

$\text{PH}_2\text{—PH}_2$ und Hydrazin $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ besteht, der Gedanke nahe, dass ersterer wie letzteres mit Aldehyden und Ketonen reagiren könne. Wir haben derartige Versuche angestellt, bislang jedoch vergeblich.

Wir beschliessen diese Mittheilungen mit dem Hinweise, dass beim Arbeiten mit Phosphorwasserstoff eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht gelassen werden darf. Da durch brennenden Phosphor oder Phosphorwasserstoff hervorgerufene Brandwunden äusserst schwer heilen, so haben wir uns bei unseren Versuchen die Hände durch starke, dabei jedoch weiche lederne Stulpenhandschuhe geschützt. Das Abschmelzen der mit Phosphorwasserstoff gefüllten Röhrchen haben wir stets unter dem Schutze einer starken Glasscheibe ausgeführt. Dass solche zugeschmolzene Röhrchen nicht lange aufbewahrt werden dürfen, haben wir oben schon erwähnt. Dieselben dürfen ferner niemals mit der Hand, sondern nur mit Hülfe einer Pincette angefasst werden. Ferner muss es zur strengen Regel gemacht werden, dass nach Beendigung eines Versuches sämtliche Theile des Apparates auf's sorgfältigste gereinigt werden und dass letzterer nicht etwa über Nacht im schmutzigen Zustande stehen bleibt. Durch eine nachträgliche Entwicklung von Phosphorwasserstoff oder durch Eindringen von Luft in den mit entzündlichem Gase noch gefüllten Apparat könnte sonst schweres Brandunglück herbeigeführt werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

181. L. Gattermann und A. Rossolymo: Eine Modification der Harnstoffchlorid-Synthese.

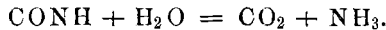
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 2 Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit G. Schmidt, W. Hess und E. P. Harris eine Methode beschrieben, welche eine sehr glatt verlaufende Synthese aromatischer Carbonsäuren ermöglicht, und welche auf der Einwirkung des Harnstoffchlorids, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht. Wie bekannt, stellt man das Harnstoffchlorid durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei höherer Temperatur dar, und es ist demnach für die Ausführung obiger Reaction erforderlich, dass man sich im Besitze grösserer Mengen von flüssigem (condensirtem) Phosgen befindet. Da diese Substanz jedoch unter Umständen nicht zu jeder Zeit bei

der Hand sein dürfte, so erschien es uns wünschenswerth, die gleiche Synthese mit Umgehung des Phosgens ausführen zu können. Auch noch andere Gründe liessen eine derartige Modification als von practischem Interesse erscheinen. Handelt es sich z. B. um die schnelle Darstellung kleinerer Quantitäten aromatischer Monocarbonsäuren, so ist die für die Darstellung der dazu erforderlichen kleinen Menge von Harnstoffchlorid verwendete Mühe eine unverhältnissmässig grosse. Auch noch ein letzter Grund machte eine Vereinfachung der Methode wünschenswerth. Da die Reaction nämlich sehr glatt verläuft und die Säureamide, selbst wenn sie in nur kleinen Mengen vorliegen, leicht in vollkommen reinem Zustande gewonnen werden können, so schien die Methode auch zur sicheren Identificirung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen resp. Phenoläthern wohl anwendbar zu sein. Ein Weg, die Synthese ohne Anwendung des durch seine Einwirkung auf die Athmungsorgane so lästigen Phosgens auszuführen, war in dem Verhalten des Harnstoffchlorids bei der Verdampfung gegeben. Harnstoffchlorid lässt sich ohne Zersetzung destilliren, allein nur scheinbar; denn wie die Dampfdichtebestimmung ergab, ist das Moleculargewicht nur gleich der Hälfte des theoretisch verlangten. Es erklärt sich dies daraus, dass bei der Verdampfung eine Dissociation in Cyansäure und Salzsäure stattfindet. Indem sich diese beiden Componenten beim Abkühlen wieder zu dem ursprünglichen Harnstoffchlorid vereinigen, wird der Eindruck der scheinbar unzersetzten Verdampfung hervorgerufen. Es erschien deshalb wahrscheinlich, dass man denselben Effect wie mit fertigem Harnstoffchlorid auch mit einem Gemisch von Salzsäure und Cyansäure werde hervorrufen können. Unsere erste Aufgabe bestand demnach darin, die Cyansäure in möglichst einfacher Weise zu gewinnen, was sich ohne Schwierigkeit in folgender Weise erreichen lässt. Cyanursäure, welche käuflich zu haben und eine äusserst beständige Substanz ist, zerfällt bekanntlich beim vorsichtigen Erhitzen ziemlich glatt in 3 Moleküle Cyansäure. Wie zu erwarten, führten unsere Versuche zu dem Resultat, dass man in der That durch gleichzeitige Einwirkung von so entwickelter Cyansäure und Salzsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in sehr glatter Weise und mit guter Ausbeute Säureamide gewinnt, und ist es uns auf diese Weise gelungen, die beiden oben angedeuteten Ziele zu erreichen, nämlich erstens in kürzester Zeit mässige Quantitäten von Monocarbonsäuren zu gewinnen und zweitens selbst sehr geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen resp. Phenoläthern durch Ueberführung in Säureamide zu erkennen. Zur Darstellung grosser Mengen jener Substanzen eignet sich diese Methode jedoch nicht und empfiehlt sich für diesen Zweck immer noch die Darstellung des fertigen Harnstoffchlorids nach der alten Methode.

Ausführung der Reaction.

Was zunächst die zur Synthese erforderliche Cyanursäure anbelangt, so haben wir dieselbe zum Theil selbst dargestellt, zum Theil käuflich bezogen. Zur Darstellung eignet sich zweckmässig die von Merz und Weith (diese Berichte XVI, 2894) beschriebene Methode, nach welcher zunächst durch Einwirkung von Brom auf rothes Blutlaugensalz Cyanurbromid dargestellt wird, welches bei der Zersetzung mit Wasser Cyanursäure liefert. Zu diesem Zwecke wurde rothes Blutlaugensalz mit Brom in einer Einschmelzröhre 5 Stunden lang auf 220° erhitzt, das überschüssige Brom von dem Cyanurbromid nach Möglichkeit abgossen und letzteres durch Waschen mit Wasser völlig bromfrei gewonnen. Erhitzt man das so erhaltene Cyanurbromid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf $120-130^{\circ}$, so erhält man sofort ziemlich reine Cyanursäure im krystallisirten Zustande, welche man durch nochmalige Krystallisation völlig rein gewinnt. Um die Synthese mit Hülfe der so erhaltenen Säure auszuführen, muss man letztere zunächst im völlig wasserfreien Zustande darstellen. Cyanursäure krystallisirt in zwei verschiedenen Formen; aus Wasser nämlich in krystallwasserhaltigem, aus Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreiem Zustande. Da die Krystallisation aus letzteren Säuren einige Uebelstände mit sich bringt, so empfiehlt es sich, zunächst die krystallwasserhaltige Säure darzustellen und diese dann zu entwässern. Die Anwendung völlig wasserfreier Säure ist erforderlich, da sich sonst die Cyansäure mit dem Wasser zu Kohlensäure und Ammoniak umsetzt:



Die Entwässerung führt man zweckmässig in folgender Weise aus: Die zur Ausführung einer Synthese erforderliche Menge der wasserhaltigen Säure wurde zunächst fein verrieben und in einem nicht zu engen Reagenzrohre über der leuchtenden Flamme schwach erhitzt; es entweicht dann das Krystallwasser, welches sich an den kalten Theilen des Rohres condensirt und mit Hülfe von Filtrirpapier, welches man um einen starken Glasstab wickelt, entfernt wird. Bildet sich schliesslich kein Anflug von Wasser mehr, so ist die Substanz vollkommen entwässert. Je nachdem wir eine grössere oder kleinere Menge zersetzen wollten, nahmen wir das Erhitzen in einem Verbrennungsrohr oder in einer kleinen tubulirten Retorte vor. Im ersteren Falle beschickten wir ein nicht zu enges Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einer engeren Röhre ausgezogen war, auf der andern Seite einen einfach durchbohrten Kork mit Zuleitungsrohr trug, mit der erforderlichen Menge Cyanursäure und erhitzen dasselbe auf einem Verbrennungssofen, bis sich die Cyanursäure zu verflüchtigen begann. Damit die so entstehende Cyansäure nicht zu lange der Einwirkung der hohen Temperatur ausgesetzt war,

leiteten wir während des Erhitzens einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durch die Röhre. Der ausgezogene Theil derselben war mit Hilfe eines Kautschukschlauches mit einer weiten Röhre verbunden, welche die Cyansäure in das eigentliche Reactionsgemisch von Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther und Aluminiumchlorid einleitete. Es erwies sich als zweckmässig, den Theil dieser Einleitungs-röhre, welcher in das Reactionsgemisch eintauchte, zur Verhütung von Verstopfung möglichst weit zu wählen. Wie schon erwähnt, bedienten wir uns bei Anwendung kleinerer Mengen einer kleinen tubulirten Retorte, deren Hals umgebogen war, sodass man denselben direct zur Einleitung des Gases in das Reactionsgemisch benutzen konnte. Durch den Tubus der Retorte führte eine rechtwinklig gebogene Zuleitungs-röhre, durch welche auch hier ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet wurde. Das Erhitzen nahmen wir in diesem Falle anfangs mit schwach leuchtender und gegen Ende der Reaction, um die letzten Antheile der Cyanursäure zu verdampfen, mit entleuchteter Flamme vor. — So viel bezüglich der Entwicklung der Cyansäure.

Die eigentliche Synthese nahmen wir in einem weithalsigen Kolben vor. Derselbe trug einen dreifach durchbohrten Kork, durch dessen erste Bohrung die zum Einleiten der Cyansäure bestimmte Röhre ging, während durch die zweite die Zuleitungs-röhre für das Salzsäuregas führte und schliesslich die letzte ein nicht zu enges Steigrohr trug, welches zur Condensation des zur Verdünnung angewandten Schwefelkohlenstoffs diente, da die Reaction zum Theil auf dem Wasserbade ausgeführt werden muss. Die Salzsäure stellten wir uns in einem gewöhnlichen Kipp'schen Apparate dar, der mit derben Stücken von geschmolzenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure beschickt war. Was die Mengenverhältnisse der zur Synthese erforderlichen Reactive anbelangt, so sind diese verschieden je nach dem Zwecke, zu welchem man die Operation ausführen will. Hat man z. B. einen Kohlenwasserstoff oder Phenoläther in grösserer Quantität zur Verfügung, so wendet man jene Substanzen der angewandten Cyanursäure gegenüber im grösseren Ueberschusse in, während wenn nur geringe Quantitäten jener Körper vorliegen und man diese möglichst vollständig in Säureamid überführen will, man dieselben mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und einen Ueberschuss von Cyanursäure anwendet. Das Aluminiumchlorid muss in möglichst fein pulverisirter Form angewandt werden und zwar am besten in einer der Cyanursäure etwa gleichen Gewichtsmenge. Die Operation selbst gestaltet sich folgendermassen: Man versetzt im ersten Falle den unverdünnten, im andern Falle den mit dem fünf-fachen Volumen an Schwefelkohlenstoff verdünnten Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther mit dem Aluminiumchlorid, erwärmt schwach auf

dem Wasserbade und leitet dann unter häufigem Umschütteln sowohl die Cyansäure im Kohlensäurestrom, wie andererseits Salzsäure in langsamem Tempo durch das Reaktionsgemisch. Hat sich die Cyanursäure vollständig verflüchtigt, so setzt man das Erwärmen noch kurze Zeit fort und giesst dann den unveränderten Kohlenwasserstoff resp. die Schwefelkohlenstofflösung von dem bald festen, bald zähflüssigen Reactionsproducte, welches aus Aluminiumdoppelverbindungen besteht, ab. Letzteres wird dann unter guter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt, wobei sich der grösste Theil des Säureamids als in kaltem Wasser unlöslich abscheidet und durch Filtration gewonnen werden kann. Hat man nur geringe Substanzmengen angewendet, so findet häufig keine Abscheidung eines festen Körpers statt und man muss in diesem Falle die wässrige Flüssigkeit mit Aether, worin die Amide leicht löslich sind, ausschütteln. Der Aether hinterlässt dann nach dem Verdunsten das entstandene Säureamid. Die so erhaltenen Amide werden am zweckmässigsten aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und auf diese Weise bereits nach einmaliger Krystallisation in reinem Zustande gewonnen.

Benzol und Cyansäure.

Um die Anwendbarkeit der Reaction zu prüfen, haben wir die ersten Versuche mit Benzol angestellt. Wir wandten zu diesem Zwecke etwa 15 g Benzol an und versetzten diese in dem oben beschriebenen Apparate mit etwa 5 g fein zerriebenem Aluminiumchlorid. Die Retorte des Apparats wurde dann mit 5 g wasserfreier Cyanursäure beschickt und die Synthese in der oben ausführlich beschriebenen Weise ausgeführt. Das unveränderte Benzol wurde nach Beendigung der Reaction von dem darin unlöslichen Reactionsproduct abgossen und letzteres mit Wasser zersetzt. Da sich hierbei nur wenig eines festen Körpers abschied, so extrahirten wir die gesammte Flüssigkeit mit Aether und gewannen durch Abdampfen desselben das bei der Reaction entstandene Benzamid. Auch hier zeigte sich wieder, was bereits bei der Einwirkung des fertigen Harnstoffchlorids sowie des Phenylcyanats auf Benzol beobachtet war, dass gerade mit dem einfachsten Kohlenwasserstoff die Reaction bei weitem schlechter gelingt, als mit den complicirter zusammengesetzten Homologen desselben, indem die Ausbeute an Amid hier weit hinter der bei anderen Kohlenwasserstoffen erhaltenen zurückblieb. Die auf diese Weise erhaltene Substanz würde aus Wasser umkrystallisirt und so in Form von farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 128° erhalten und erwiesen sich diese, wie zu erwarten, als vollkommen identisch mit dem Benzamid. Um zu prüfen, ob auch kleinere Mengen von Benzol durch Ueberführung in Benzamid zu erkennen wären, wandten wir etwa 0.5 g Benzol an, verdünnten diese mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff, ver-

setzten mit 2 g pulverisirtem Aluminiumchlorid und leiteten die aus 2 g Cyanursäure sich entwickelnde Menge Cyansäure ein. Trotz der geringen Menge angewandten Benzols konnten wir aus dem Reactionsproduct in der oben beschriebenen Weise soviel Benzamid gewinnen, dass wir dasselbe mit Leichtigkeit aus Wasser umkrystallisiren und an seinem Schmelzpunkt erkennen konnten. Allein auch so verläuft die Reaction nicht so günstig wie bei den Homologen des Benzols.

Toluol und Cyansäure.

Auch beim Toluol stellten wir zwei Reihen von Versuchen an, indem wir einmal Toluol im Ueberschusse ohne Verdünnung und ein zweites Mal nur in geringer Menge unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff anwandten. Mit den gleichen Mengenverhältnissen wie beim Benzol erhielten wir im ersten Falle eine bei weitem bessere Ausbeute an Säureamid als beim Benzol selbst. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 158° zeigen und sich als das Amid der Paratoluylsäure erwiesen. Wie zu erwarten, zeigte sich also auch hier die gleiche Gesetzmässigkeit bezüglich des Eintritts der CONH_2 -Gruppe, welche bereits bei der Einwirkung des Phenylcyanats von Leuckart, sowie bei der Einwirkung des Harnstoffchlorids von dem Einen von uns beobachtet war, dass nämlich das zur Alkylgruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituirt wird. Bei einem zweiten Versuche wurde nur 0.5 g Toluol angewandt und dieses unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse wie oben beim Benzol in Amid übergeführt. Auch aus dieser kleinen Quantität Toluol konnte eine genügende Menge Amid gewonnen werden, um dasselbe durch Umkrystallisiren in vollkommen reinem Zustande zu erhalten und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen.

Aethylbenzol und Cyansäure.

Das noch nicht bekannte Amid der *p*-Aethylbenzoësäure haben wir ebenfalls mit Hülfe von Cyansäure synthetisch dargestellt. In der schon wiederholt beschriebenen Weise erhielten wir aus Aethylbenzol ein Säureamid, welches in heissem Wasser ziemlich schwer löslich war und daraus in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 115 — 116° krystallisirte. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0.0931 g Substanz gaben bei 747 mm Barometerstand und 17° Temperatur 7.5 ccm feuchten Stickstoff.

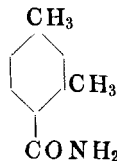
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CONH}_2$	Gefunden
N 9.49	9.19 pCt.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali resultirte eine Aethylbenzoësäure, welche sich durch ihren Schmelzpunkt von 112° als mit

p-Aethylbenzoësäure identisch erwies. Bei dieser Gelegenheit sei eines Versuches erwähnt, welcher die Anwendung der Cyansäuremethode deutlich illustriert. Es war uns nämlich eine Fraction von Theerkohlenwasserstoffen übergeben, welche den Siedepunkt des Aethylbenzols besass, und zwar lag aus verschiedenen Gründen die Vermuthung nahe, dass entgegen unseren jetzigen Anschauungen über die Theerkohlenwasserstoffe diese Fraction zum grössten Theile wirklich aus Aethylbenzol bestehe. Eine Trennung desselben von den im Theer vorkommenden Xylolen erschien von vornherein aussichtslos, da die Siedepunkte beider zu nahe bei einander liegen. Um die Frage nach der Zusammensetzung der vorliegenden Fraction zu entscheiden, liessen wir, ohne mit Schwefelkohlenstoff zu verdünnen, Cyansäure darauf einwirken. Wir erhielten auf diese Weise ein Amid, welches sich durch seinen Schmelzpunkt als das unten zu beschreibende *m*-Xylylsäureamid erwies. Die von dem Reactionsgemisch abgegossenen unveränderten Kohlenwasserstoffe wurden wieder in der gleichen Weise mit Cyansäure behandelt und erhielten wir auch jetzt das gleiche Amid. Als die unveränderten Rückstände schliesslich unter Schwefelkohlenstoffverdünnung immer wieder von neuem mit Cyansäure behandelt wurden, erhielten wir zuletzt in äusserst geringer Menge ein Reactionsproduct, dessen Schmelzpunkt annähernd dem des Aethylbenzamins gleichkam, sodass die uns vorliegende Fraction zum weitaus grössten Theile aus *m*-Xylol bestand, dem möglicherweise eine geringe Quantität von Aethylbenzol beige mengt war.

m-Xylol und Cyansäure.

Unter Anwendung von 1 g *m*-Xylol, 3 g Cyanursäure und 1 g Aluminiumchlorid erhielten wir in guter Ausbeute ein Amid, welches aus Wasser in prächtigen Nadeln, die zum Theil eine Länge von 6 cm hatten, krystallisirte. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz, deren Gewicht 0.7 g betrug, lag bei 178—179° und war demnach auch hier in Uebereinstimmung mit den Resultaten, die bei Einwirkung des fertigen Harnstoffchlorides erhalten waren, das Amid der *m*-Xylylsäure entstanden, indem die CO.NH₂-Gruppe eines der beiden gleichwerthigen Parawasserstoffatome substituirt hatte:



Da wir uns so überzeugt hatten, dass in allen beschriebenen Fällen die Reaction genau so verläuft, wie unter Anwendung des

fertigen Harnstoffchlorids, so haben wir die Reaction bei den höheren Homologen nicht genauer untersucht, sondern uns nur durch einige Vorversuche überzeugt, dass sie auch hier in ganz normaler Weise eintritt. Wir gingen dann zu den Phenoläthern über, und auch hier machten wir dieselbe Beobachtung, welche bereits bei der Anwendung des Harnstoffchlorids selbst gemacht ist, dass nämlich die Phenoläther bei weitem leichter reagiren als die Kohlenwasserstoffe. Auch hier traten bei der Reaction, wie dies bereits von G. Schmidt und Hess beobachtet war, prächtig rothe, resp. blaue Färbungen der Schwefelkohlenstofflösungen auf.

Anisol und Cyansäure.

Die Reaction wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei Kohlenwasserstoffen. Als wir bei einem ersten Versuche das Anisol im Ueberschusse anwandten, kam die Ausbeute an Säureamid der von der angewandten Cyansäure aus berechneten theoretischen gleich. Wir erhielten ein Amid, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich war und in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt $162-163^{\circ}$ krystallisirt. Es bestätigte sich also hier wiederum, dass die Angabe von Henry, welcher den Schmelzpunkt des Anisamids bei $137-138^{\circ}$ liegend anführt, unrichtig ist. Also auch hier ist, wie zu erwarten, das Parawasserstoffatom substituir.

Phenetol und Cyansäure.

Aus 1 g Phenetol, welches mit ungefähr 10 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt wurde, 3 g Cyanursäure und 3 g Aluminiumchlorid erhielten wir eine beträchtliche Menge Säureamid, welche annähernd der theoretischen gleichkam. Dasselbe krystallisirte aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 201° . Es lag darin das Amid der Aethoxybenzoësäure vor. Da hier die Reaction so äusserst glatt verlief, so haben wir noch einen weiteren Versuch mit einer äusserst geringen Menge von Phenetol, nämlich mit 0.1 g angestellt. Aus dieser kleinen Quantität erhielten wir aber immerhin soviel Amid, dass wir dasselbe mit Leichtigkeit umkrystallisiren und durch seinen Schmelzpunkt identificiren konnten.

Nachdem so die Anwendbarkeit der Methode für die Reihe des Benzols nachgewiesen war, haben wir auch noch mit einigen mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, resp. Derivaten derselben die Reaction ausgeführt.

Naphtalin und Cyansäure.

In der bekannten Weise wurde Naphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst der Einwirkung der Cyansäure unterworfen. Auch hier schied sich aus dem Schwefelkohlenstoff ein festes Reactionsproduct ab,

welches in der üblichen Weise mit Wasser zersetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es resultirten so farblose Krystalle, welche sich durch ihren Schmelzpunkt $201-202^{\circ}$ als das Amid der α -Naphthoësäure erwiesen. Also auch wird, wie bei der Einwirkung von fertigem Harnstoffchlorid das α -Wasserstoffatom substituirt. Die Ausbeute an Amid ist eine gute.

Acenaphten und Cyansäure.

Zur Anwendung kamen 1 g Acenaphten, 2 g Cyanursäure und 3 g Aluminiumchlorid. Wir erhielten hier ein Amid, welches in Uebereinstimmung mit den von Harris erhaltenen Resultaten den Schmelzpunkt $197-198^{\circ}$ zeigte. Die Constitution dieses Körpers ist bislang nicht ermittelt und verweisen wir bezüglich derselben auf die Dissertation von Harris.

α -Naphthyläthyläther und Cyansäure.

Um auch für die von den höher molecularen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Phenoläther die Brauchbarkeit der Reaction zu erweisen, liessen wir Cyansäure auf α -Naphthyläthyläther einwirken und erhielten so ein Amid, welches in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hess den Schmelzpunkt $143-144^{\circ}$ zeigte. Auch hier ist die Ausbeute eine derartige, dass die Reaction selbst mit geringen Mengen des Aethers gelingt.

Schliesslich wollen wir noch einen Versuch beschreiben, den wir anstellten, um zu entscheiden, ob man auch in einem Gemische von Kohlenwasserstoffen die einzelnen Bestandtheile nachweisen könne. Es erschien dies um so leichter möglich, als die Cyansäure sowohl wie das Harnstoffchlorid selbst auf die verschiedenen Kohlenwasserstoffe verschieden leicht reagirt und es deshalb wahrscheinlich war, dass unter Anwendung einer ungenügenden Menge von Cyanursäure zunächst nur derjenige Kohlenwasserstoff reagirte, auf welchen die Cyansäure am leichtesten einwirkte. Wir verarbeiteten zu diesem Zwecke ein Gemisch von 1 g Toluol und 1 g *m*-Xylol und wandten an Cyanursäure nur diejenige Quantität an, welche theoretisch für die Ueberführung der Hälfte des Gemisches in Amid erforderlich war. Durch Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser erhielten wir ein Product, welches nach einmaligem Umkrystallisiren sich als völlig einheitlich und sich durch seinen Schmelzpunkt 179° als das Amid der *m*-Xylylsäure erwies. Es wird also diesem Resultat zufolge das *m*-Xylol leichter angegriffen als das Toluol. Das von dem Reactionsproducte abgegossene, nicht angegriffene Kohlenwasserstoffgemisch bestand zum weitaus grössten Theile aus Toluol und konnte daraus in der bekannten Weise das *p*-Toluylsäureamid gewonnen werden. Es ist also damit erwiesen, dass, wenn Gemische von Kohlenwasser-

stoffen vorliegen, man mit Hülfe der Cyansäuremethode auch die einzelnen Bestandtheile desselben wohl erkennen kann.

Wir lassen schliesslich eine Tabelle folgen, welche einerseits die verschiedenen Kohlenwasserstoffe resp. Phenoläther und andererseits die Schmelzpunkte der nach der beschriebenen Methode daraus erhaltenen Säureamide enthält:

Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther.	Schmelzpunkt des Säureamides.
Benzol	127 ⁰
Toluol	156 ⁰
<i>o</i> -Xylol	165 ⁰
<i>m</i> -Xylol	180 ⁰
<i>p</i> -Xylol	186 ⁰
Pseudocumol	200 ⁰
Durol	173 ⁰
Naphtalin	202 ⁰
Acenaphten	198 ⁰
Anisol	163 ⁰
Phenetol	202 ⁰
α -Naphtylmethyläther	234 ⁰
α -Naphtyläthyläther	244 ⁰
β -Naphtylmethyläther	186 ⁰
β -Naphtyläthyläther	161 ⁰

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**182. L. Gattermann, R. Ehrhardt und H. Maisch:
Die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese bei Phenoläthern.**

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im 22. Bande dieser Berichte S. 1129 haben wir über einen abnormen Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaction berichtet, welcher bei der Einwirkung von Acetyl- und Propionylchlorid auf Anisol resp. Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eintrat, und wir haben bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass, wie Leuckart zuerst für das Phenylcyanat nachgewiesen und wie später der Eine von uns in Gemeinschaft mit seinen Schülern dies beim Harnstoffchlorid ausgearbeitet hat, auch die einfachen Säurechloride, in der gleichen Weise