

**457. R. Stoermer: Umlagerung aromatischer Säureazide
in Arylisocyanate.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. August 1909.)

Die vor kurzem erschienene Abhandlung von G. Schroeter¹⁾ veranlaßt mich, mitzuteilen, daß die von diesem Autor beobachtete Reaktion schon vor nahezu 10 Jahren im hiesigen Institut beobachtet und nach brieflicher Zustimmung des Hrn. Curtius an verschiedenen aromatischen Aziden untersucht worden ist. Die von meinem Schüler Edm. Obarski²⁾ in dessen Dissertation niedergelegten Tatsachen sind, weil sie nach verschiedenen Richtungen hin abgerundet und z. T. auch nachgeprüft werden sollten, noch nicht publiziert worden, und die gleiche Beobachtung der leichten Umwandlung von Säureaziden in Cyanate ist dann von verschiedenen meiner Schüler³⁾ wiederholt gemacht und z. T. zur Gewinnung von Cyanaten benutzt worden.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung machte mein Schüler G. Calov⁴⁾, der fand, daß bei sehr vorsichtiger Verbrennung des Cumarilsäureazids zunächst genau zwei Drittel des gesamten Stickstoffs entweichen, während das letzte Drittel erst bei stärkerem Erhitzen entwickelt wurde. Ich habe daraufhin Hrn. Obarski veranlaßt, diese Reaktion genauer zu untersuchen, der dann feststellte, daß bei vorsichtig geleiteter Zersetzung die Cyanate nahezu quantitativ erhalten werden können. Speziell beim Benzazid wurde festgestellt, daß die Umsetzung ohne Verdünnungsmittel bei etwa 80° explosionsartig verläuft, so daß zuweilen Zertrümmerungen der Gefäße eintraten, daß sie aber ganz rubig und mit guter Ausbeute vor sich geht, wenn man das Azid mit trocknem Benzol oder Toluol einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der entweichende Stickstoff wurde bei quantitativen Versuchen im Eudiometerrohr gemessen und entsprach genau zwei Atomen. Für gewisse Cyanate dürfte sich die Methode geradezu als Darstellungsweise — wenigstens in kleinem Maßstabe — eignen. Obarski hat so z. B. aus Isophthaldiazid das *m*-Phenyldicyanat vom Schmp. 51°, aus *o*-Methoxybenzazid das ölige *o*-Methoxyphenyl-cyanat, aus *m*-Nitro-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2336 [1909].

²⁾ Edm. Obarski, Dissertation Rostock 1903.

³⁾ W. Koenig, Dissertation Rostock 1905, S. 20; A. Voigt, Dissertation Rostock 1908, S. 16.

⁴⁾ Dissertation Rostock 1901, S. 55.

benzazid das *m*-Nitrophenyl-cyanat vom Schmp. 49° erhalten, u. a., während beim *o*-Oxybenzazid statt des erwarteten Cyanats das isomere innere Urethan, $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}\text{CO}$, vom Schmp. 136°, und ähnliche Körper in der *m*- und *p*-Oxyreihe, aber offenbar von viel höherem Molekulargewicht, auftraten.

In der Auffassung der Reaktion stimme ich ganz mit Schroeter und Stieglitz¹⁾ überein, daß sie nach dem Schema:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.N}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.N} < \text{---} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{.N:CO}$
verläuft. Auch wir haben niemals nennenswerte Mengen von Nebenprodukten bei der Reaktion gefunden, wie sie nach der Auffassung der Reaktion von Wieland²⁾ wohl zu erwarten wären.

Auf aliphatische Azide habe ich die Reaktion bisher noch nicht übertragen, stehe aber im Hinblick auf die Veröffentlichungen des Kollegen Schroeter davon ab.

Rostock, im August 1909.

458. Bruno Rewald: Über die Pentose aus Pankreas.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Kocht man nach den Angaben von E. Salkowsk fein zerkleinerte Pankreasdrüsen mit Wasser aus, so erhält man eine von koagulablen Eiweißkörpern freie Flüssigkeit, in der fast die ganze, in dem Organ vorhandene Pentose in gebundener Form — überwiegend wohl als Nucleoproteid — zugegen ist. Durch Eindampfen und Behandlung mit Alkohol kann man daraus die Hauptmenge des Leueins und der Extraktivstoffe entfernen, und gewinnt durch nachfolgende Säurehydrolyse der Alkoholfällung eine Lösung der freien Pentose. Diese hat Salkowski³⁾ bereits als Phenylsazone in reichlichen Mengen isoliert. Nach den Angaben von Neuberg⁴⁾ ist die Pentose *l*-Xylose, während Levene sie jüngst als eine neue Pentose, als Carnose⁵⁾ bzw. als *d*-Ribose⁶⁾ bezeichnet hat.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **18**, 751 [1896]; **29**, 49, [1903].

²⁾ Diese Berichte **42**, 807 [1909].

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. **27**, 507 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1467 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 2102 und 2469 [1909].

⁶⁾ Diese Berichte **42**, 2474 [1909].