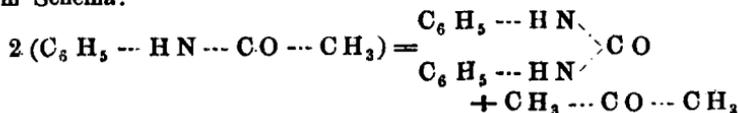


	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	73.58	73.75	—
H	5.66	5.84	—
N	13.20	—	13.38
O	7.54	—	—
	100.		

Es wurden ca. 10 pCt. des angewandten Acetanilids an Diphenylharnstoff erhalten. Es liegt hier am nächsten den Process nach dem Schema:



aufzufassen.

Dass hier jedoch wirklich Aceton gebildet wird, möchte ich bezweifeln, wenigstens habe ich dasselbe niemals beobachten können. Wahrscheinlicher ist es mir, dass Aethan und Kohlenoxydgas entweichen. Letzteres ist wenigstens in den austretenden Gasen reichlich nachzuweisen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

### 123. O. Wallach: Bemerkung über die Darstellung der Dichloressigsäure und ihres Aethers.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.  
(Eingegangen am 5. März.)

In dem letzt erschienenen Heft der Berichte (S. 288) macht Hr. C. O. Cech in Gemeinschaft mit P. Schwebel eine Mittheilung, auf die ich mich genöthigt sehe, um Missverständnissen vorzubeugen, einige Worte zu erwidern.

Die Verfasser wollen genau nach meiner Vorschrift aus Chloral und Cyankalium Dichloressigsäureäther dargestellt haben und haben dabei eine schlechte Ausbeute erhalten — nämlich aus 100 Gr. Chloralhydrat 20 Gr. Aether: ein Resultat, welches nur auf das angewandte Material, nicht auf die angegebene Methode zurückzuführen ist. In hiesigen Institut sind viele Kilo des Dichloressigäthers dargestellt worden und die Ausbeute war immer eine zwar nicht quantitative, aber doch sehr befriedigende. Noch heute liess ich aus 100 Gr. Chloralhydrat und 50 Gr. käuflichem, gut gepulvertem Cyankalium (Kal. cyan. pur. fus. aus der Marquart'schen Fabrik) den Aether darstellen. Es wurden siebenzig Gramm<sup>1)</sup> mit Wasserdämpfen destillirten Aethers

<sup>1)</sup> Eine Ausbeute, welche sich unzweifelhaft noch bedeutend steigern lässt

gewonnen, während also Cech und Schwebel aus derselben Quantität nur zwanzig Gramm erhielten.

Schon in den Annalen (173. 293) habe ich ausdrücklich gesagt: „... dass die Ausbeute an Dichloressigäther der Reinheit des Cyankaliums proportional wächst<sup>1)</sup> und dass chemisch reines, aus Blausäure und alkoholischem Kali dargestelltes Cyankalium die fragliche Umsetzung in ausgezeichneter Weise zeigt“. Cyankalium, welches z. B. einige Mengen freies Alkali enthält, kann natürlich keine gute Ausbeute an Dichloressigäther geben, weil ich gezeigt habe (l. c. 292), dass alkoholisches Kali schon in der Kälte den Aether augenblicklich verseift.

Die Herren Verfasser meinen ferner: „Da der Dichloressigsäureäthyläther, wenn er einige Stunden mit Cyankalium in Berührung bleibt, sich in eine braune, schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandelt, so ist es nothwendig, den Aether sogleich nach beendeter Reaction in Wasser zu giessen, jedoch auch vom Wasser baldmöglichst zu trennen, da er sich bei längerer Berührung mit demselben theilweise löst.“

Dass Dichloressigsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur sich in eine braune, schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandeln könne, ist an sich nicht gut denkbar und um so weniger glaublich, als Amato<sup>2)</sup> als Zersetzungsprodukte des Aethers mit CNK wohl characterisirte andere Produkte erhalten hat. Bekannt ist es indess, dass alkoholische Lösungen von Blausäure und Cyankalium sich unter Umständen schnell unter den von Cech und Schwebel beobachteten Erscheinungen zersetzen und diese Zersetzungsprodukte können dann den gebildeten Aether verunreinigen. Ich habe das unter den in Rede stehenden Bedingungen (namentlich, wenn ein zu grosser Ueberschuss von Cyankalium zur Reaction in Verwendung gekommen war) auch häufig beobachtet. Es ist ja aber natürlich, dass man zweckmässiger Weise nach dem Verlauf der Reaction zwischen Cyankalium und Chloral mit der Verarbeitung des Reactionsprodukts nicht warten wird, bis jene unerquicklichen Verhältnisse eingetreten sind. Sollte eine unvermeidliche Verzögerung dieselbe aber dennoch zufällig herbeigeführt haben, so ist es nur nöthig, das ganze dunkelbraun gefärbte Produkt in starkem Wasserdampfstrom der Destillation zu unterwerfen. Es geht dann der Aether mit überschüssigem Alkohol vollständig wasserhell in die Vorlage über und kann durch Zusatz von Wasser leicht aus der übergegangenem Flüssigkeit abgeschieden werden.

<sup>1)</sup> Da die Ausbeute an Aether selbstverständlich so stark abhängig von der Qualität des angewandten Cyankaliums ist, so habe ich jene in meinen früheren Mittheilungen nie nach Procent anzugeben mir erlaubt, sondern mich damit begnügt, die Methode als eine brauchbare und ergiebige zu empfehlen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. Ph. 162. 389; diese Ber. V, 290; VII, 81.

Eine theilweise Zerstörung des Aethers kann in diesem Fall nur befürchtet werden, wenn in Folge der Anwendung sehr schlechten Cyankaliums oder eines unnöthigen Ueberschusses von letzterem die Flüssigkeit sehr stark alkalisch wird. Aber selbst dieser Schädlichkeit lässt sich steuern, wenn man die Flüssigkeit vor der Destillation mit Wasser annähernd neutralisirt. Dass nun Wasser den Aether bei längerer (d. h. Tage und Wochen langer) Berührung merklich zersetzt, ist richtig; dass indess kaltes Wasser den Aether so erheblich lösen soll, dass man ihn möglichst schnell davon trennen muss, kann ich durch meine Beobachtungen nicht bestätigen. Im Gegentheil wird der Aether, wie ich früher schon angegeben habe, besonders vortheilhaft (wenn auch vielleicht mit geringem Verlust) durch Destillation mit Wasser gereinigt.

Was nun endlich die Darstellung der freien Dichloressigsäure aus ihrem Aether betrifft, so möchte ich gegenüber der von Cech und Schwebel gemachten Mittheilung bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass ich vor einiger Zeit (IX, 1212) in Gemeinschaft mit F. Oppenheim eine Methode zur Darstellung dieser Verbindung mitgetheilt habe, welche sehr zufriedenstellende Resultate giebt. Wir erhielten u. a. aus 29 Gr. dichloressigsäurem Kalium 21 Gr. wasserfreie Dichloressigsäure, so dass also diese Methode vor den bis jetzt bekannten den Vorzug verdienen dürfte.

#### 124. H. Hübner und K. Buchka: Ueber Phenoxylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. März.)

Im Jahrgang 1876, S. 680 der Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, haben wir eine Untersuchung über eine Säure aus Cyanbenzoyl veröffentlicht. Mit einer Mittheilung über diese von uns Phenoxylsäure genannte Verbindung in diesen Berichten haben wir gezögert, um über dieselbe nach ihrer vollständigen Untersuchung, im Zusammenhang berichten zu können. Da aber der eine von uns durch eine Verwundung der Hand am Arbeiten verhindert ist und wir kürzlich von befreundeter Seite hörten, dass auch andere Chemiker dieser Säure auf der Spur sind, theilen wir unsere bereits weiter vorgeschrittene Arbeit kurz hier mit.

Das zuerst von Wöhler und Liebig dargestellte Benzoylcyanid  $C_6H_5COCN$  zerfällt, wie diese Forscher nachwiesen, bei der Behandlung mit Wasser oder leichter bei Erwärmung mit wässrigen Lösungen von Alkalien oder Säuren in Benzoësäure und Cyanwasserstoff, oder Alkalibenzoat und Cyanmetall.