

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, 4 H_2O	
Procente: H_2O	27.69,
gef. » »	27.69.
Ber. für $C_4H_4O_6Ca$	
Procente: Ca	21.28,
gef. » »	21.20.

Aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen des sauren traubensauren Kalis wurde beim Eindampfen ein syrupöses Kalisalz gewonnen, dessen wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak 0.35 g eines schwerlöslichen Calciumsalzes lieferte. Diese wurden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, auf 28 ccm verdünnt und 2 Tage stehen gelassen. Nachdem sich hierbei nichts ausgeschieden hatte (Abwesenheit von Traubensäure) wurde zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak alkalisch und sofort mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Bei längerem Stehen krystallisirten 0.3 g eines Calciumsalzes, welches nach Aussehen, Wasser- und Calciumgehalt zu schliessen, mesoweinsaures Calcium war.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, 3 H_2O	
Procente: H_2O	22.31
gef. » »	23.51.
Ber. für $C_4H_4O_6Ca$	
Procente: Ca	21.28
gef. » »	21.18.

Wir haben also aus 6 g racemischer Diamidobbernsteinsäure etwa 3.5 g traubensaures und nur den zehnten Theil mesoweinsaures Calcium erhalten. (Zusammen ungefähr 50 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge). Wir sind der Ansicht, dass die geringe Menge Mesosäure von einem kleinen, schwer zu entfernenden Gehalt unseres Ausgangsmaterials an Mesodiamidobbernsteinsäure herstamme.

362. H. Erdmann: Ueber die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Trotz der zahlreichen in der Literatur verzeichneten Bildungsmethoden für Phosgen benutzt man zu dessen Darstellung bis jetzt fast ausschliesslich die directe Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd; also dieselbe Reaction, durch welche J. Davy ¹⁾ im Jahre 1812 das

¹⁾ On a gaseous Compound of carbonic Oxide and Chlorine, Phil. Trans. 1812, 144.

Kohlenoxychlorid zuerst erhielt und die diesen Forscher veranlasste, dem unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes gewonnenen neuen Körper den Namen Phosgen¹⁾ zu ertheilen. Seit einer Reihe von Jahren hat die Technik, namentlich durch die Bemühungen von A. Kern²⁾, die Schwierigkeiten zu überwinden vermocht, welche sich der Ausführung dieser Methode und der Handhabung des Chlorkohlenoxyds im Grossen entgegenstellen; gleichwohl wird der Versandt und die Aufbewahrung des Phosgens, namentlich in kleineren Mengen für Laboratoriumszwecke, durch seine physikalischen Eigenschaften erheblich erschwert, so dass es wünschenswerth erscheinen muss, sich dieses Chlorid direct vor dem Gebrauch im Laboratorium selbst herstellen zu können. Dazu eignet sich aber der Davy-Process, selbst in der handlicheren Form, welche ihm Wilm und Wischin³⁾ gegeben haben, durchaus nicht. Wenn man sich auch nach Paternò⁴⁾ von der Gunst der Witterung unabhängig macht, so bleibt immer die grosse Unannehmlichkeit, zwei Gasströme entwickeln und gleichzeitig genau reguliren zu müssen. Jedes Verfahren, welches vom Kohlenoxyd ausgeht — das gilt also auch für die von A. W. v. Hofmann⁵⁾ entdeckte Chlorirung mit Antimonpentachlorid, die übrigens nach den eigenen Angaben Hofmann's nicht glatt verläuft — leidet überdies an dem Uebelstand, dass jede Verunreinigung des Kohlenoxydgases die Condensirung des gebildeten Phosgens erheblich erschwert, indem der Strom uncondensirbaren Gases namhafte Mengen des flüchtigen Reactionsproductes in Dampfform der Verflüssigung entzieht.

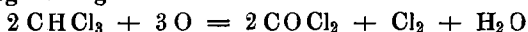
Durch Oxydation des Chloroforms mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure stellten Emmerling und Lengyel⁶⁾ im Jahre 1869 Phosgen dar; doch betrug die Ausbeute aus 20 g Chloroform mit erheblichem Aufwand an Reagentien statt 16½ g nur 4 g flüssiges Chlorkohlenoxyd. Obwohl dieses Ergebniss sowie der Umstand, dass die Entdecker des Verfahrens selbst sich behufs Bereitung grösserer Mengen Phosgen wieder der Methode von Wilm und Wischin zuwandten, nicht sonderlich ermutigen konnte, habe ich einige Versuche angestellt, um das Verfahren von Emmerling und Lengyel zu verbessern. In der That liess sich durch Anwendung rauchender Schwefelsäure die Reaction etwas glatter gestalten; aber die Ausbeuten liessen immer noch viel zu wünschen übrig, sodass ich es unterlasse, meine diesbezüglichen Versuche genauer zu beschreiben, da die unten angegebene Methode viel bessere Resultate liefert. Be-

¹⁾ Daselbst S. 151.

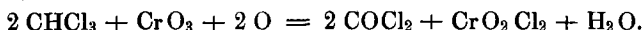
²⁾ Vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. I, S. 71. ³⁾ Ann. d. Chem. 147, 150. ⁴⁾ Jahresber. f. Chem. 1878, 229.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 70, 139. ⁶⁾ Ann. d. Chem. Supl. 7; vergl. auch diese Berichte 2, 546.

tonen muss ich aber, dass Emmerling und Lengyel die Reaction nicht richtig interpretirt haben. Die genannten Autoren geben die Umsetzungsgleichung:



und wollen das entwickelte Chlor durch Antimon absorbirt haben. Thatsächlich entwickelt sich aber, wenigstens bei Anwendung einer destillirten oder schwach rauchenden Schwefelsäure keine Spur von Chlorgas und das Vorlegen von Antimon ist gänzlich überflüssig. Wohl aber ist das Rohphosgen schwach gelb gefärbt und in dem Entwicklungsgefäss hinterbleibt ein braunrothes, auf dem Schwefelsäuregemisch schwimmendes, destillirbares Oel, welches Emmerling und Lengyel ganz übersehen haben. Dieses Oel ist nichts anderes als Chromylchlorid; die Reaction verläuft somit nach der Gleichung:



Hierdurch erklärt sich, was Emmerling und Lengyel rein empirisch festgestellt haben, dass bedeutend grössere Quantitäten von Chromat nothwendig sind, als sich nach ihrer Umsetzungsgleichung berechnen. Die Corrosion des Antimons, von der die genannten Autoren ausdrücklich sprechen, muss durch das Phosgen¹⁾ selbst oder durch die Chromylchloriddämpfe veranlasst worden sein.

Schon vor Emmerling und Lengyel hatte Schützenberger²⁾ über die Darstellung des Chlorkohlenoxyds gearbeitet und nach jahrelangen Bemühungen, ebenfalls im Jahre 1869, in der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid eine reichliche Quelle für Gewinnung des interessanten Gases entdeckt³⁾. Die Schützenberger'sche Reaction scheint aber von Anderen zur Darstellung des Phosgens kaum benutzt worden zu sein; vermuthlich, weil seine Angaben über diesen Gegenstand sehr kurz gehalten sind und namentlich weil zur Zeit der Schützenberger'schen Arbeiten

¹⁾ Dass Phosgen auf Antimon bei höherer Temperatur einwirkt, hat schon Davy (a. a. O. S. 146) nachgewiesen.

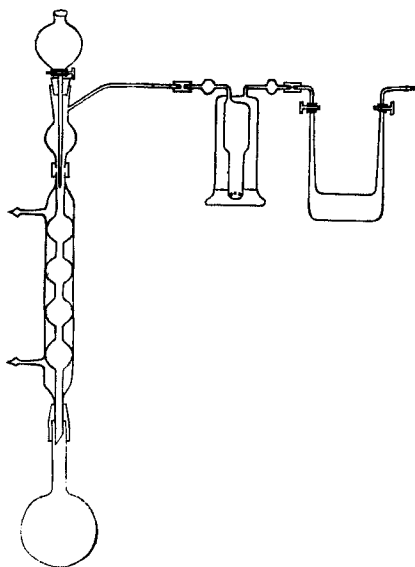
²⁾ Sur quelques réactions donnant lieu à la formation de l'oxychlorure de carbone, *Compt. rend.* 66, 747.

³⁾ *Compt. rend.* 69, 352; *Ann. d. Chem.* 154, 375. — Die Arbeiten Schützenberger's sind nur in französischen und in deutschen Zeitschriften abgedruckt; zur Kenntniss der englischen Chemiker brachte Armstrong die Resultate Schützenberger's in einem »Contributions to the History of the acids of the Sulphur Series« (*Proc. Royal Soc.* 18, 502) betitelten Aufsätze, in dem aber die Arbeit Schützenberger's nur beiläufig citirt wird, um dem Autor eine unrichtige Siedepunktangabe vorzuwerfen. So konnte auch in diese Berichte 3, 730 eine Notiz gelangen, in der Armstrong irrthümlich als der Entdecker der Reaction zwischen Schwefelsäureanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff figurirt.

die betreffenden Ausgangsmaterialien zu kostbar waren. Seit der Tetrachlorkohlenstoff noch erheblich wohlfeiler als das Chloroform geworden ist und auch Schwefelsäureanhydrid als Massenartikel im Handel ist, steht aber der Benutzung dieser Reaction, die unter geeigneten Bedingungen ausserordentlich glatt verläuft, nichts mehr im Wege. Nur verwendet man statt des unhandlichen, stets polymerisirten Anhydrids sehr zweckmässig die durch Mischen von 4 Th. Anhydrid mit 1 Th. Monohydrat hergestellte Verbindung $5 \text{ SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, welche als »80procentige rauchende Schwefelsäure« käuflich ist, bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleibt und im Falle des Erstarrens (bei Winterkälte) durch mehrstündiges gelindes Erwärmen leicht wieder geschmolzen werden kann. Ferner muss man dafür Sorge tragen, dass das Anhydrid mit dem organischen Chlorid sehr gut durchgemischt wird, was man in nachstehend beschriebenem Apparat mühelos erreicht.

Darstellung von Phosgen.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ werden in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden



erhitzt und aus einem Tropftrichter mit zur Spitze ausgezogenem Hals 120 ccm 80procentiges Oleum²⁾ in der durch beistehende Zeichnung erläuterten Weise so zugegeben, dass jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelhälter mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäss herabfällt. Das in regelmässigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche mit wenig³⁾ concentrirter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von

Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten und in

¹⁾ Dargestellt aus Schwefelkohlenstoff; bezogen von der Firma Müller und Dubois in Mannheim.

²⁾ Bezogen von den Königl. sächsischen Hüttenwerken, Freiberg i/Sachsen.

³⁾ Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Apparat erzeugen und das Zuffliessen des Anhydrids dadurch verhindern.

einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dass man sie zweckmässig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muss Glas an Glas stossen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

Das Phosgen verdichtet sich sehr leicht, da es mit keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Wenn alles Oleum eingetroppt ist und die Gasentwicklung nachlässt, erhitzt man den Rundkolben noch 5 Minuten auf freier Flamme zum Sieden, um das gelöste Phosgen auszutreiben. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 pCt. der Theorie. Man rectificirt das Destillat, indem man das Siedegefäss mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen lässt und in einer Kältemischung condensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rectification zurück.

Als Rückstand der Phosgenbereitung hinterbleibt im Rundkolben eine bräunliche, aus Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und Chlorsulfonsäure $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ bestehende Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt wird. Das Gemisch der beiden Schwefelsäurechloride stellt dann eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $130\text{--}150^\circ$ dar, die wegen ihrer guten sulfurirenden Eigenschaften¹⁾ als Nebenproduct im Laboratorium willkommen sein wird.

Halle a/S., 27. Juli 1893.

383. Richard Möhlau und R. Berger: Ueber die Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzol.

[Mitgetheilt von R. Möhlau.]

(Eingegangen am 3. August.)

Unter der Voraussetzung, dass äquivalente Mengen eines Diazosalzes, z. B. eines Diazochlorids, und einer cyclischen Verbindung, z. B. eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, mit einander in Wechselwirkung treten, kann offenbar ein dreifacher Reactionsvorgang sich vollziehen.

Entweder vereinigt sich das Chloratom des Diazochlorids mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffes zu Chlorwasserstoff und es entsteht ein Azokörper, z. B.:

¹⁾ Für die Chlorsulfonsäure ist die energische sulfurirende Wirkung allgemein bekannt; für das Pyrosulfurylchlorid haben Heumann und Köchlin (diese Berichte 16, 483) diese Eigenschaft nachgewiesen.