

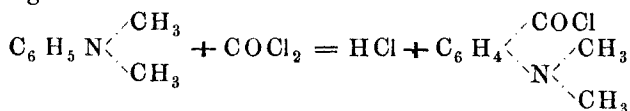
Die Destillation wurde aus einem kleinen Destillirkölbchen vorgenommen. Das Destillat, welches den höchst penetranten Geruch des Cyansäurephenyläthers zeigte, wurde in Ammoniak geleitet, etwas erwärmt und noch warm filtrirt, der Rückstand erwies sich als Diphenylamin. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten lange Nadeln von Monophenylharnstoff, welcher sich durch den richtigen Schmelzpunkt (144° C.) als solcher erwies, sowie durch Erhitzen mit Anilin in Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235° übergeführt wurde.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.

196. W. Michler: Synthese aromatischer Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 11. Mai.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich die Darstellung des Chlorids der Dimethylamidobenzoësäure beschrieben, welches sich aus Phosgen und Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung bildet:



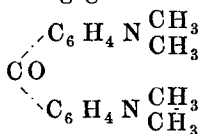
Es schien möglich, dass diese Verbindung durch weitere Einwirkung auf Dimethylanilin ketonartige Verbindungen bilden werde.

In Dimethylanilin wurde so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet, bis ersteres stark den Geruch des Gases zeigte. Alsdann wurde noch etwa das halbe Volumen Dimethylanilin zugesetzt und das Gemisch auf ca. 120° erhitzt.

Nach Beendigung der Reaction bildet das Einwirkungsprodukt einen Krystallbrei, der mit einem blauen Farbstoff durchzogen ist, welcher die Haut sowie Wolle stark blau färbt. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser versetzt und das noch überschüssig vorhandene Dimethylanilin durch Kochen mit Wasser verflüchtigt. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Salzsäure behandelt. Es löst sich jedoch hierbei nur ein Theil, während ein anderer Theil ungelöst zurückbleibt, welcher leicht in heissem

¹⁾ Diese Berichte IX, 400.

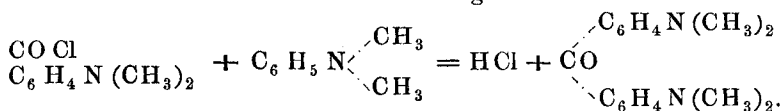
Alkohol löslich ist. Die erhaltene salzsaure Lösung wurde zunächst mit Natronhydrat ausgefällt, und die gefällte Base aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in hübschen, gelblichen Blättchen erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei ca. 179° C. (uncorr.). Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt die Eigenschaften einer Base. Eine Verbrennung gab Zahlen, welche für die Formel



sprechen, wonach diese Verbindung als ein vierfach methylyrtetes Diamidobenzophenon aufzufassen ist.

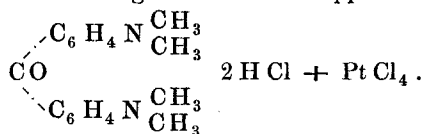
	Berechnet.	Gefunden.
C	76.11 pCt.	75.92 pCt.
H	7.40 -	7.46 -

Die Reaction verläuft hiernach in folgendem Sinn:



Mit Platinchlorid bildet der Körper ein hübsches Doppelsalz, welches sich auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid zu dem salzsauren Salz in kleinen, goldglänzenden Blättchen abscheidet.

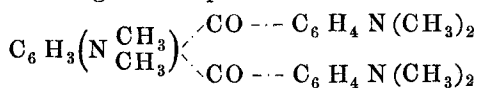
Eine Platinbestimmung ertheilt dem Doppelsalz die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
Pt	27.40 pCt.	27.48 pCt.

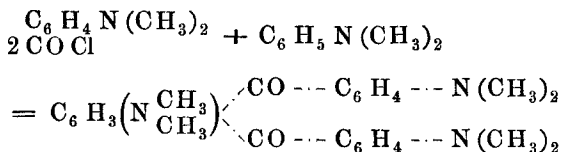
Es handelte sich nun noch darum, den nebenbei entstandenen Körper zu untersuchen. Derselbe ist weder Säure noch Base, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei ca. 122° C. (uncorr.).

Eine Verbrennung des Körpers stimmt für die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C =	75.18 pCt.	75.12 pCt.
H =	7.2 -	7.07 -

Es ist somit dieser Körper dadurch entstanden, das 2 Mol. des Dimethylamidobenzoësäurechlorids mit einem Mol. Dimethylanilin in Reaction getreten sind:



und der Körper muss als Substitutionsprodukt eines der von Zincke beschriebenen Dibenzoylbenzole angesehen werden. Man kann denselben in bezeichnender Weise durch keinen kürzeren Namen als Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol ausdrücken. Die Verbindung bildet leicht grosse, wohl ausgebildete Krystalle, welche Hr. Arzruni im Laboratorium des Hrn. P. Groth in Strassburg zu messen die Güte hatte. Derselbe machte über die Krystallform folgende Mittheilungen:

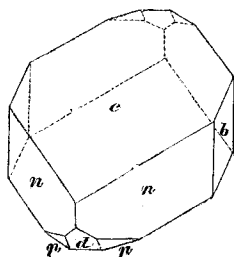
Kleine citronengelbe, durchsichtige Krystalle, tafelfartig nach der Basis.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Flächen: $n = \infty P_2$, $b = \infty P_\infty$, $p = P$, $d = P_\infty$, $c = oP$.

Normalwinkel.

	Gemessen.	Berechnet.
* $p : c$	75° 33'	—
* $p : p$	58 38½'	—
$p : b$	60 39½'	60° 40½'
$n : p$	43 23	42 26
$d : p$	29 20	29 19
* $n : c$	65 6½'	—
$n : n$	86 30	87 18
$n : b$	46 33	46 21.



Aus den mit * bezeichneten Grundwerthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.5865 : 1 : 0.7138$$

$$\text{und } \beta = 125^\circ 18'.$$

Durch oP eine Axe sichtbar — Axenebene = Symmetrieebene.

Eine der Hauptschwingungsrichtungen bildet in der Symmetrieebene mit der Axe c einen Winkel von circa $0^\circ 30'$ im spitzen Winkel.

Versuche zur Verallgemeinerung der beschriebenen Reactionen sind im Gange.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.