

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 301—304

Aufsatzeil

23. September 1919.

Eine bequeme Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Phthalimid.

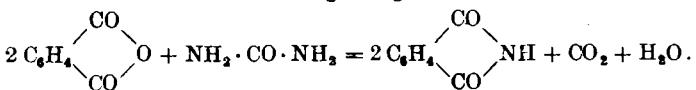
Dr. Ing. WALTER HERZOG.

(Wissenschaftl. Laboratorium der Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak G. m. b. H., Wien.)
(Eingeg. 13./8. 1919.)

Die Schwierigkeit der Beschaffung gewisser Reagenzien während der letzten Kriegsjahre hat den präparativen Chemiker vielfach gezwungen, auf Umwegen ans Ziel zu gelangen. Wie dieses speziell für die Darstellung des Phthalimids erreicht wurde, soll nachfolgend beschrieben werden.

Zur Darstellung von Phthalimid wird im Großen so verfahren, daß man in geschmolzenem Phthalsäureanhydrid so lange Ammoniak einleitet, bis die Wasserbildung aufgehört hat, worauf das Phthalimid im Ammoniakstrom destilliert wird. Da nun infolge der Beschlagnahme sämtlicher Stickstoffpräparate der anorganischen Großindustrie Ammoniak kaum zu beschaffen war, wurde an die Nutzbarmachung einer Reaktion geschritten, deren Auffindung in die 70er Jahre des vergessenen Jahrhunderts zurückführt, nämlich auf die Einwirkung von Harnstoff auf Phthalsäureanhydrid.

Schon in einem „Urée“ überschriebenen Artikel von Ernst Grimaux im „Dictionnaire de Chimie“ von Wurtz wurde angedeutet, daß die Reaktion der beiden Komponenten bei Temperaturen über 130° unter Kohlensäure- und Wasserdampfentwicklung, vermutlich im Sinne der Gleichung erfolgt:



Weitere Literatur über diesen Gegenstand findet sich dann wieder bei E. Grimaux¹⁾, ferner bei R. Biedermann²⁾ und schließlich bei A. Piutti³⁾.

Es lag nun nahe, diese Reaktion zur Darstellung von Phthalimid heranzuziehen, wobei in einfacher Weise wie folgt verfahren wurde.

Aquimolekulare Mengen beider Komponenten (2 Mol. Phthalsäureanhydrid und 1 Mol. Harnstoff) werden in einem langhalsigen Kolben im Schwefelsäurebad langsam auf 130—135° erhitzt. Nach erfolgtem Schmelzen beginnt bei dieser Temperatur die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, die allmählich stärker und stärker wird, so daß, da die Temperatur infolge der Reaktionswärme ohnehin auf etwa 150° steigt, die Flamme entfernt werden soll. Gegen Ende der Reaktion erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einer schneeweissen, von entweichenden Gasen und Dämpfen stark aufgeblähten Masse. Man läßt dann im Bade erkalten, versetzt hierauf mit wenig Wasser, verreibt damit, saugt ab und trocknet. Man erhält auf diese Weise fast chemisch reines Phthalimid vom Schmelzpunkte 230—231° in einer Ausbeute von 90% und darüber.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß man in einer einzigen und zwar sehr einfachen Operation sofort reines Phthalimid erhält und sich so die lästige Destillation im Ammoniakstrom erspart.

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß dieses Verfahren bei entsprechend billiger Beschaffung von Harnstoff aus Calciumcyanamid (s. Amer. Pat. 796 713, D. R. P. 254 474 und Zus.-Pat. 256 524/25, D. R. P. 257 642/43, D. R. P. 267 207, D. R. P. 285 259 und Schweiz. Pat. 81 903) auch einmal technische Bedeutung erlangt, da hierbei äußerst rationell beide Amidogruppen des Harnstoffs voll ausgenutzt erscheinen.

Ähnlich reagieren auch Thioharnstoff und Phthalsäureanhydrid, nur bei etwas höherer Temperatur und unter Abspaltung von Kohlenoxydsulfid. Die angeführte Reaktion des Phthalsäureanhydrids scheint ganz singulärer Natur zu sein, da sie bei der Einwirkung von Harnstoff auf Bernsteinsäure-, Citrakonsäure- und Camphersäureanhydrid versagt.

[A. 131.]

¹⁾ Bull. de la Soc. Chim. 25, 241 [1876].

²⁾ Ber. 10, 1166.

³⁾ Liebigs Ann. 214, 17.

Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha. Bericht 1916—1918.

Von Dr. G. H. HILLEN.

(Fortsetzung von S. 297.)

Vulkanisation.

In den Anschauungen über das Problem der Vulkanisation des Kautschuks kann man nach Harries¹⁵³⁾ die chemische Richtung, welche annimmt, daß der Schwefel vom Kautschukmolekül gebunden wird und die rein physikalisch-chemische Richtung, die in der Schwefelaufnahme nur einen Adsorptionsvorgang als Folge der kolloidalen Natur des Kautschuks erblickt, unterscheiden. Die physikalisch-chemische Richtung wird besonders von Ostwald und Bysow vertreten. King¹⁵⁴⁾ ist der Ansicht, daß man mit der Ostwaldschen Adsorptionstheorie nicht auskommt und neigt der chemischen Theorie zu. Die technisch vulkanisierten Kautschukwaren sind nach Hinrichsen¹⁵⁵⁾ am besten als Adsorptionen von Schwefel in „festen“ oder „halbfesten“ Lösungen von Schwefelchlorüradditionsprodukten in überschüssigem Kautschuk aufzufassen. Der Vulkanisationsvorgang ist nach Hinrichsen¹⁵⁶⁾ kein einheitlicher, es tritt zunächst Absorption ein, und in der zweiten Phase der Vulkanisation erfolgt allmählich die chemische Bindung des Schwefels. Nach Twiss¹⁵⁷⁾ bedürfen die aufgestellten Theorien noch der experimentellen Bestätigung. Harries unterscheidet bei der gewöhnlichen Vulkanisation eine Primärvulkanisation und Nachvulkanisation. Der Übergang von der ersten in die letztere tritt ein bei längerem Lagern an warmen Orten und beim Gebrauch. Bei der Primärvulkanisation wird der Schwefel nicht chemisch gebunden wie auch durch Versuche des Verfassers zusammen mit Fronrobert¹⁵⁸⁾ festgestellt ist, er läßt sich durch Aceton praktisch quantitativ extrahieren.

Anders verhält sich vulkanisierter Kautschuk, der Nachvulkanisation erlitten hat. Dieser geht bei der Behandlung mit Salzsäure in ein unlösliches Hydrochlorid über. Durch die Vulkanisation wird bewirkt, daß der Naturkautschuk, welcher die metastabile Form darstellt, in eine dichtere, träge reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile Form umgewandelt wird. Die Vulkanisation sollte sich nach Harries demnach außer mit Schwefel auch durch andere Stoffe bewerkstelligen lassen. Diese Annahme wird durch die Versuche Ostromyslenski bestätigt, welcher nachgewiesen hat, daß Kautschuk mit Hilfe von verschiedenen Nitroverbindungen wie Trinitrobenzol, mit freiem Chlor, mit Halogenverbindungen¹⁵⁹⁾, mit Benzoylperoxyd¹⁶⁰⁾, molekularem Sauerstoff¹⁶¹⁾, Ozon oder Ozonide organischer Verbindungen vulkanisiert werden kann. Die Vulkanisate sind aber, wie H. P. Stevens¹⁶²⁾ festgestellt hat, hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften verhältnismäßig minderwertig, nur das mit Benzoylperoxyd vulkanisierte Produkt zeigt ähnliche Eigenschaften wie mit Schwefel vulkanisierter Kautschuk. Zu ähnlichen Resultaten gelangt auch Buntschoten¹⁶³⁾, der die Versuche Ostromyslenski wiederholt hat. Ostromyslenski¹⁶⁴⁾

¹⁵³⁾ Ber. 49, 1896 [1916].

¹⁵⁴⁾ Metall. Chem. Eng. 18, 243—248 [1918].

¹⁵⁵⁾ Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 33, 407—445 [1915]; Angew. Chem. 29, 444 [1916].

¹⁵⁶⁾ Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 34, 258—286 [1916].

¹⁵⁷⁾ S. Soc. Chem. Ind. 36, 782—789 [1916]; Angew. Chem. 31, 292 [1918].

¹⁵⁸⁾ Ber. 49, 1391 [1916].

¹⁵⁹⁾ J. Russ. Phys. Chem. Ges. 47, 1898—1904 [1915]; 48, 1114 bis 1131 [1916]; Angew. Chem. 31, 46 [1918].

¹⁶⁰⁾ J. Russ. Phys. Chem. Ges. 47, 1885—1892 [1915].

¹⁶¹⁾ India Rubber World 1, 7 [1916]; Gummi-Ztg. 30, 1102 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 48 [1917]; J. Russ. Phys. Chem. Ges. 47, 1904 bis 1909 [1915].

¹⁶²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 36, 107—109 [1916]; Gummi-Ztg. 30, 1102 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 48 [1917]; 31, II, 141 [1918].

¹⁶³⁾ Gummi-Ztg. 32, 692 [1918].

¹⁶⁴⁾ J. Russ. Phys. Chem. Ges. 47, 1453—1461, 1892—1898 [1915]; Chem. Zentralbl. 87, I, 774—775 [1916].