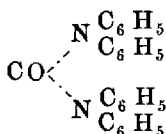


	Berechnet.	Gefunden.
C =	58.8 pCt.	59.3 pCt.
H =	5.44 pCt.	5.11 pCt.

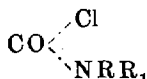
Auch dieses Chlorid giebt mit Ammoniak, Anilin und Aethylanilin substituirte Harnstoffe, deren Untersuchung mich noch beschäftigt.

Der vierfach phenylirte Harnstoff:



welchen ich aus dem Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin bereits rein erhalten und analysirt habe (Schmp. 183°) und welcher gut krystallisirt, ist ebenfalls in Untersuchung.

Aus dem Mitgetheilten erhellt eine interessante Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der fetten und der aromatischen secundären Amine gegen Phosgen. Während das Diäthylamin direkt in Tetraäthylharnstoff übergeht, werden die aromatischen Vertreter dieser Klasse von Aminen nur in Chloride der Formel:



übergeführt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

114. W. Michler: Zur Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich meiner Versuche über Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amine habe ich auch das Verhalten dieses Gases gegen Dimethylanilin geprüft.

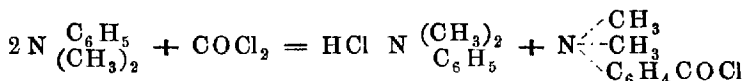
Chlorkohlenoxyd wurde in einer Röhre mittelst einer Kältemischung condensirt und in die Flüssigkeit Dimethylanilin eingetragen, so dass erstere noch im Ueberschuss vorhanden war. Hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen und etwa eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt. Die Reaction gelingt übrigens, wenn auch weniger rasch, bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach dem Oeffnen der Röhre, deren Inhalt eine blau gefärbte, von Krystallen durchzogene Masse darstellte, wurde das überschüssige Chlorkohlenoxyd durch einen trockenen Kohlensäurestrom entfernt; der Röhreninhalt ward hierauf mit Wasser behandelt, wobei sich ein fester, mit einem blauen Farbstoff behafteter Körper ausschied. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol und Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde der Farbstoff vollständig beseitigt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schieden sich nun breite, kurze, farblose Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 235° C. und zeigen die charakteristischen Eigenschaften einer Amidosäure, d. h. sie besitzen sowohl saure als basische Eigenschaften; sie lösen sich leicht sowohl in Kali wie Salzsäure, sind aber in wässriger Essigsäure unlöslich.

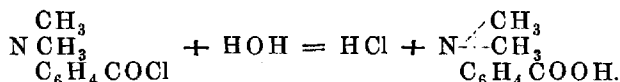
Die ausgeführten Analysen geben den Körper die Formel einer Dimethylamidobenzoësäure.

	Berechnët.	Gefunden.
C	65.45 pCt.	65.34 pCt. und 65.34 pCt.
H	6.66 pCt.	6.61 pCt. und 6.64 pCt.

Die Reaction verläuft ohne Zweifel in folgendem Sinne:



Aus dem so erhaltenen Dimethylamidobenzoësäurechlorid wird alsdann durch Einwirkung von Wasser die freie Säure erhalten.



Um die Identität mit einer der Dimethylamidobenzoësäuren nachzuweisen, suchte ich mir zunächst die noch nicht bekannte Dimethylamidobenzoësäure aus Paraamidobenzoësäure darzustellen, da der hohe Schmelzpunkt des Körpers auf eine Paraverbindung schliessen liess und der Schmelzpunkt der Metadimethylamidobenzoësäure von P. Griess viel niedriger liegt.

Darstellung der Dimethylamidobenzoësäure aus Paraamidobenzoësäure.

3 Mol. Kalihydrat wurden in Methylalkohol gelöst und mit 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Paraamidobenzoësäure drei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt.

Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst und alsdann mit Ammoniak neutralisirt. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich sofort die freie Säure aus. Dieselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schied sich beim Erkalten

der alkoholischen Lösung in Krystallen aus, welche den aus dem Dimethylanilin erhaltenen vollkommen glichen.

Die Krystalle zeigten an demselben Thermometer ebenfalls genau den Schmelzpunkt 235° C.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beide Säuren identisch sind und als Dimethylparaamidobenzoësäure betrachtet werden müssen.

Diese Versuche zeigen, dass das Chlorkohlenoxyd, welches auf Benzol selbst bei den höchsten Temperaturen nicht wirkt, doch schon bei Zimmertemperatur auf das durch Einführung eines positiven Atom-complexes basisch gemachte Benzol in gleicher Weise wie auf Anthracen reagirt und zur Synthese kohlenstoffreicherer Carbonsäuren führt, offenbar weil hier Gelegenheit zur Bindung der gebildeten Salzsäure gegeben ist.

Ich beabsichtige, das Verhalten des Chlorkohlenoxyds noch auf andere Amine zu prüfen und behalte mir bezüglichliche Mittheilungen hierüber vor. Mit überschüssigem Dimethylanilin stärker erhitzt, giebt das Phosgen ketonartige Körper, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Obige Arbeiten wurden in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Victor Meyer ausgeführt und ich erlaube mir, ihm den innigsten Dank auszusprechen für den lebhaften Antheil, welchen er stets an denselben nahm.

Zürich, Ende Februar 1876.

115. Paul Hœpp: Ueber Trinitrobenzol.

(Eingegangen am 14. März.)

Bei der relativen Leichtigkeit, mit welcher sich Trinitroderivate des Toluols, Xylols, Mesitylens etc. bilden, schien es mir wahrscheinlich, dass auch Benzol sich direkt in ein Trinitrobenzol überführen liesse. Dies ist in der That der Fall. Ueber die Existenz eines Trinitrobenzols sind in der Litteratur sehr wenige Angaben vorhanden. Kekulé¹⁾ hat vor 10 Jahren angegeben, dass Salpetersäure auf Dinrobenzol weiter einwirkt; hat aber nichts über das entstandene Produkt mitgetheilt.

Die Reaction von Salpétrigäther auf Pikramid, bei welcher man die Bildung von Trinitrobenzol erwarten dürfte, führt, wie V. Meyer und Stüber²⁾ nachgewiesen haben, nicht zum Ziele.

Endlich haben Salkowsky und Rehs³⁾ durch Einwirkung von

¹⁾ Kekulé, Annal. CXXXVII, S. 167, Anmerkung.

²⁾ V. Meyer und Stüber, Annal. CLXV, S. 187.

³⁾ Diese Ber. VII, 371.