

511. W. Michler u. A. Gradmann: Synthese organischer Säuren und Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 17. December.)

Indem wir versuchten, die Reaktion von Chlorkohlenoxyd auf tertiäre Basen weiter auszudehnen, haben wir zunächst das Verhalten von Diäthylanilin gegen Chlorkohlenoxyd untersucht.

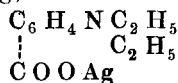
Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylanilin.
— Diäthylamidobenzoësäure. —

Leitet man Chlorkohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylanilin, so erstarrt dasselbe nach einiger Zeit zu einer dicken Krystallmasse, von welcher kein Chlorkohlenoxyd mehr aufgenommen wird. Durch gelindes Erwärmen bringt man die Krystallmasse zum Schmelzen und setzt das Einleiten von Chlorkohlenoxyd so lange fort, als das Gas noch absorbiert wird. Hierauf versetzt man das Produkt mit Wasser und entfernt noch vorhandenes Diäthylanilin mit Essigsäure, in welcher der neue Körper unlöslich ist. Nach dem Abfiltriren wird der zugleich gebildete Farbstoff durch Auswaschen mit kaltem Alkohol entfernt und der Filtrückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in kleinen, gelblichen Blättchen erhalten.

Die so erhaltene Substanz ist eine Amidosäure, indem sie sich sowohl mit Basen als Säuren verbindet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 188° C.

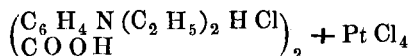
Die Analysen einiger Salze, sowie die Verbrennung der freien Säure führen zu der Formel einer Diäthylamidobenzoësäure. Das Ammoniaksalz gab beim Versetzen mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, dessen Formel der Zusammensetzung



entspricht.

Berechnet.	Gefunden.
Ag 36.00 pCt.	35.56 pCt.

Versetzt man das salzsaure Salz mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz in hübschen, rothen Kryställchen aus, deren Analyse der Formel



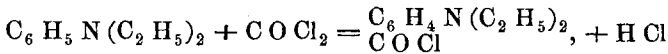
entspricht.

Gefunden.	Berechnet.
Pt 24.61 pCt.	24.78 pCt.

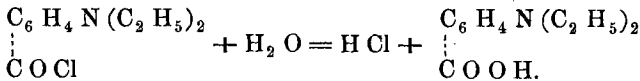
Bei der Verbrennung der freien Säure wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.82	68.39
H	7.93	7.77.

Analog der früher von dem einen von uns beschriebenen Dimethylamidobenzoësäure bildet sich auch hier offenbar zunächst das entsprechende Chlorid:



welches durch Behandlung mit Wasser in Diäthylamidobenzoësäure übergeführt wird:



Auch hier war zu erwarten, dass die erhaltene Säure eine Paraverbindung ist. Wir haben dieselbe auch als solche charakterisirt.

Darstellung der Paradiäthylamidobenzoësäure.

3 Mol. Kalihydrat wurden in Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Jodäthyl und einem Molekül Paramidobenzoësäure mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Der Rückstand wurde hierauf in Essigsäure gelöst, wobei sich Diäthylamidobenzoësäure noch gemengt mit geringen Spuren der Monoverbindung abschied. Zur Trennung der beiden Säuren wurden dieselben in die salzsauren Salze übergeführt und durch fraktionirte Krystallisation geschieden. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle sind das salzsaure Salz der Diäthylamidobenzoësäure; die daraus erhaltene Säure schmilzt ebenfalls bei 188° C. und gleicht in jeder Beziehung der aus Diäthylanilin erhaltenen Säure.

Einwirkung von Diäthylanilin auf das Chlorid der Diäthylamidobenzoësäure.

Diäthylanilin wurde in eine Röhre gebracht und so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet bis kein Gas mehr aufgenommen wurde. Hierauf wurde noch die Hälfte des Volums an Diäthylanilin zugesetzt, und im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf ca. 120° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine blau gefärbte Krystallmasse und wurde von noch vorhandenem Diäthylanilin durch Kochen mit Wasser befreit, wobei eine feste syrupdicke Masse als Rückstand blieb, welche beim längeren Stehen allmählig erstarrte. Beim Auflösen in Salzsäure schied sich der grösste Theil sofort krystallinisch ab, während ein anderer Theil als salzsaures Salz in Lösung ging. Der in Salzsäure unlösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schoss beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in prachtvollen Krystallen an, deren Schmelzpunkt bei ca. 70° C. liegt.

Herr P. Groth in Strassburg, welcher die Güte hatte, die Krystalle in seinem Laboratorium durch Herrn Arzruni messen zu lassen, macht über die Krystallform folgende Mittheilung:

Krystallsystem: asymmetrisch.

Tafelförmige Krystalle nach der Basis c einem rechten und linken Hemiprisma m und m' und einer Tetertopyramide o zwischen m und c . (Abstumpfung der scharfen Kante.)

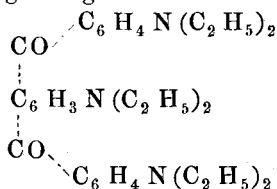
Winkel der Normalen:

$$c : m' = 58^{\circ} 19'$$

$$c : m = 63 \quad 0$$

$$o : c = 61 \quad 55.$$

Einer Verbrennung zufolge besitzt der Körper die Formel:



wonach die Verbindung als Hexaaethyltriamidodibenzoylbenzol anzusprechen ist.

	Berechnet.	Gefunden.
C	76.95 pCt.	76.68 pCt.
H	8.21 -	8.42 -

Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Natronhydrat die Base aus, welche durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronhydrat von dem sehr energisch anhaftenden Farbstoff befreit wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird dieselbe in kleinen Blättchen erhalten, welche bei $95-96^{\circ}$ C. schmelzen.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein schön gelb gefärbtes Doppelsalz, dessen Zusammensetzung der Formel

$[\text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2] + 2 \text{HCl} + \text{Pt Cl}_4$ entspricht.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	26.84 pCt.	26.13 pCt.,

wonach die Verbindung als Tetraäthylidamidobenzophenon anzusprechen ist.

Wie bereits angegeben, bilden sich beide Verbindungen stets neben einander. Es lassen sich dieselben jedoch auf leichte Weise jede für sich erhalten. Erhitzt man Diäthylanilin bis fast zum Kochen unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorkohlenoxyd, so lange noch das Gas absorbt wird, so bildet sich nur Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol. Leitet man dagegen in eine abgewogene Menge von Diäthylanilin so lange Chlorkohlenoxyd bis die Gewichtszunahme die zur Bildung von Tetraäthylidamidobenzophenon erforderliche ist, und er-

hitzt hierauf zum Kochen, so resultirt nur Tetraäthyldiamidobenzophenon.

Die Ausbeute ist jedoch wegen der Farbstoffe, welche sich nebenbei bilden, etwas unbefriedigend.

Wir haben auch noch versucht, die so vielfach besprochene Harnitz-Harnitzky'sche Synthese der Benzoësäure aus Benzol und Chlorkohlenoxyd unter anderen Bedingungen zu wiederholen, indem wir die beiden Ingredienzien bei Gegenwart von Zinkstaub bei 200° aufeinander einwirken liessen; allein auch hier fand keine Einwirkung in der gewünschten Weise statt; ebenso wenig führte die Anwendung von Benzoësäureäther zu einer Reaction.

Schliesslich erwähnen wir noch eines Versuches, dessen Fortsetzung uns momentan beschäftigt. Indem wir versuchten, auch andere Chloride auf Dimethyl- und Diäthylanilin einwirken zu lassen, haben wir beobachtet, dass beim Zusammenbringen von Chlorbenzyl mit Dimethylanilin nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich ein salzsaures Salz einer neuen Base abscheidet. Mit der Untersuchung dieser Verbindung sind wir beschäftigt.

Zürich, Labor. des Herrn V. Meyer.

Nachschrift.

Obige Abhandlungen waren bereits niedergeschrieben, als das Heft No. 18 der Berichte hier ankam, welches eine interessante Abhandlung von Herrn Otto Fischer „über die Phtaleine von tertiären aromatischen Basen“ enthält; die Ergebnisse seiner Untersuchung harmoniren durchaus mit den von uns erhaltenen Resultaten.

512. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

XXXVI. Rhodanwasserstoffsäures Melamin.

Zu den zahlreichen Umsetzungsprodukten, welche beim Erhitzen des Rhodanammoniums auf höhere Temperatur entstehen, habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit Herrn Lindhorst noch ein weiteres, nämlich Rhodanmelamin, aufgefunden. Es bildet sich diese Verbindung vorzüglich, wenn das sulfoeyansaure Ammoniak rasch auf 250° C. erhitzt, und diese Temperatur bis zum Festwerden der ganzen Masse eingehalten wird. Die Hohlräume des aufgeblähten, sogenannten rohen Melams finden sich dann mit einem schönen, weissen Sublimat, in Gestalt kleiner Prismen, angefüllt, und es gelingt leicht durch Behandeln der ganzen Masse mit heissem Wasser diese von dem Melam zu trennen. Beim Erkalten der Lösung schiessen wieder primatische Krystalle, in der Regel schwach gelb gefärbt, an, die, auch in Al-