

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 Reaktion 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.

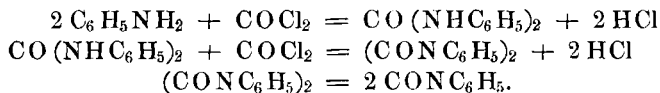
316. Willibald Hentschel: Notizen.

(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

Siedepunkt von 163° zeigt und einen stechenden unerträglichen Geruch verbreitet. Unter Berücksichtigung der früher angegebenen leichten Darstellungsweise von Carbanilid (Phosgen gas und in Wasser suspendirtes Anilin) bietet diese Methode eine sehr bequeme Handhabe, zum Phenylcyanat zu gelangen; in der That habe ich Carbanilid zur Reinigung in das Cyanat verwandelt, das letztere giebt beim Stehen mit Wasser ein reines weisses Krystallpulver von Carbanilid.

Eine noch viel einfachere Darstellungsmethode des Phenylcyanats ergab die Frage, ob sich dieses nicht unmittelbar aus Anilin und Phosgen bilden könne? Die Thatsache, dass sowohl nach den Erfahrungen von Hofmann, wie auch nach meinen früheren Beobachtungen Anilin und Phosgen Carbanilid liefern, sprach nicht abschliessend gegen jene Auffassung, da Hofmann Phosgen auf überschüssiges Anilin einwirken liess und ich in Gegenwart überschüssigen Wassers gearbeitet hatte, das Phenylcyanat aber sowohl mit Wasser, wie auch mit Anilin zu Carbanilid zusammentritt. Diese Erwägungen veranlassten mich, Phosgen auf trockenes, salzsaures Anilin einwirken zu lassen. Ich schmelze das letztere in einer Retorte und verfähre wie mit Carbanilid; es geht reines Phenylcyanat über und zwar bis zum Verbrauch alles Anilinsalzes. Man könnte wohl daran denken, zu gleichem Zweck Phosgen über heisses Anilin zu leiten, — da der Siedepunkt des Cyanats aber dem des Anilins sehr nahe kommt, würde sicher Anilin mit übergerissen werden und würde man nur ein Gemenge von Carbanil und Anilid als Destillat erhalten. — Das rohe Phenylcyanat scheint beträchtliche Mengen von Salzsäure zu lösen und zeigt dann die Eigenthümlichkeit, nach einigem Stehen zu erstarren; diese Neigung wurde nach der Destillation, bei welcher Salzsäuredämpfe auftreten, nicht mehr bemerkt; es scheinen demnach dem Phenylcyanat schwach basische Eigenschaften zuzukommen, eine Meinung, welche ich vermuthungsweise aussprechen möchte; bekanntlich addirt sich auch Cyansäure zu Chlorwasserstoffsäure zu einer unbeständigen Verbindung.

II. Zur Darstellung von Säureanhydriden.

Die Widerstandsfähigkeit der Essigsäure gegen wasserabspaltende Mittel ist charakteristisch und findet ihre Illustration in der Beobachtung von Gal und Étard, dass selbst Phosphorpentooxyd nur geringe Mengen Anhydrid bildet. Die Darstellung der Fettsäureanhydride überhaupt erfolgt fast ausschliesslich durch Vermittelung der betreffenden Säurechloride; nun ist die seit längerer Zeit bekannte Bildungsweise des Acetylchlorids aus Essigsäure und Phosgen (Kempf, Journ. pr. 1, 402) bisher nicht zur Ausbildung einer Methode für Anhydridbildung benutzt worden, wengleich eine solche sich aus jener Beobachtung von selbst ergibt. Das Acetanhydrid wird seit einiger Zeit

in der »Chemischen Fabrik, vorm. Hofmann und Schoetensack¹⁾, in Ludwigshafen a. R.« nach dieser Methode dargestellt.

Durch Schmelzen entwässertes, essigsäures Natron wird im Rührkessel über den Siedepunkt des Essigsäureanhydrids erhitzt und ein starker Strom von Phosgen übergeleitet; es geht von aufgenommenem Chlorkohlenoxyd sehr unangenehm riechendes, unreines Anhydrid über, dessen Brauchbarkeit sich mit der Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln steigert. Auch für die Darstellung anderer Säureanhydride ist diese Methode angewendet worden; es wurde bislang mit propionsäurem, buttersäurem und benzoësaurem Natron gearbeitet; in diesen Fällen entstand jedesmal ein Gemenge von Säureanhydrid und Chlorid, ein Resultat, welches natürlich den Werth der Methode nicht beeinträchtigt.

III. Zur Darstellung von Monochloressigsäure.

Auf die Bildung von Essigsäureanhydrid aus Chloracetyl und Eisessig einerseits, auf die Spaltung des Anhydrids durch Chlor in Chloracetyl und Monochloressigsäure andererseits lässt sich ein Verfahren zur Darstellung von Monochloressigsäure gründen, welches gestattet, aus beschränkter Menge Acetanhydrid beträchtliche Mengen Chloressigsäure zu gewinnen. Die Grundlage des Verfahrens ergibt sich aus der Zusammenstellung der Eingangs erwähnten Umsetzungen:

1. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{CH}_3\text{COCl}$
2. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HCl}$
3. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{u. s. w.}$

Ich bringe eine geringe Menge (mehrere Kilo) Acetanhydrid in ein mit Rückflusskühler versehenes, mehrfach tubulirtes Reaktionsgefäss und leite unter gleichzeitigem Zufließen von wasserfreiem Eisessig einen Strom trockenen Chlorgases in das auf 100° erhitzte Anhydrid. So lange noch viel Chlor aufgenommen wird, setze ich den Prozess fort und destillire dann das Gemenge von Chloracetyl, Essigsäure, Anhydrid und Chloressigsäure, um das zwischen 180—187° siedende Produkt gesondert aufzufangen; dasselbe bildet bei zweckentsprechender Leitung des Vorgangs die Hauptmenge des Rohproduktes. Die Ausbeute hängt vorzüglich von einer guten Rückflusskühlung ab, da mit den entweichenden Strömen von Chlorwasserstoffsäure leicht beträchtliche Mengen Chloracetyl verloren gehen.

IV. Zur Darstellung von Harnstoff.

Bei dem weiten Interesse, welches dieser Körper beansprucht, wird eine sehr ergiebige Darstellungsmethode desselben den Fach-

¹⁾ Diese Fabrik hat Patentgesuche für die angeführten Gegenstände eingereicht.

genossen nicht ohne Interesse sein. Es ist bekannt, dass organische Säureäther durch Ammoniak allgemein in die Alkohole resp. Phenole und Säureamide zerfallen. In dem Phenylcarbonat habe ich einen Aether gefunden, welcher sich vorzüglich zur Darstellung von Carbamid eignet. Der Aether entsteht in fast theoretischer Menge beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von Phenol in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge. Zur Darstellung des Carbamids schmilzt man denselben im Wasserbade und leitet einen starken Strom trocknen Ammoniakgases ein. Sobald das Gas sich durch starken Geruch bemerkbar macht, giesst man die Schmelze in heisses Wasser; beim Erkalten sondert sich die Lösung in eine dunklere Phenolschicht und eine wässrige Lösung von Harnstoff. Die letztere wird stark eingeeengt und der auskrystallisirte Harnstoff mit etwas Alkohol bis zur Entfärbung gewaschen.

5 kg Carbonat ergab so 1 kg Harnstoff; aus der öligen Abscheidung gewinnt man durch Destillation nahezu die berechnete Menge Phenol zurück.

V. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbanilid.

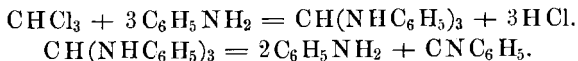
(Vorläufige Mittheilung.)

Ich habe schon früher den Diphenylharnstoff der Einwirkung von Alkalien unterzogen in der Erwartung, dass sich derselbe — entsprechend der Umlagerung von Diphenylcarbonat in Salicylsäure — in Amidobenzoësäure umlagern würde.

An Stelle dessen bildete sich Triphenylguanidin (s. Journ. pr. 27, 498).

Ich sah mich durch folgende Erwägungen zur erneuten Inangriffnahme des Problems veranlasst:

1. Ist auf die Neigung der Anilide unter Anilinabspaltung phenylcarbylaminartige Verbindungen zu bilden, Rücksicht zu nehmen. Wenn z. B. Anilin, Chloroform und Natronhydrat Phenylcarbylamin liefern, so darf man dieser Bildung füglich eine Auffassung zu Grunde legen, wie sie die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:

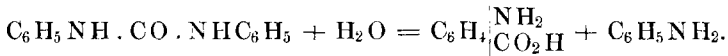
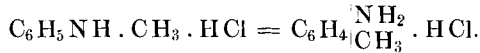


Dieser Auffassung ordnet sich auch die Bildung von Triphenylguanidin (Phenylcarbylamindianilid) aus Carbanilid unter:



2. Ganz anders verhält sich Methylanilin (und voraussichtlich auch die hypothetischen Methanilide mit mehreren Anilinresten)

Säuren gegenüber; wenigstens liefert Methylanilin mit Halogenwasserstoffsäuren nach Hofmann Toluidin, eine der interessantesten Umlagerungen, welcher die vorausgesetzte Umlagerung von Carbanilid in Amidobenzoëssäure sehr nahe steht; zur Verdeutlichung mögen die folgenden Gleichungen dienen:



Diese Voraussetzungen scheinen sich in der That zu befestigen; ich habe zunächst die Einwirkung der Schwefelsäure auf Carbanilid studirt. Reines Carbanilid löst sich in 66grädiger Schwefelsäure schon in der Kälte und bildet eine schwach gelbliche klare Lösung, welche sich tagelang unverändert aufbewahren lässt; digerirt man aber Carbanilid etwa mit dem 5fachen Gewicht an Schwefelsäure nur $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, so ist das erstere ohne sichtliche Reaction vollkommen zersetzt; die Lösung scheidet beim Eingiessen in Wasser kein Carbanilid mehr aus. Die stark verdünnte Lösung wird mit reinem (kalkfreiem) kohlen-sauren Baryt übersättigt, von schwefelsaurem Baryt Baryt abfiltrirt und auf freiem Feuer eingedampft; es scheiden sich hierbei büschelförmig gruppirte Krystallnadeln ab, welche noch heiss von der übrigen Lösung getrennt werden; die letztere liefert eine Ausscheidung von sehr reiner Sulfanilsäure, wenn man mit heissem Wasser verdünnt, den Baryt eben mit Schwefelsäure ausfällt und eindampft; die Sulfanilsäure wurde an den charakteristischen rasch verwitternden Krystallen erkannt, durch die Bromwasserreaction und eine Schwefelbestimmung bestätigt.

0.4706 g der bei 100^0 getrockneten Substanz lieferten 0.6271 g BaSO_4 , entsprechend 18.2 pCt. Schwefel (gegenüber 18.5 pCt. für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}\text{NH}_2$ berechnet).

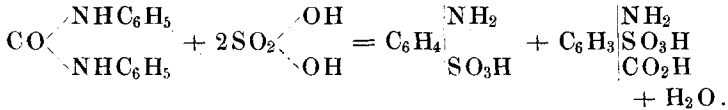
Die zuerst ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle zeigten einen Baryumgehalt von 24.75 pCt. (0.2937 g der bei 100^0 getrockneten Substanz ergaben nach dem Glühen im Platintiegel, Betupfen mit Schwefelsäure und abermaligem Glühen 0.1237 g BaSO_4 , entsprechend 24.75 pCt. Baryum.)

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte die Verbindung einen constanten Baryumgehalt von 24.2 pCt.; der anfängliche Mehrgehalt an Baryum liess sich auf eine Verunreinigung der Verbindung durch BaSO_4 zurückführen.

Ich vermuthe nun in dieser Verbindung das Barytsalz einer Amidobenzoësulfoensäure, mit welcher Annahme sich die obige Baryumbestimmung genau verträgt: berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_6\text{NSO}_5)_2\text{Ba}$ 24.1 pCt. Baryum; in der That lässt sich aus jenem Barytsalz eine in Wasser leicht lös-

liche Säure isoliren, von deren Untersuchung ich indess bis jetzt abgehalten worden bin.

Sollte sich diese Meinung bestätigen, so hätte sich das Carbanilid in folgender Weise umgelagert:



Ludwigshafen a/Rh., Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack.

317. Br. Radziszewski: Ueber die Oxydation mittelst Wasserstoffsperoxyds.

(Eingegangen am 28. Mai.)

[Erste Mittheilung.]

Ueber die Oxydation der Glyoxaline und Oxaline.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt fabricirt seit einiger Zeit eine dreiprocentige Wasserstoffsperoxydlösung, die er für wissenschaftliche Zwecke mit besonderer Sorgfalt vorbereitet, und in einem Zustande liefert, welcher nichts zu wünschen übrig lässt; deshalb meine ich, dass dieses Präparat in vielen Fällen wichtige Dienste leisten, und eine allgemeine Anwendung finden kann. Es hinterlässt nämlich bei der Oxydation keine Nebenprodukte, und an die Oxydation mittelst activen Sauerstoffs reihen sich viele Fragen an, die sowohl für den Chemiker, als auch für den Physiologen, nicht gleichgültig sein können. Aus meinen Untersuchungen folgt, dass das Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung ein kräftiges Oxydationsmittel ist, worüber ich Gelegenheit haben werde einiges näher mitzutheilen. Gegenwärtig beschränke ich mich auf die Mittheilung der bei der Oxydation der Glyoxaline und Oxaline erhaltenen Resultate, da das Glyoxalin nach Wyss mit anderen Oxydationsmitteln behandelt, nur Kohlensäureanhydrid neben geringen Mengen von Ameisensäure lieferte; aus den von mir erzielten Resultaten folgt aber, dass diese Körper und seine Homologen in einem nahen genetischen Zusammenhange mit Oxamid stehen.

1. Glyoxalin. Beim Auflösen dieses Körpers in einer dreiprocentigen Wasserstoffsperoxydlösung entwickelt sich eine bedeutende Menge von Sauerstoff in molekularem Zustande. Nach einigen Tagen