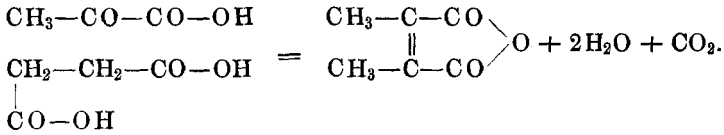
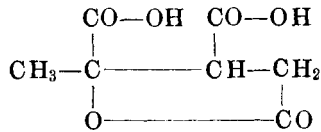


Die Bildung dieses Anhydrids ist leicht verständlich:



Die Brenztraubensäure condensirt sich demnach mit der Bernsteinsäure in analoger Weise wie die Aldehyde. Unsere weiteren Versuche werden zeigen, ob dabei zuerst, wie man vermuthen darf, eine Lactonsäure gebildet wird. Diese müsste dann



und identisch mit der von Rach beschriebenen Valerolactondicarbonensäure sein.

Strassburg, den 21. Mai 1890.

235. B. Kühn und M. Liebert: Zur Darstellung von Phenylcyanat.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Ersetzbarkeit des Schwefels der Thioharnstoffe durch Sauerstoff legt den Gedanken nahe an die Umwandlung der Senföle in Cyanate.

Trotz der Einfachheit dieses Gedankens scheinen diesbezügliche Versuche noch nicht gemacht zu sein; in der Literatur haben wir wenigstens vergebens nach Angaben hierüber gesucht.

Die bis jetzt mit dem Phenylsenföl angestellten Experimente haben unsere Erwartung in der That bestätigt; die Reaction verläuft zwar nicht quantitativ, sie gestattet aber in kürzerer Zeit die Bereitung beliebiger Mengen Phenylcyanates, ohne Anwendung des lästigen Phosgens.

Wir verfahren folgendermaassen:

50 g (1 Mol.) käufliches Phenylsenföl werden mit 80 g (1 Mol.) wohlgetrocknetem rothem Quecksilberoxyd, welches mit grobem Glaspulver vermischt ist, im Kolben unter Rückflusskühlung im Oelbade auf 170° erhitzt. Schon nach Verlauf einer halben Stunde zeigt die

Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid und der unverkennbare Cyanatgeruch die beginnende Reaction an.

Nach 8 stündigem Erhitzen wird die Flüssigkeit aus dem Reactionskolben abdestillirt und der Fractionirung unterworfen. Der bis 170° übergehende Theil ist reines Phenylcyanat und beträgt circa 10 g, also 20 pCt. der theoretischen Ausbeute; der übrige Theil des Destillates besteht aus unangegriffenem Phenylsenföl.

Die Möglichkeit der Erzielung einer besseren Ausbeute scheidet an der Eigenschaft des erhitzten Schwefelquecksilbers, zusammenzubacken und unverändertes Oxyd einzuschliessen, welches dadurch der Wirkung des Senföles entgeht.

Diesen Schwierigkeiten könnte vielleicht durch geeignete Vorrichtungen begegnet werden, welche eine fortwährende Bewegung des Reactionskolbens während des Erhitzens ermöglichen.

Bei Anwendung grösserer Mengen Quecksilberoxyd wird auffallender Weise die Ausbeute verringert, und bei höheren Temperaturen bildet sich gar kein Cyanat.

So erhielten wir bei 8stündigem Erhitzen von 25 g Phenylsenföl (1 Mol.) mit 80 g Quecksilberoxyd (2 Mol.) auf 220° unter guter Rückflusskühlung eine geruchlose, trockene, schwarze Masse, aus welcher sich durch Alkohol ein prachtvoll blauer, schwefelhaltiger Farbstoff ausziehen lässt, über den wir später berichten werden.

Versuche zur Darstellung anderer Cyanate aus Toly-, Naphtyl- und namentlich Allylsenföl sind bereits im Gange.

Berlin, im Mai 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

236. F. W. Clarke und E. A. Schneider: Ueber die chemische Constitution des Talks.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Laufe der letzten fünf Jahre ist eine Reihe von Untersuchungen über die chemische Structur verschiedener Silicate aus dem Laboratorium des United States Geological Survey in Washington hervorgegangen. Bis jetzt wurden Schlüsse auf die chemische Constitution der untersuchten Mineralien aus sorgfältigen vergleichenden Analysen, aus gemeinschaftlichen Vorkommnissen und endlich aus ihren Verwitterungsproducten gezogen.

Im Folgenden geben wir eine vorläufige Notiz über eine neue Richtung, die wir bei unseren Untersuchungen eingeschlagen haben,