

Die Salicylsäure lässt sich aus Bierwürze mit Aether leicht völlig ausschütteln, wenn man nur, weil das Eiweiss eine scharfe Trennung des Aethers von der Würze verhindert, genug Aether anwendet und so den Verdünnungscoefficienten recht gross macht.

Trotzdem findet, wie Fleck zuerst nachgewiesen hat, und wie Kolbe's Versuche mit Salzsäure ebenfalls beweisen, in der Bierwürze, natürlich ebenso in Most und allen anderen Medien, die Basen und Säuren enthalten, eine theilweise Bindung der antiseptischen Säuren statt, was einfach auf das Princip der Massenwirkung zurückzuführen ist, wobei aber neben den phosphorsauren Salzen alle Salze betheiligte sein müssen, deren Wirkung natürlich durch ein Mehr oder Minder irgend welcher Säure wesentlich beeinflusst wird.

Die von Kolbe gefundenen Zahlen über das Bindungsvermögen der Würze stehen auf einem durchaus unhaltbaren Boden und die in demselben Artikel enthaltenen nur beleidigenden, nicht beweisenden Worte über schülerhafte Versuche und Halbchemiker sind hiermit durch den einfachen Nachweis eines analytischen Fehlers beantwortet.

Dresden, den 19. December 1875.

#### 480. W. Michler: Vorläufige Mittheilung über vierfach substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 19. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Während bekanntlich ein-, zwei- und dreifach substituirte Harnstoffe leicht darstellbar sind, sind alle Versuche zur Gewinnung vierfach substituirter Harnstoffe bis jetzt erfolglos geblieben, so dass Zweifel entstanden sind, ob solche Körper überhaupt existiren können. Das Misslingen der zu ihrer Synthese angewendeten Versuche liegt indess wie es scheint darin, dass Reactionen angewandt wurden, bei denen eine Wanderung eines Alkoholradikals von einem Stickstoffatom an ein anderes hätte stattfinden müssen; dies hätte der Fall sein müssen bei den Versuchen Tetraäthylharnstoff aus cyansaurem Tetraäthylammonium [Hofmann<sup>1)</sup>, Brüning<sup>2)</sup>] oder aus Cyansäureäther und Triäthylamin (Wurtz<sup>3)</sup>) zu gewinnen, da sowohl Tetraäthylammonium als Triäthylamin mehr als zwei Aethylgruppen an demselben Stickstoffatom enthalten, während doch der Tetraäthylharnstoff an jedem Stickstoffatom nur zwei Aethylgruppen führt.

Auf Rath von Hrn. Professor V. Meyer habe ich versucht, das Ziel durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylamin zu

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. 78, 274.

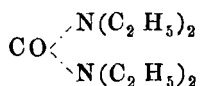
<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. 104, 200.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. 80, 350.

erreichen, da hier die richtige Vertheilung der Aethylgruppen bereits gegeben ist.

Diäthylamin wurde mit dem zwei- bis dreifachen Volumen flüchtigsten Ligroins verdünnt und in die Lösung unter Kühlung Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Die Reaction, die bei Anwendung des nicht verdünnten Diäthylamins heftiger ist, verläuft sehr rubig; unter schwacher Erwärmung scheidet sich salzsaures Diäthylamin aus. Nachdem von der Lösung kein Chlorkohlenoxyd mehr aufgenommen wurde, wurde von der ausgeschiedenen Masse rasch abfiltrirt, der Rückstand mit Ligroin ausgewaschen und aus dem erhaltenen Filtrat das Ligroin abdestillirt.

Es hinterblieb als Rückstand eine angenehm riechende Flüssigkeit; dieselbe wurde mit Wasser mehrmals gewaschen und destillirt. Das Produkt kochte fast ganz constant bei  $205^{\circ}$  C. (uncor.). Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, die zu der Formel:



führen.

Berechnet: C = 62.73 pCt., H = 11.62 pCt., N = 16.27 pCt.

Gefunden: C = 62.18 u. 62.40 pCt., H = 11.08 pCt., N = 15.77 pCt.

Eine Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Ueber die weiteren Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers werde ich berichten, sobald ich grössere Mengen davon gewonnen habe.

Die Substanz besitzt die Eigenschaften einer Base; sie löst sich in Säuren und wird daraus durch Alkalien wieder abgeschieden.

In seinen physikalischen Eigenschaften schliesst sich dieser höchst substituirte Harnstoff den bisher bekannten äthylirten Harnstoffen an, bei welchen bekanntlich die Schmelzpunkte meistens und die Siedepunkte immer um so niedriger liegen, je mehr Aethylgruppen sie enthalten.

	Harnstoff	Aethyl-Harnstoff	Diäthyl-Harnstoff	Triäthyl-Harnstoff	Tetraäthyl-Harnstoff
Schmelzpt.	$130^{\circ}$	$92^{\circ}$	$112^{\circ}5$	$63^{\circ}$	flüssig.
Siedepkt.	nicht flüchtig.	nicht flüchtig.	263	$223^{\circ}$	ca. $205^{\circ}$

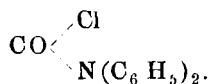
Ich beabsichtige noch die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf andere secundäre Aminbasen, zunächst Dimethylamin, Aethylanilin und Diphenylamin zu untersuchen und behalte mir bezügliche Mittheilungen hierüber vor.

Ich bemerke noch, dass Chlorkohlenoxyd ebenfalls auf Diphenylamin in Ligroin gelöst leicht einwirkt; es scheidet sich sofort salzsaures Salz aus.

Filtrirt man von demselben ab, so erhält man nach dem Verjagen des Ligröins einen festen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisirt in hübschen Blättchen anschiesst.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 85° C.

Die Analyse ergab die Formel:



Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Diphenylamin auf dies Chlorid habe ich phenylirte Harnstoffe erhalten, über die ich, ebenso wie über die sonstigen Reactionen des Chlorids, später berichten werde.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer.

#### 481. A. Ladenburg: Polemisches und Theoretisches.

(Eingegangen am 17. Decbr.)

Wenn ich auch im Allgemeinen kein Freund von Reclamationen bin und deshalb wiederholt Angriffe gegen meine Arbeiten oder Darlegungen, welche meine Untersuchungen ungenügend oder gar nicht berücksichtigten, ohne Erwiderung gelassen habe<sup>1)</sup>, so glaube ich doch jetzt dieses Schweigen gegenüber einer Arbeit von Hübner brechen zu sollen<sup>2)</sup>. Bei Besprechung der Constitution des Benzols und seiner Derivate hat dieser meine Arbeiten der letzten Jahre zum Theil gänzlich ignorirt, zum Theil so dargestellt, dass die darin enthaltenen Resultate fast werthlos werden. Derselbe hat am Schluss seiner Abhandlung auf die Wichtigkeit seiner Untersuchungen hingewiesen, mit Hülfe deren er hofft, die Lösung einer Frage zu gewinnen, welche ich schon vor mehreren Jahren gegeben habe, ohne dass er auch nur mit einem Worte dieser meiner Untersuchungen gedenkt.

Hübner schreibt: „Die Annahme von den zweimal je zwei gleichartigen H-Atomen im Benzol wird aber durch keine Thatsache bisher unterstützt. Demnach darf dieser Satz nicht als wichtige Grundlage zu sogen. Beweisen benutzt werden“. Weiter hofft Hübner durch Vollendung seiner Versuche die Richtigkeit dieses Satzes ableiten zu können und begründet damit die grosse Bedeutung derselben. Nun habe ich aber schon im Jahre 1872 (Ber. V, 322) darauf hinge-

<sup>1)</sup> V. Meyer, Ber. III, 114. Hübner, Ann. chem. 159, 35. Körner, gaz. chimica tomo IV. Richter, Ber. VIII, 1419 etc.

<sup>2)</sup> Vergl. d. Ber. VIII, 1215.