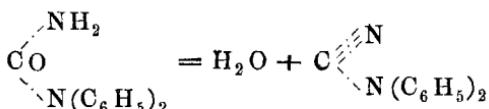


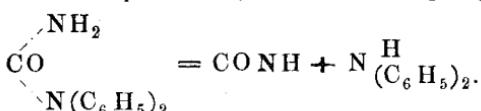
## 195. W. Michler: Zur Constitution der Cyansäure.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich den unsymmetrischen Diphenylharnstoff beschrieben. Es schien mir von Interesse, denselben der trocknen Destillation zu unterwerfen, wobei zu erwarten war, dass er entweder unter Wasserabspaltung Diphenylcyanamid bilde:



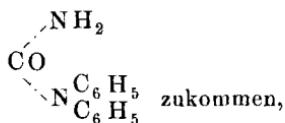
oder aber dass er sich spalte in Cyansäure und Diphenylamin:



Bei einem Vorversuch beobachtete ich, dass bei der trocknen Destillation des Körpers keine Wasserabspaltung stattfand, sondern dass als Destillationsprodukt ein Körper resultirte, der nach dem Waschen mit Wasser und Umkristallisiren aus Alkohol sich als Diphenylamin erwies. Gleichzeitig trat der zu Thränen reizende Geruch der Cyansäure auf. Um die Cyansäure bestimmt nachzuweisen, wurde in einer zweiten Operation Diphenylharnstoff aus einem Retortchen destillirt, das Destillationsprodukt in Ammoniak geleitet, wobei sich Diphenylamin ausschied. Die hiervon abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen Krystalle, welche sich als gewöhnlicher Harnstoff erwiesen.

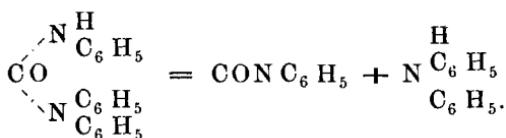
Diese Reaction ist nicht ohne Bedeutung für die Constitution der Cyansäure.

Dem Diphenylharnstoff, welcher sich aus Harnstoffchlorid und alkoholischem Ammoniak bildet, kann nur die Constitution



liefert er bei der trocknen Destillation Diphenylamin und Cyansäure, so kann letzterer nur die Formel  $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$  zukommen, welche gegenüber dem jetzt wohl von den meisten Chemikern verlassenen Schema  $\text{CN} \cdots \text{OH}$ , hierdurch von Neuem gestützt wird.

Wie zu erwarten, spaltet sich auch der Triphenylharnstoff bei der trocknen Destillation in Cyansäurephenyläther und Diphenylamin:



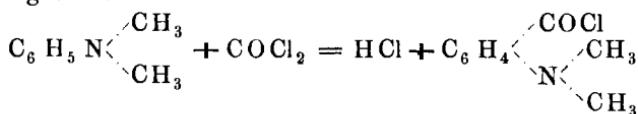
Die Destillation wurde aus einem kleinen Destillirkölbchen vorgenommen. Das Destillat, welches den höchst penetranten Geruch des Cyansäurephenyläthers zeigte, wurde in Ammoniak geleitet, etwas erwärmt und noch warm filtrirt, der Rückstand erwies sich als Diphenylamin. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten 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 Abhandlung<sup>1)</sup> 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 hiebei nur ein Theil, während ein anderer Theil ungelöst zurückbleibt, welcher leicht in heissem

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 400.