

Die Lösung des Farbstoffs in Ammoniak giebt mit Kupfersulfat einen braunen Niederschlag, welcher aus einem basischen Kupfersalz besteht.

Werden die salzsauren Lösungen des Farbstoffes mit Bromwasser versetzt, so entsteht ein rother, flockiger Niederschlag, das Pyrotartryleosin.

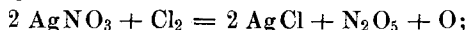
	Ber. für $C_{17}H_{12}Br_4O_6$	Gefunden
C	32.27	32.0 pCt.
H	1.9	1.55 »
Br	50.63	50.36 »

Die verdünnten alkalischen Lösungen der Verbindung besitzen rein rosa Farbe und fluoresciren schwach. Nach Prof. Sundell's Bestimmung zeigen sie im Spektrum ein Absorptionsband von Wellenlängen $543\mu\mu - 515\mu\mu$ (dicke Schicht). — Das basische Kupfersalz der Verbindung ist rothbraun.

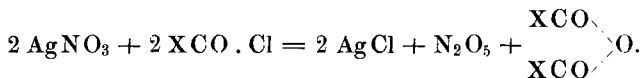
315. Br. Lachowicz: Ueber eine neue Bildungsweise der Säureanhydride.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

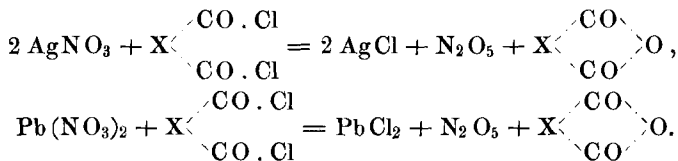
Wie bekannt, erfolgt die Einwirkung von Chlor auf salpetersaures Silber nach folgendem Schema:



es dient namentlich diese Reaktion zur Darstellung von N_2O_5 . In derselben Weise wirken auch die Säurechloride auf salpetersaures Silber oder Bleinitrat ein, mit dem Unterschiede aber, dass die frei werdenden Säureradikale durch das frei werdende Sauerstoffatom zusammengebunden werden und Säureanhydride bilden.



Dasselbe gilt auch für die zweibasischen Säuren, wo die an einem Molekül frei werdenden Carboxylreste in Folge der Reaktion durch das Sauerstoffatom zusammengebunden werden:



Wie die unten angegebenen Thatsachen zeigen, lassen sich auf diese Weise die Säureanhydride ebenso gut der ein-, wie zweibasischen Säuren, der Fett-, sowie der aromatischen Reihe darstellen. Da die Reaktion sehr leicht verläuft, die Behandlungsweise sehr einfach und die Ausbeute fast theoretisch ist, kann man diese Reaktion als eine allgemeine Methode zur Darstellung der Säureanhydride mit Nutzen anwenden.

Die bisherigen Darstellungsmethoden der Säureanhydride beruhten auf der Entziehung eines Moleküls von Wasser aus zwei, bezw. einem Molekül der Säure. Diese Entziehung geschah entweder unmittelbar oder mittelbar. Die unmittelbare Entziehung von Wasser konnte nur bei zweibasischen Säuren mit Nutzen angewendet werden, denn bekanntlich geben die einbasischen Säuren in Gegenwart von Körpern, die begierig Wasser anziehen, nur schwer Anhydride und durch blosses Erwärmen keine. Die mittelbare Entziehung eines Wassermoleküls, die sich nur bei einbasischen Säuren anwenden lässt, geschieht durch Elimination dieser Elemente, welche die zur Bildung eines Moleküls Wasser nöthigen Atome ersetzen, das ist durch Aufeinanderwirken einerseits eines Säurechlorids, andererseits eines Salzes. Die oben erwähnte Reaktion zwischen Säurechloriden und Silber- oder Bleinitraten giebt eine allgemeine Methode für die einbasischen, wie zweibasischen Säuren an die Hand und beruht nicht auf der Entziehung eines Wassermoleküls, sondern auf der Verbindung zweier einatomigen oder eines zweiatomigen Säureradikals in statu nascendi mit einem Sauerstoffatom.

Die Einwirkung der Säurechloride auf salpetersaures Silber geht sehr heftig vor sich, deshalb eignet sich aus diesem, sowie aus anderen Gründen viel besser das salpetersaure Bleioxyd. Es wurden Versuche mit Chloriden der ein- und zweibasischen Säuren, sowohl der Fett- wie der aromatischen Reihe durchgeführt. Die Behandlungsweise ist mehr oder weniger dieselbe. Alle Säurechloride wirken fast mit derselben Energie auf salpetersaures Bleioxyd; da aber die Temperatur der Reaktion für die niedriger siedenden Chloride höher liegt als ihre Siedepunkte, und für andere wiederum niedriger als die Schmelzpunkte der sich bildenden Anhydride, so muss auch die Behandlungsweise insofern modificirt werden. Als Beispiele mögen die nachstehenden Anhydride, welche nach dieser Methode erhalten wurden, dienen:

Benzoësäureanhydrid wird folgendermaassen erhalten: Fein gepulvertes und trockenes salpetersaures Bleioxyd wird mit Benzoylchlorid in solchem Verhältnisse vermengt, dass auf ein Molekül des letzteren mindestens sechs Moleküle des ersteren kommen. Schon nach leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt die Reaktion ein; es entwickeln sich Dämpfe von Stickstoffoxyden, während das Anhydrid sowie das Chlorblei gebildet werden. Nach Beendigung der anfänglichen heftigen Reaktion erwärmt man den Kolben noch einige Stunden

auf dem Wasserbade, indem man ihn von Zeit zu Zeit schüttelt. Nach dem Abkühlen extrahirt man mit Aether, aus welchem das Anhydrid in grossen, rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 41° schmelzen. Alle Eigenschaften haben den mit Aether ausgezogenen Körper mit Benzoësäureanhydrid identificirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden
C	74.33	73.91 pCt.
H	4.24	4.32 »

Die Ausbeute an chemisch reinem Anhydrid beträgt 75 pCt., anstatt der theoretischen 80. Erhitzt man Benzoylchlorid mit salpetersaurem Bleioxyd über freiem Feuer, so wird neben dem Anhydrid auch ein gelber Körper erhalten, wahrscheinlich ein Produkt der Einwirkung der Stickstoffoxyde, welcher aber weiter nicht untersucht wurde.

Essigsäureanhydrid bildet sich in derselben Weise. Die Einwirkung von Acetylchlorid auf salpetersaures Bleioxyd beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Da aber die sich entwickelnden Stickstoffoxyde einen Theil des Acetylchlorids fortreissen, musste das Verfahren etwas geändert werden. Es wurde nämlich das Acetylchlorid in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler verbunden und in kleinen Portionen die entsprechende Menge von trockenem und fein gepulvertem Bleinitrat so lange eingetragen, als die Reaktion ohne Erwärmen vor sich ging. Hierauf wurde noch eine bestimmte Menge von salpetersaurem Bleioxyd zugesetzt und 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit trockenem Aether extrahirt und mittelst Destillation von dem letzteren getrennt. Der Siedepunkt des auf diese Weise erhaltenen Produktes lag bei 135 — 136° (uncorrigirt). Alle anderen Eigenschaften erwiesen die Identität mit Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute an völlig reinem Anhydrid beträgt 58 pCt., anstatt der theoretischen 64.

Phtalsäureanhydrid wird in derselben Weise dargestellt, wie das Benzoësäureanhydrid. Die Reaktion beginnt bei der Temperatur 30 — 40° . Der Umstand, dass das Phtalsäureanhydrid erst bei der Temperatur 128° schmilzt und in Folge dessen die ganze Masse bald fest wird, macht es nothwendig, dass man das Phtalsäurechlorid zuerst in gleicher Volummenge trockenem Benzols löst, hierauf gepulvertes Bleinitrat zusetzt und in einem, mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde das gebildete Anhydrid mit Benzol ausgezogen, aus welchem dieses in weissen, kleinen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde bei 128° gefunden, und aus allen anderen Eigenschaften konnte an der Identität des Phtalsäureanhydrids nicht gezweifelt werden. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Benzoösäureanhydrid, sowie Phtalsäureanhydrid lassen sich unverändert aus 97 procentigem Alkohol umkrystallisiren. Längeres Erwärmen verwandelt sie theilweise in entsprechende Säuren. In concentrirter Essigsäure lösen sich beide ziemlich leicht auf, verwandeln sich aber in Säuren und krystallisiren als solche aus.

Diese drei Beispiele, welche absichtlich so ausgewählt wurden, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sich diese Reaction zur Darstellung der Anhydride der ein- und zweibasischen Säuren anwenden lässt, lassen keinen Zweifel übrig, dass sich auch alle anderen Anhydride in derselben Weise bilden können.

Lwów (Galizien) im Mai. Chem. technologisches Laboratorium.

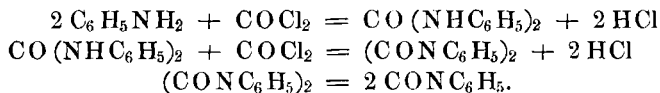
316. Willibald Hentschel: Notizen.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Zur Darstellung von Phenylcyanat.

Phenylcyanat ist zuerst von Hofmann durch trockene Destillation von Oxalyldiphenylguanidin oder von Diphenylharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Eine brauchbare Methode zur Darstellung erheblicher Quantitäten des Körpers ergab indess erst die Beobachtung desselben Forschers, dass Phenylurethan — beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid — das Cyanat liefert; natürlich ist auch dieser Weg kein einfacher und erklärt sich vielleicht aus der umständlichen Darstellungsweise, dass ausser den schönen Untersuchungen Hofmann's keine weiteren Studien über den seit 1850 bekannten, überaus anziehenden Körper vorliegen. Die nachstehend beschriebene Methode, welche es gestattet, das Phenylcyanat im Grossen und ohne alle Schwierigkeit darzustellen, beansprucht deshalb einiges Interesse.

Ich wurde zu dem Phenylcyanat zuerst durch Erwägungen geführt, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:



In der That genügte es, Carbanilid in einer Retorte zu schmelzen und einen Strom von Phosgen gas überzuleiten, um die Bildung des Cyanats herbeizuführen; es geht ein wasserklares Oel über, welches den von Hofmann für das Phenylcyanat angegebenen constanten