

endet ist. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zur einer festen kristallinen Masse, so daß es zweckmäßig ist, nach Beendigung der Chlorierung sofort mit Eisessig zu verdünnen und von dem am Boden des Gefäßes befindlichen Phosphor zu dekantieren, worauf sich beim Erkalten die Monochloressigsäure in gut ausgebildeten Kristallen ausscheidet, während die Katalysatoren in der Mutterlauge gelöst verbleiben. Zur völligen Reinigung des Rohproduktes kann dieses kurz mit Eisessig abgedeckt werden und ist daraufhin schmelzpunktrein. Mutter- und Decklauge können nach

Ergänzung der in geringer Menge verlorengegangenen Katalysatoren einer neuen Chlorierung zugeführt werden.

200 g Eisessig werden mit 2 g Jod, 10 g Phosphor-pentachlorid und 5 g rotem Phosphor auf 100° erhitzt, und es wird 2 Stunden lang Chlor eingeleitet, darauf vom Phosphor dekantiert, mit 50 g Eisessig verdünnt, nach Erkalten die Monochloressigsäure abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen, worauf 170 g schmelzpunktreines Produkt vorliegt, während der restliche Anteil in der Mutterlauge zurückgeblieben ist. [A. 65.]

Einige Bemerkungen über Explosionen mit Benzazid.

Von F. BERGEL, Freiburg i. B.

(Eingeg. 13. Mai 1927.)

Vor fast einem Jahre ereignete sich anlässlich einer Darstellung von Phenylcyanat aus Benzazid im organischen Praktikum des Freiburger chemischen Universitätslaboratoriums eine Explosion, die bei zwei Studierenden schwere Augenverletzungen zur Folge hatte.

Im Zusammenhange mit einer Veröffentlichung H. Staudingers¹⁾ über Erfahrungen bei Explosionen schien es wünschenswert, Versuche anzustellen, um sich einen Überblick über die möglichen Ursachen dieses unglücklichen Zufalles zu verschaffen. H. Wieland²⁾ hat bereits vor einiger Zeit durch eine Notiz in dieser Zeitschrift die Frage vom präparativen Standpunkt aus erledigt. Hier folgen nun kurz die hiesigen Beobachtungen.

Das Benzazid wurde nach Gattermann-Wieland „Praxis des organischen Chemikers“ S. 135, vom Benzoessäureäthylester ausgehend, über das Hydracid wie üblich dargestellt. Es zeigte sich nun, daß bei rohem Acid aus rohem Hydracid, indem es der Erhitzung in dünnwandigen Reagenzgläsern ausgesetzt wurde, zwischen rund 120 und 165° Explosion, bei tieferen oder entsprechend höheren Temperaturen Verpuffung eintrat, während sowohl rohes Acid aus umkristallisiertem Hydracid, als auch sorgfältig gereinigtes Acid zwischen 90 und 230° nur verpuffte. Wurde dagegen das Acid in das auf eine bestimmte Temperatur vorerwärmte Gefäß eingeworfen, so trat bei allen Proben bloß eine mehr oder weniger starke Verpuffung auf. Andererseits zersetzten sich bei der ersten Versuchsreihe auch die gereinigten Proben, wenn sie vorher mit dem Glasstab etwas zusammengepreßt waren, explosionsartig. Aus diesen Tatsachen ging, wie ja schon von anderen ähnlichen Körpern bekannt war, hervor, daß die Explosivität des Benzazids durch geringe Verunreinigungen und durch die Enge des verfügbaren Raumes gesteigert wird. Ferner dürfte die

Beobachtung Staudingers³⁾ über die Existenz eines Explosionsintervalls durch die erste Versuchsreihe eine neue Stütze erfahren. Ob diese Erscheinung, wie H. Kast⁴⁾ es meint, auf das Leidenfrostsche Phänomen zurückzuführen ist, kann in diesem Falle nicht erörtert werden, bevor nicht die Versuche über den Rahmen einer kurzen Prüfung hinausgehen.

Was die Untersuchung der Stickstoffabspaltung in Lösungsmitteln im Hinblick auf die eventuelle Darstellung von Phenylcyanat anlangt, so wurde in Doppelversuchen festgestellt, daß das Durchleiten von Kohlendioxyd, so wie es schon G. Schroeter⁵⁾ als Versuchsanordnung angibt, die Stickstoffabspaltung etwas beschleunigt: 0,2 g Acid in 3 cm Xylol auf 80° erwärmt, gab in 1½ Stunden die theoretische Stickstoffmenge ab. Der Gegenversuch ohne Kohlendioxyd lief noch zehn bis zwanzig Minuten weiter, ehe die Abspaltung beendet war. Die Frage, ob die Wirkung des Kohlensäurestromes eine rein mechanische oder vielleicht, im Hinblick auf die interessanten Untersuchungen von Staudinger und Meyer⁶⁾ über die Umsetzung von Aciden, chemischer Natur wäre, konnte im ersteren Sinne beantwortet werden. Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlendioxydgasstrom verursachten die gleiche Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung.

Abschließend ist zu sagen, daß in den meisten Fällen der ruhige Verlauf der Operation sicher ist. Es ist gewiß, daß ein junger Organiker die Curtiusche Reaktion im Praktikum kennenlernen und mit heiklen Stoffen umzugehen, sich angewöhnen soll. Angesichts der verblüffend langen Dauer der Stickstoffabspaltung dürfte es aber nicht ratsam sein, im Laboratorium größere Mengen Phenylcyanat aus Benzazid darzustellen, da das Verfahren mit Phosgen und Anilinchlorhydrat sowohl harmloser als auch wirtschaftlicher ist. [A. 60.]

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 657.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 900.

³⁾ l. c. ⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 402. ⁵⁾ B. 42, 2339.

⁶⁾ Helv. chim. Acta 2, 635.

Verunreinigung von chinesischem Eigelb durch Insekten.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN.

Institut für angewandte Chemie und Mikroskopie von Dr. Hundeshagen & Dr. Sieber, Stuttgart.

(Eingeg. am 15. April 1927.)

Vor Jahren habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ in einer Notiz „Über einige Beobachtungen aus der Nahrungsmittel-Industrie, betreffend eigentümliche Anpassungen von Insekten“, eine Reihe biologisch bemerkenswerter neuer Tatsachen des Vorkommens gewisser Insekten auf Nahrungs- und Genußmitteln mitgeteilt. Im Folgenden möchte ich diese Beobachtungen er-

gänzen durch die Mitteilung eines Befundes an chinesischem Eigelb.

In einer von einem süddeutschen Nahrungsmittelwerk bezogenen größeren Sendung von trockenem chinesischem Eigelb zeigte sich in einigen Kisten der im übrigen tadellosen Ware eine sehr störende Verunreinigung durch abgestorbene Insekten verschiedener Art. Am zahlreichsten vertreten waren kleinere und größere (bis zu 5 und 6 mm messende), etwa 2 oder 3 Spezies angehörende, teils schwarze, teils grünblau metallisch

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1916 (29), Nr. 2, wirtschaftl. Teil, Seite 16.