

54.5<sup>0</sup>, welche ich früher<sup>1)</sup> beschrieben habe, erhalten. Die Analysen ergaben:

1) Triäthylphenylammoniumbromid.

0.2287 g Substanz gaben 0.1859 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$	Gefunden
Br 34.88	34.54 pCt.

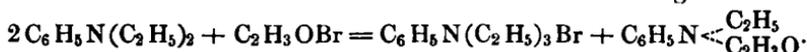
2) Aethylacetanilid.

I. 0.1618 g Substanz gaben 0.4395 g Kohlensäure und 0.1338 g Wasser.

II. 0.1732 g Substanz gaben 0.4709 g Kohlensäure und 0.1271 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5NC_2H_5C_2H_3O$		I.	II.
C	73.61	74.35	74.14 pCt.
H	7.97	9.14	8.14 »

Die Reaction war somit verlaufen nach der Gleichung:



Die vorstehend beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Alexander Dingeldey ausgeführt.

#### 408. W. Staedel: Darstellung der Phenyllessigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den zahlreichen Bildungsweisen der Phenyllessigsäure können für die Gewinnung grösserer Mengen wohl nur die von Cannizzaro<sup>2)</sup> entdeckte Umwandlung des Benzylcyanids und die von Spiegel<sup>3)</sup> beschriebene Zersetzung der Phenylchloressigsäure durch Zinkstaub in Betracht kommen. Nach Spiegel wird aus Benzaldehyd, Cyankalium und Salzsäure quantitativ das Nitril der Mandelsäure erhalten; dieses wird mit dem doppelten Volumen bei 0<sup>0</sup> gesättigter Salzsäure 2 Stunden auf 130—140<sup>0</sup> erhitzt und die hierbei entstandene Phenylchloressig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 30.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 246.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 239.

säure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, zu Phenylessigsäure reducirt. »Bei dem billigen Preise, zu welchem das Bittermandelöl auf den Markt kommt, eignet sich diese Methode für die Darstellung von Phenylessigsäure und ist bei dem glatten Verlaufe aller Reactionen der umständlichen Gewinnung aus Benzylchlorid vorzuziehen«.

Bedenkt man, dass die Verseifung des Benzylcyanids zu Phenylessigsäure nach den seither gebräuchlichen Methoden keineswegs sehr rasch verläuft, so muss man dieser Bemerkung Spiegel's zustimmen. So soll man nach Thomas Maxwell<sup>1)</sup> Benzylcyanid mit der doppelten Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure erhitzen und, sobald Reaction eintritt, die ganze Masse in kaltes Wasser giessen, um zunächst auf diese Weise das Amid der Phenylessigsäure zu gewinnen, welches dann durch Kochen mit Natronlauge, bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, zersetzt werden soll.

Einfacher verfährt W. Mann<sup>2)</sup>, welcher die durch dreistündiges Kochen von Benzylchlorid mit Cyankalium, Alkohol und Wasser dargestellte alkoholische Lösung des rohen Benzylcyanids destillirt und nun alles bis 236° übergehende mit wässriger, sehr concentrirter Kalilauge 5 Stunden lang kocht; aus der Reaktionsmasse wird der Alkohol verjagt, die erhaltene Salzmasse in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Sowohl Maxwell als Mann machen keine Angaben über die nach ihrem Verfahren zu erzielenden Ausbeuten. Ihre Verfahren sind nicht gerade umständlich und liefern eine reine Säure, doch ist die Verseifung des Cyanids immerhin eine zeitraubende Arbeit.

Im höchsten Grade einfach aber gestaltet sich die Darstellung der Phenylessigsäure, wenn man sich zur Zersetzung des Benzylcyanids des von H. Beckurts & R. Otto<sup>3)</sup> zur Umwandlung der Nitrile in Säuren empfohlenen Gemisches von englischer Schwefelsäure mit wenig Wasser bedient.

Ich habe nach diesem Verfahren während der letzten fünf Jahre häufig Phenylessigsäure von den Practicanten meines Laboratoriums als Uebungspräparat darstellen lassen.

Zu diesem Zwecke wurde Benzylchlorid, im Wesentlichen nach dem von Mann beschriebenen Verfahren, in Benzylcyanid umgewandelt und von dem Reactionsproducte die zwischen 210 und 235° siedenden Antheile weiter wie folgt verarbeitet. (Beispielsweise betrug die Ausbeute an solchem Destillate aus 800 g käuflichem, technischen Benzyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1764.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1645.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 262.

chlorid einmal 623 g, also 84 pCt. der der Gleichung entsprechenden Menge.) Je 100 g wurden mit 300 g einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser vermischt und in einem, mit weitem Abzugsrohr, welches zweimal rechtwinklig gebogen war, versehenen Halbliterkolben auf freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaction begann. Die Flamme wurde nunmehr entfernt; in wenigen Secunden steigerte sich die Reaction bis zu stürmischer Heftigkeit, die ganze Masse gerieth in starkes Sieden und stiess reichlich Dämpfe aus. Liess man diese Dämpfe entweichen, so hatte man bis auf 10 pCt. sich belaufenden Verlust, in einem selbst sehr langen Kühler, waren dieselben nicht zu verdichten. Dieselben wurden daher in kaltes Wasser geleitet, das sie vollständig zurückhielt. Um ein Zurücksteigen dieses Wassers in das Reactionsgefäss zu verhüten, welches ohne Frage eine Zertrümmerung des Gefässes zur Folge gehabt hätte, wurde das oben erwähnte, zweimal rechtwinklig gebogene Abzugsrohr in den einen Hals einer zweihalsigen, etwas Wasser enthaltenden Flasche so eingefügt, dass es nicht in das Wasser eintauchte; durch den anderen Hals dieser Flasche war ein mit seinem Rohre in das Wasser eintauchender Trichter eingesetzt. Auf den Trichter wurde weiter eine Schale aufgelegt.

Wenn die Dampfentwicklung begann, wurde das Wasser in den Trichter heraufgeschleudert, vor dem Verspritzen jedoch durch die aufgelegte Schale gehindert. Nachdem die erste heftige Reaction, welche etwa 20 Secunden lang dauerte, vorüber war, wurde noch etwa 2—3 Minuten lang mit der Flamme erwärmt, um zu sehen, ob noch eine weitere Reaction einträte (was stets dann der Fall war, wenn man beim ersten Erwärmen die Flamme zu frühe entfernt hatte), und wenn dies nicht der Fall war, die Masse erkalten gelassen. Die ganze Operation dauerte in der Regel nicht 10 Minuten lang. Die Zersetzung jener 623 g rohen Benzylcyanids dauerte nicht ganz eine Stunde.

War die Masse erkalte, so wurde sie mit Wasser vermischt und die nunmehr vorhandene Phenyllessigsäure durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit. Aus den sauren Waschwässern schied sich in der Regel noch eine kleine Menge schön krystallisirter Phenyllessigsäure aus, eine grössere Menge konnte ihnen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Die so gewonnene Phenyllessigsäure enthält entweder gar keine oder nur geringe Mengen von Phenylacetamid. Bei dem letzten Versuche wurden neben 615 g reiner Phenyllessigsäure 15 g Phenylacetamid erhalten.

Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist, dass die Reaction der Schwefelsäure auf das Benzylcyanid recht heftig sei. Erhitzt man anfänglich nicht lange oder nicht hoch genug, so verläuft die Reaction langsam, es tritt dann beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaction

ein, aber es hat sich eine grössere Menge von Phenylacetamid gebildet.

Die bei der ersten heftigen Reaction entweichenden Dämpfe sind ausser Wasser fast nur Benzylcyanid; sie verdichten sich in dem vorgelegten Wasser vollkommen. Das Benzylcyanid, etwa 10 pCt. der angewendeten Menge, scheidet sich als weisses Oel aus; es wird später zu verarbeitenden Portionen zugegeben.

Ein gewandter Arbeiter kann nach dem beschriebenen Verfahren in 5 Stunden leicht 1 Kilo Benzylchlorid auf Phenylelessigsäure verarbeiten und zwar mit den einfachsten Hilfsmitteln von Apparaten und Chemikalien. Bei dem oben erwähnten Versuche mit 800 g technischem Benzylchlorid wurden also 615 g reiner Säure neben 15 g Phenylacetamid erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 71.5 pCt. der aus der Gleichung berechneten Menge.

Der geringe Preis des technischen Benzylchlorids, sowie aller anderen zu diesen Arbeiten erforderlichen Materialien, der Umstand, dass alle Reactionen rasch verlaufen, dass sie in offenen Gefässen durchgeführt werden können, macht die Phenylelessigsäure nicht allein zu einem recht billigen, sondern auch sehr leicht und bequem zugänglichen Präparate.

---

#### 409. W. Staedel und H. Bauer: Ueber Azoverbindungen.

[Mittheil. von W. Staedel aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer zu Demonstrationzwecken ausgeführten Bildung von Phenol aus Anilin machte ich die Beobachtung, dass wenn man in eine stark verdünnte, stark saure Lösung von Anilinsulfat, welche man in der Kälte mit Natriumnitrit versetzt hat, Wasserdampf so lange einleitet, dass eben die Verflüchtigung von Phenol beginnt, und sodann erkalten lässt, die erkaltete Lösung erfüllt ist mit kleinen, stark glänzenden Krystallblättchen von schwefelsaurem Amidoazobenzol. Diese Beobachtung gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

##### I. Darstellung von Diazoamidobenzol.

Für die Darstellung des Diazoamidobenzols sind mehrere vorzügliche Methoden bekannt, trotzdem dürfte die Mittheilung des folgenden