende Anilid zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt  $163^{\circ}$ .

Viele Verbindungen lassen sich zweckmässiger in kalter, wässriger Lösung durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoylieren (nach Schotten, Baumann).

**66. Benzamid:**  $C_7H_7NO = C_6H_5.CO.NH_2$ .

*Litteratur:* Liebig, Wöhler, Ann. (1832) **3**, 268; Gerhardt, Ann. chim. phys. (1853) [3] **37**, 317; V. Lehmann, Ber. (1893) **26** R., 100.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

*7 g Benzoylchlorid,*  
*14 g Ammoniumcarbonat.*

14 g fein gepulvertes Ammoniumcarbonat werden in einer kleinen Porzellanschale mit 7 g Benzoylchlorid, welches man allmählich hinzusetzt, im Digestorium innig verrieben. Falls der Geruch des Benzoylchlorids hierbei nicht ganz verschwindet, erwärmt man das Gemisch noch kurze Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade. Nach dem völligen Erkalten zieht man das Produkt zur Entfernung der Ammoniumsalze mit einer geringen Menge kalten Wassers aus, saugt ab, wäscht etwas mit Wasser nach und krystallisiert das un-

gelöst gebliebene Benzamid aus nicht zu viel kochendem Wasser um. — Die Ausbeute beträgt etwa 4,5 g Benzamid.

**Eigenschaften:**

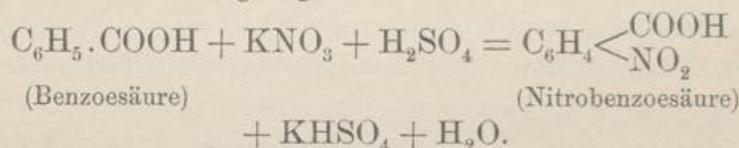
Farblose, monokline Tafeln. Schmelzpunkt 130°. Destilliert unter geringer Zersetzung bei etwa 290°. In kaltem Wasser wenig, in heissem, sowie in Alkohol und in Aether leicht löslich.

Beim Kochen mit Alkalilaugen oder mit Salzsäure leicht verseifbar zu Benzoesäure und Ammoniak (Nachweis beider Verseifungsprodukte!).

**67. m-, o- und p-Nitrobenzoesäure:**  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ .

*Litteratur:* Mulder, Ann. (1840) 34,297; Gerland, Ann. (1854) 91,187; Ernst, Jahresber. f. 1860, 299; Griess, Ber. (1875) 8,526, (1877) 10,1871; L. Liebermann, Ber. (1877) 10,862.

**Chemischer Vorgang:**



**Darstellung:**

100 g Benzoesäure,  
200 g Kaliumnitrat,  
300 g absolute Schwefelsäure.

In ein inniges Gemenge von 100 g vorher entwässerter (d. h. geschmolzener) und dann gepulverter Benzoesäure und 200 g fein zerriebenem Kaliumnitrat, das sich in einem etwa  $\frac{3}{4}$  Liter fassenden Becherglase oder in einer passenden Porzellanschale befindet, trägt man nach und nach unter fortwährendem Umrühren 300 g absolute Schwefelsäure (technisches „Monohydrat“) ein. Die Nitrierung erfolgt unter ziemlich starker Erwärmung; rotbraune Dämpfe treten dabei in erheblicher Menge nicht auf. Durch vorsichtiges, gelindes Erhitzen auf dem Sandbade führt man die Einwirkung zu Ende.

Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis sich in der anfangs ziemlich dickflüssigen Masse die gebildeten Nitrobenzoesäuren auf der Oberfläche des gleichzeitig entstandenen Kaliumbisulfats als ölige Schicht abgeschieden haben. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem festen, gelb gefärbten Kuchen, der leicht von der farblosen Salzmasse getrennt werden kann. Um die ihm noch anhängenden Verunreinigungen möglichst zu entfernen, erhitzt man ihn noch zweimal in einer Schale mit wenig Wasser zum Schmelzen, lässt erkalten und filtriert.

Das so erhaltene Säuregemisch besteht der Hauptmenge nach aus m-Nitrobenzoesäure (etwa 60 Prozent vom Gewichte der angewandten Benzoesäure); von der o-Nitrobenzoesäure bilden sich hierbei etwa 17 Prozent, während die isomere p-Verbindung nur in untergeordneter Menge (an 2 Prozent) auftritt. (Die beiden letztgenannten Verbindungen werden geeigneter durch Oxydation von o- und p-Nitrotoluol dargestellt.)

Die Trennung der drei Säuren geschieht am sichersten mit Hilfe ihrer Baryumsalze, die in Wasser verschieden löslich sind.

Neutralisiert man das in seinem zwanzigfachen Gewichte siedenden Wassers gelöste Säuregemisch mit klarem, heissen, konzentrierten Barytwasser (aus etwa 125 g Barythydrat), so fällt der grösste Teil des m-nitrobenzoesauren Baryums, noch verunreinigt mit Baryumsulfat, in Form gelb gefärbter, feiner Nadeln sofort aus, deren Menge nach dem Erkalten der Flüssigkeit noch zunimmt. Aus dem von der Mutterlauge durch Absaugen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Abpressen befreiten Salze erhält man die freie Säure durch Zerlegen mit Salzsäure.

Zu ihrer Reinigung wird sie mit Sodalösung in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt, vom ungelöst gebliebenen Baryumsulfat durch Filtrieren getrennt und aus dem Filtrat mit Salzsäure wieder gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist sie rein; die bei 100° getrocknete Säure schmilzt konstant bei 141—142°.

Die Mutterlauge vom m-nitrobenzoesauren Baryum enthält die Baryumsalze der o- und p-Nitrobenzoesäure, noch gemengt mit etwas m-Salz.

Man dampft sie auf dem Wasserbade fast zur Trockene und zieht den Rückstand 1—2mal mit einer geringen Menge kalten Wassers aus, von welchem das sehr leicht lösliche o-nitrobenzoesaure Baryum aufgenommen wird, während p- und m-nitrobenzoesaures Baryum ungelöst zurückbleiben.

Das Baryumsalz der o-Nitrobenzoesäure krystallisiert beim allmählichen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in prächtig ausgebildeten, glänzenden Tafeln von gelber Farbe. Die Säure, aus dem Salze mit Salzsäure frei gemacht, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $147^{\circ}$ .

Das Gemisch von p- und m-nitrobenzoesaurem Salz wird wieder in der zwanzigfachen Menge heissen Wassers gelöst, das beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene m-nitrobenzoesaure Baryum abfiltriert und in einer Probe des Filtrats die p-Nitrobenzoesäure versuchsweise mit Salzsäure abgeschieden. Zeigt dieselbe nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  nicht den richtigen Schmelzpunkt ( $240^{\circ}$ ), so ist sie noch mit m-Säure verunreinigt, und die Trennung der beiden Salze muss dann nach dem angegebenen Verfahren wiederholt werden, bis es gelingt, ein bei  $240^{\circ}$  konstant schmelzendes Produkt zu erhalten.

#### Eigenschaften:

m-Nitrobenzoesäure.	o-Nitrobenzoesäure.	p-Nitrobenzoesäure.
Farblose Nadeln oder monokline Tafeln.	Farblose, trikline Prismen.	Gelblich gefärbte Blättchen.
Schmelzp. $141-142^{\circ}$ .	Schmelzp. $147^{\circ}$ .	Schmelzp. $240^{\circ}$ .
Löslich in 425 Teilen Wasser von $16,5^{\circ}$ und in 10 Teilen Wasser von $100^{\circ}$ .	Löslich in 164 Teilen Wasser von $16,5^{\circ}$ . (Schmeckt sehr süß.)	Löslich in 1200 Teilen Wasser von $17^{\circ}$ und in 140 Teilen Wasser von $100^{\circ}$ .

Schmilzt unter  
heissem Wasser.

Das Baryumsalz  
krystallisiert mit  
4 H<sub>2</sub>O in glänzenden  
Nadeln, die in 265  
Teilen kaltem und  
in 19 Teilen Wasser  
von 100° löslich sind.

Schmilzt nicht  
beim Erhitzen mit  
Wasser; etwas flüch-  
tig mit Wasser-  
dampf.

Das Baryumsalz  
krystallisiert mit  
3 H<sub>2</sub>O in gelben,  
triklinen Krystallen,  
die in Wasser leicht  
löslich sind.

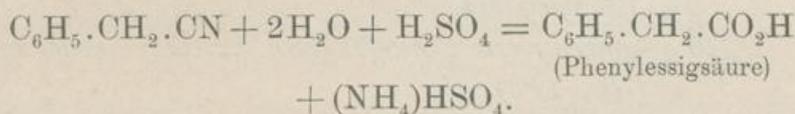
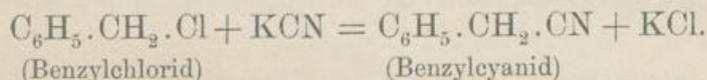
Das Baryumsalz  
krystallisiert mit  
5 H<sub>2</sub>O in gelblich  
gefärbten, monokli-  
nen Säulen, die in  
250 Teilen kaltem  
und in 8 Teilen  
Wasser von 100°  
löslich sind.

**68. Benzylcyanid:** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CN,  
Phenyllessigsäurenitril;

**Phenyllessigsäure:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH,  
α-Toluylsäure.

*Litteratur:* Cannizzaro, Ann. (1855) **96**,<sub>247</sub>; Mann, Ber. (1881) **14**,<sub>1645</sub>;  
Städel, Ber. (1886) **19**,<sub>1951</sub>; Hotter, Ber. (1887) **20**,<sub>82</sub>.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

100 g Benzylchlorid,  
100 g Alkohol,  
60 g Kaliumcyanid,  
55 ccm Wasser.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt löst man 60 g Kaliumcyanid von 99 Prozent<sup>1)</sup> in 55 ccm Wasser, giesst zu der erwärmten Lösung allmählich durch das obere Ende des Kühlrohres eine Lösung von 100 g Benzylchlorid in 100 g Alkohol und hält dann das Ganze etwa 3—4 Stunden hindurch auf dem Sandbade in gelindem Sieden.

Der Kolbeninhalt teilt sich alsbald in zwei Schichten, deren obere während des Siedens eine braunrote Farbe annimmt, und gleichzeitig scheiden sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes Krystalle von Kaliumchlorid ab. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegossen und die oben aufschwimmende alkoholische Lösung von Benzylcyanid von der unteren, wässrigen Flüssigkeit abgehoben und im Digestorium über freiem Feuer destilliert.

Nachdem der Alkohol und das Wasser entfernt sind, steigt das Quecksilber rasch auf 195°; der zwischen 195 bis 240° siedende Anteil wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rektifikation ein farbloses, zwischen 200 bis 235° siedendes Produkt, das hauptsächlich aus Benzylcyanid besteht. — Auf diese Weise geben 100 g Benzylchlorid 78 g des zwischen 200—235° siedenden Destillats, das sind 85 Prozent der der Gleichung entsprechenden Menge. Ohne weiter durch Destillation gereinigt zu werden, kann es sogleich zur Ueberführung in Phenyllessigsäure verwendet werden.

*50 g Benzylcyanid,*  
*110 g konzentrierte Schwefelsäure (= 60 ccm vom spez.*  
*Gew. 1,83),*  
*40 ccm Wasser.*

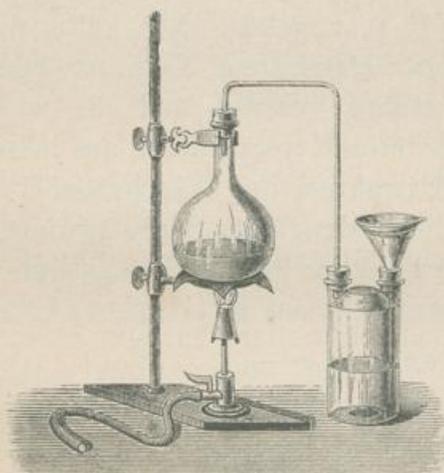
50 g rohes Benzylcyanid werden mit einer erkalteten Mischung von 110 g konzentrierter, roher Schwefelsäure und

---

<sup>1)</sup> Verwendet man unreines Kaliumcyanid, so entsteht neben Benzylcyanid auch Tribenzylamin.

40 ccm Wasser<sup>1)</sup> versetzt und in einem mit weitem, zweimal rechtwinklig gebogenen Abzugsrohr verbundenen Rundkolben von  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt so lange über freier Flamme erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen deutlich erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird nunmehr entfernt; in wenigen Augenblicken steigert sich die Reaktion bis zur stürmischen Heftigkeit; der aus zwei Schichten bestehende Kolbeninhalt gerät ins Sieden, und es entweichen in nicht unbeträchtlicher Menge Dämpfe, die zum grössten Teil aus unverändertem Benzyleyanid bestehen. Sie gelangen durch

Fig 32.



das zweimal rechtwinklig gebogene Abzugsrohr in eine zweihalsige, etwas Wasser enthaltende Woulffsche Flasche, in der sie sich am Boden als farbloses Oel ansammeln. Das Rohr ist so in den Hals der Waschflasche eingesetzt, dass es etwa  $\frac{1}{2}$  cm unterhalb des Stopfens endet und nicht in das Wasser eintaucht. Durch den anderen Hals der Waschflasche geht ein mit seinem Rohre in das Wasser eintauchender Trichter (Fig. 32).

<sup>1)</sup> Beim Mischen von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure giesse man stets die Säure allmählich und unter Umrühren in das Wasser.

Wenn die Dampfentwicklung beginnt, wird das Wasser in den Trichter hinauf geschleudert, an dem Verspritzen jedoch durch eine aufgelegte Porzellanschale verhindert.

Nachdem die erste heftige Reaktion, welche etwa 1 Minute andauert, vorüber ist, erwärmt man noch 2—3 Minuten und lässt dann erkalten. Die ganze Operation dauert in der Regel nicht ganz 10 Minuten. Beim Erkalten der gebräunten Flüssigkeit scheidet sich die Phenyllessigsäure in Form einer blättrigen, ziemlich harten, grauweiss gefärbten Krystallmasse ab, die durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und in sehr verdünnter Sodalösung aufgelöst wird. Dabei bleibt etwa entstandenes Phenylacetamid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH_2^1$ ), ungelöst. Die kalte, davon abfiltrirte Lösung von phenyllessigsaurem Natrium wird nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die wieder ausfallende Phenyllessigsäure durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Durch Extraktion der Waschwässer mit Aether lässt sich noch eine kleine Menge der Säure gewinnen. — Bei richtigem Verlauf der Reaktion beträgt die Ausbeute an Phenyllessigsäure etwa 70 Prozent der aus der Gleichung berechneten Menge.

#### Eigenschaften:

Reines Benzylcyanid ist eine farblose Flüssigkeit. Siedepunkt  $232^\circ$ , spez. Gew. 1,0171 bei  $17,5^\circ$ . Die Dämpfe rufen beim Einatmen Brustschmerzen hervor.

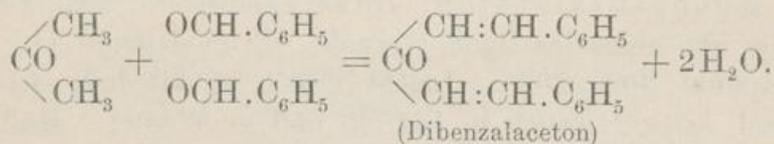
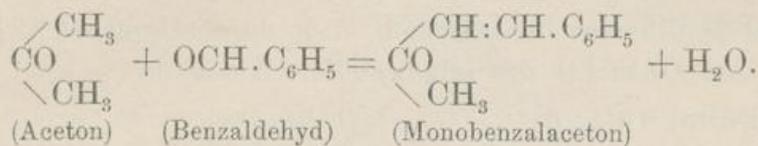
Phenyllessigsäure krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern. Schmelzpunkt  $76\frac{1}{2}^\circ$ . Siedepunkt  $265\frac{1}{2}^\circ$  (korrig.). In kaltem Wasser schwer, in siedendem, sowie in Alkohol und in Aether leicht löslich. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Benzoesäure über.

<sup>1)</sup> Dasselbe tritt besonders dann in grösserer Menge auf, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Benzylcyanid nicht hinreichend heftig war; erhitzt man anfänglich nicht lange oder nicht hoch genug, so verläuft die Reaktion langsamer, und es tritt dann beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaktion ein, welche die Bildung grösserer Mengen Phenylacetamid veranlasst. Es lässt sich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser reinigen. — Blättchen; Schmelzpunkt  $154-155^\circ$ , siedet bei  $281-284^\circ$ . (Purgotti, Gazz. chim. [1890] **20**,<sup>173</sup>, 593.)

**69. Benzylidenacetone:**  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ ,  
Benzalacetone, Methylcinnamylketone.

*Litteratur:* Schmidt, Ber. (1881) 14, 1400; Claisen, Ponder, Ann. (1884) 223, 139.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

15 g Benzaldehyd,  
1350 ccm Wasser,  
30 g Aceton,  
15 g Natronlauge von 10 Proz.

In einem gut schliessenden Scheidetrichter von etwa 2 Liter Inhalt werden 15 g Benzaldehyd und 30 g (aus der Bisulfidverbindung abgeschiedenes) Aceton mit 1350 ccm Wasser tüchtig durchgeschüttelt und der nicht ganz klaren Mischung 15 g 10prozentige, carbonatfreie Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald milchig durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmählich zu einer unteren, öligen Schicht von hellgelber Farbe vereinigen. Nach 4tägiger Einwirkung schüttelt man mit Aether aus, trocknet den gelb gefärbten, ätherischen Auszug über Calciumchlorid und reinigt das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Oel, das aus einem Gemenge von Mono- und Dibenzalacetone besteht, durch einmalige Rektifikation unter vermindertem Druck, wobei nach dem Abdestillieren des Monobenzalacetons (unter einem Druck von 25 mm zwischen 151—153°) das Dibenzalacetone  $[\text{CO}(\text{CH:CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]$  als dickes, braun gefärbtes Oel zurückbleibt. Letzteres entsteht hierbei nur in

geringer Menge. In Aether aufgenommen, wird es nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als braun gefärbte, weiche Masse erhalten, die aus Alkohol leicht farblos krystallisiert.

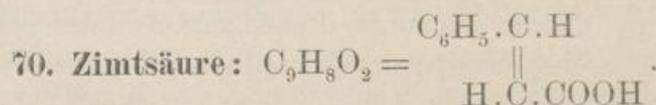
Das durch einmaliges Destillieren gereinigte Benzalacetone bildet ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel, das alsbald unter merklicher Erwärmung zu einer Krystallmasse erstarrt. — 15 g Benzaldehyd liefern fast regelmässig 13 g einmal destilliertes Benzalacetone, d. h. durchschnittlich 85 Prozent vom Gewichte des angewandten Aldehyds.

**Eigenschaften:**

**Monobenzalacetone:** Dicke, glänzende, quadratische Tafeln von cumarinartigem Geruche. Schmelzpunkt 41—42°, Siedepunkt 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin und in Wasser. Ruft auf empfindlichen Hautstellen Brennen hervor.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel-orangeroter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. Liefert, in geschmolzenem Zustande mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, eine krystallinische Doppelverbindung. Addiert leicht 2 Atome Brom unter Bildung von Benzylidenacetone-dibromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ , vom Schmelzpunkt 124—125°. Mit Hydroxylamin entsteht das bei 115—116° schmelzende Benzylidenacetoxim,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : NOH$ , mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gelbes Benzylidenacetonephenylhydrazon,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , vom Schmelzpunkt 156—157°.

**Dibenzalacetone:** Blättchen. Schmelzpunkt 112°. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Chloroform, viel schwerer in Aether und in Alkohol. Färbt sich, mit rauchender Salzsäure übergossen, dunkelrot, ohne sich zu lösen.



*Litteratur:* Perkin, Ber. (1875) 8,1599; Jahresb. f. 1877, 739; Tiemann, Herzfeld, Ber. (1877) 10,68; Edeleano, Budistheano, Bull. (1890) [3] 3,191. D.R.-P. 21162; vergl. Ber. (1883) 16,449.