

531. W. Marckwald: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Basen bei Gegenwart von Alkali.

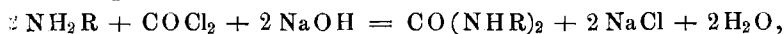
[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Landwirthsch. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. November.)

In Heft 14 dieser Berichte hat O. Hinsberg über eine ausgedehntere Anwendbarkeit der sogenannten Baumann'schen Reaction berichtet, zu deren Ergänzung die folgende kurze Mittheilung bestimmt ist.

Ich habe beobachtet, dass sich auch Phosgen in Benzollösung leicht mit wässrigen Lösungen organischer Basen zur Reaction bringen lässt, welche mit einem beliebigen Ueberschuss von Alkali zur Bindung der Salzsäure versetzt sind.

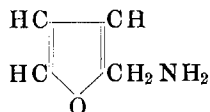
Man kann auf diese Weise ausserordentlich bequem und mit quantitativer Ausbeute die sonst schwerer darstellbaren symmetrisch substituirten Harnstoffe gewinnen. Ein besonderer Vortheil der Methode liegt darin, dass die Gesamtmenge der angewandten Base in Harnstoff übergeführt wird nach der Gleichung:



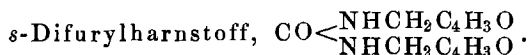
während sich bei der directen Einwirkung des Phosgens auf die Base die Hälfte der letzteren durch Bildung des salzsauren Salzes der Reaction entzieht. Nach dem analogen Verfahren lassen sich auch aus Chlorkohlensäureäther die Urethane mit Leichtigkeit gewinnen.

Ich habe nach diesem Verfahren die entsprechenden Derivate des Methylamins und Aethylamins dargestellt und in allen Fällen ging die Reaction glatt von statten.

Die folgenden Angaben über die bisher unbekanntenen Derivate des Furylamins



rühren von den Herren Deutzmann und Dr. Doellner her, welche die Reaction auf meine Veranlassung ausgeführt haben.



In einem Scheidetrichter wurde das Gemisch von Furylamin und Kalilauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosgen in Benzollösung unter Abkühlung so lange geschüttelt, bis der Phosgengeruch verschwunden war. Hierbei scheidet sich ein Theil des gebildeten Harnstoffs krystallinisch aus. Man schüttet nun die ganze Masse in ein Schälchen, lässt das Benzol auf dem Wasserbade ver-

und filtrirt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Difurylharnstoff ab. Derselbe ist in den meisten Lösungsmitteln auch in der Hitze schwer löslich und wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in perlmutterglänzenden Blättchen, deren intensiver Geruch an Eberwurzel (*Carlina acaulis*) erinnert und die bei 128° schmelzen. Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	60.00	59.80 pCt.
H	5.45	5.57 »
N	12.73	12.84 »
O	21.82	— »

Furylurethan, $C_4H_3O \cdot CH_2NHCOOC_2H_5$.

Furylamin wurde mit Natronlauge gemischt und zu der gutgekühlten Flüssigkeit die dem angewandten Furylamin äquimoleculare Menge Chlorkohlensäureäthylester hinzugefügt. Beim Durchschütteln der Masse scheidet sich alsbald das Urethan als hellgelbliches Oel aus, welches der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen wird. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel von angenehmem Geruch, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Dasselbe destillirt bei 240° als farbloses Oel über, das aber einen widerlichen Geruch angenommen hat, wahrscheinlich durch Beimengung von Spuren gebildeten Furylcarbimids. Die Analyse des Destillats gab auf das Furylurethan stimmende Zahlen. Analyse:

	Ber. für $C_8H_{11}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
N	8.22	8.42	8.33 pCt.

532. A. Rosenheim: Zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure in Vanadinwolframiaten.

(Eingegangen am 10. November.)

Am Schlusse seiner Arbeit »Ueber die Doppelsalze der Wolfram- und Vanadinsäure«¹⁾ behauptet Rothenbach, dass die Violettfärbung, welche bei der Reduction der mit Phosphorsäure versetzten Vanadinwolframate durch schweflige Säure entsteht, nicht auf eine Reduction der als Phosphorwolframsäure in Lösung befindlichen Wolframsäure zurückzuführen sei. »Als Beweis hierfür diene neben den quantitativen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3060.