

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-

kohol löslich, durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden; bei vorsichtigem Erhitzen sind sie auch unzersetzt sublimirbar.

Die mit der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Substanz angestellten Analysen ergaben Herrn Lindhorst folgende Resultate:

C	26.0 pCt.;	26.3 pCt.
H	5.3 -	5.4 -
N	52.3 -	52.6 -
S	15.9 -	15.15 -

Die Formel des Rhodanmelamins,  $C_3 N_6 H_6$ ,  $CNSH$ , verlangt freilich:

C	25.9
H	3.7
N	52.9
S	17.3,

allein das bei den Analysen erhaltene Minus an Schwefel erklärt sich leicht, da das rhodanwasserstoffsäure Melamin (analog dem salzsauren Salz) beim Kochen mit Wasser, also auch bei wiederholtem Umkrystallisiren, immer etwas seiner Säure verliert. — Wir haben weitere Analysen, mit sorgfältiger gereinigter Substanz unterlassen, da sich die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Kali genugsam als das Sulfocyanat des Melamins charakterisirt, denn wenn man sie in geringer Wärme mit alkoholischer Kalilauge behandelt, erhält man eine Lösung von Rhodankalium, während sich eine krystallinische Masse abscheidet, die durch Analyse wie durch ihr Verhalten leicht und sicher als Melamin constatirt werden konnte.

Unter Umständen ist die Menge des gebildeten Rhodanmelamins nicht unbedeutend und es erscheint mir nicht unwahrscheinlich, dass die Differenzen in den Ausbeuten an Melamin, welche beim Behandeln des rohen Melams mit Kalilauge erhalten werden, durch das Vorhandensein dieser Verbindung in grösserer oder geringerer Menge bedingt sind. —

### XXXVII. Ueberführung von Ricinusölsäure in Stearinsäure.

Für die im folgenden ihren Hauptresultaten nach mitzutheilenden Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Hassenkamp ausgeführt habe, haben wir uns zur Darstellung reiner Ricinusölsäure einer neuen Methode bedient, die leicht zu günstigen Resultaten führt: nämlich der fractionirten Fällung der rohen Ricinusölseife mit Chlorcalcium. Giebt man dabei die ersten Fractionen, etwa  $\frac{1}{3}$  der ganzen Fällung entsprechend, verloren, so repräsentiren die folgenden  $\frac{2}{3}$  Fällung reinen ricinusölsäuren Kalk, der nach zweimaligem Umkry-

stallisiren aus Alkohol bei der Analyse 6.25—6.27 pCt. Calcium ergab (die Formel verlangt 6.31 pCt. Ca). —

Mit der aus diesem Salz abgeschiedenen Säure erhielt Herr Hassenkamp bei den Elementaranalysen folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.	
		I.	II.
$C_{13}$	72.48	71.93	72.12
$H_{34}$	11.41	11.79	11.58
$O_3$	16.11	16.28	16.30.

Zunächst haben wir das Verhalten der Ricinusölsäure gegen Jodwasserstoff studirt. Durch Erhitzen der Gemische (Jodwasserstoff von verschiedener Concentration) in geschlossenen Röhren lässt sich, wenigstens bei Temperaturen von 100—170° C., kein glattes Resultat erhalten; die auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende ölige Schicht hat sich nach einigen Stunden dunkelbraun bis schwarz gefärbt, und beim Oeffnen der Röhren entwickelt sich ein eigenthümlicher, unangenehmer, knoblauchähnlicher Geruch, aber das Oel selbst hat nur einen äusserst geringen Gehalt an Jod aufgenommen — viel glatter wirkt Jodwasserstoff in *statu nascendi*, wenn man Ricinusölsäure mit wenig Wasser zur Emulsion zusammenschüttelt und nach und nach Phosphor und Jod unter Erhitzen im Wasserbade einträgt. — Man erhält dann ein gelb bis schwach gelbbraun gefärbtes Oel, das schwerer als Wasser, und nach vorläufigen Analysen, die der Formel  $C_{18}H_{33}JO_2$  entsprechende Säure ist. Wir nennen sie Jodstearidensäure, da sie von der Stearidensäure, der der Stearinsäure entsprechenden Säure der Oelsäurereihe, derivirend aufzufassen ist. — Diese Jodstearidensäure addirt leicht 2 Atome Brom und bildet so eine Säure  $C_{18}H_{33}Br_2JO_2$ , die man als Joddibrom-Stearinsäure ansprechen könnte, aus der wir aber bis jetzt noch nicht Stearinsäure darzustellen vermochten. — Behandelt man dagegen die Jodstearidensäure mit Wasserstoff in *statu nascendi*, am besten durch Kochen mit Zinkfeile und verdünnter Salzsäure, die man von Zeit zu Zeit erneuert, so erhält man mit Leichtigkeit Stearinsäure. Durch Behandeln der Jodstearidensäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr gelingt auch beim Erhitzen bis auf 200° C. die gleiche Reduction nicht. An der Identität der von uns erhaltenen Stearinsäure ist nicht zu zweifeln. Sie schmilzt bei 68—69° C.; in Alkohol leicht löslich, krystallisirt sie in büschelförmig, oft auch stern- und radspeichen-artig gruppirten, seidenglänzenden Nadelchen, genau in denselben Formen, wie wir sie an auf anderem Wege dargestellter Stearinsäure unter den gleichen Verhältnissen beobachten konnten; der leicht zu erhaltende Aethyläther schmilzt bei 33° C., während für den Stearinsäureäther von Heintz der Schmelzpunkt zu 33.7° C. bestimmt ist.

Bei der Analyse endlich der zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Säure fand Herr Hassenkamp:

	Gefunden.	Berechnet.
C <sub>18</sub>	76.06	75.68
H <sub>36</sub>	12.68	12.76
O <sub>2</sub>	11.26	11.70.

Zahlen, welche mit den von Heintz bei seinen Untersuchungen der Stearinsäure gefundenen fast absolut übereinstimmen.

Freiburg i. B., den 14. December 1876.

### 513. O. Doebner u. W. Stackmann: Ueber die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCVI.)

Die weitgehende Analogie zwischen Aldehyden und Ketonen, welche jene nur als das durch das Radical der Ameisensäure, die Formylgruppe HCO charakterisirte Glied dieser ganzen Körperklasse erscheinen lässt, legt den Gedanken nahe, dass in ähnlicher Weise, wie mittelst der fruchtbaren Reimer'schen Reaction der Eintritt von Aldehydgruppen in Phenole erfolgt, sich bei Anwendung der Chloride anderer Radicale auch die Synthese von Oxyketonen ausführen lassen werde.

Von diesem Gesichtspunkt geleitet, haben wir zunächst das Studium der Einwirkung des Benzotrichlorids C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CCl<sub>3</sub>, welches nach Limpricht's<sup>1)</sup> Untersuchungen sich in vieler Beziehung dem Chloroform ähnlich verhält, auf Phenole in Angriff genommen. Es liess sich erwarten, dass das Benzotrichlorid dem Phenol die Benzoylgruppe einverleiben und so ein Benzoylphenol oder Oxybenzophenon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH bilden werde. Unsere Versuche bestätigen in der That vollkommen diese Voraussetzung.

Das Benzotrichlorid wurde durch anhaltendes Einleiten von Chlor in siedendes Toluol bereitet; dasselbe wurde so lange fortgesetzt, bis das Toluol keine erhebliche Gewichtszunahme mehr zeigte. Das Produkt wurde von beigemengter Chlorwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Alkali gereinigt, mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann fractionirt. Bei weitem der grösste Theil erwies sich als reines Benzotrichlorid (Siedepunkt 215°); nur eine verhältnissmässig geringe Menge höher siedender Produkte bildet sich, offenbar durch die Einwirkung des Chlors auf die im Rückflusskühler verdichteten Theile des Toluols entstanden.

<sup>1)</sup> Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 55; CXXXV, 80; CXXXIX, 303.