

erhalten. Die Untersuchung dieser Substanz ist noch nicht abgeschlossen.

Hr. Th. Wilm theilt mit, dass durch Einwirkung des Chlorkohlensäure-Aethylsters auf eine weingeistige Kaliumcyanatlösung Allophansäureester und kohleusaures Aethyl gebildet werden.

Hierauf wird von Seiten einiger Mitglieder der Gesellschaft bemerkt, dass  $\text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  an der Bildung des Allophansäureesters eigentlich gar nicht Theil nimmt, und dass seine Rolle bei dieser Reaction sich nur auf die Freimachung der Cyansäure beschränkt.

Hr. Lubawin berichtet über eine „das Verhalten des Taurins im Organismus des Vögel“ betreffende Untersuchung des Hrn. C. O. Cech.

Hr. E. Wroblevsky beschreibt ein neues Xylidin und dessen Derivate (cfr. diese Berichte X, S. 1248).

#### 435. R. Gnehm, aus Zürich.

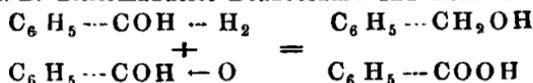
Sitzung der chemischen Gesellschaft am 23. Juli 1877.

Hr. Otto Krafft hat seine im Laboratorium des Herrn Fittig begonnenen Versuche über die „Teracrylsäure“ fortgesetzt. Er hat eine isomere Teracrylsäure durch längeres Erhitzen des Kaliumsalzes mit conc. Kalilauge erhalten. Dieselbe liefert ein Calciumsalz, das in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem.

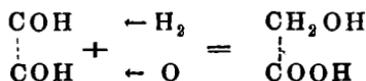
Es gelang ihm ferner, ein wohl charakterisirtes, beständiges Bariumsalz der „Diaterpenylsäure“ darzustellen. Aus diesem Salze war das ebenfalls sehr beständige Silbersalz zu gewinnen.

Ausserdem wies er nach, dass bei der Oxydation des Terpentinöls neben den (diese Ber. X, 521) schon beschriebenen Säuren Terephtalsäure entsteht; diese ist von einer zweiten Säure begleitet, welche ähnliche Eigenschaften zeigt wie die Isophtalsäure. Er wird ausführlicher darüber berichten.

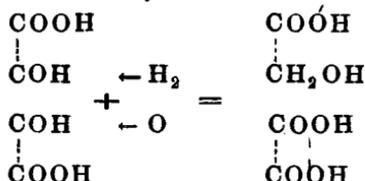
Hr. V. Meyer erinnert daran, dass er vor längerer Zeit (Fehling, Handwörterbuch 1876, Bd. II, p. 595) eine, durch zahlreiche Analogien gestützte Erklärung für die von Wallach entdeckte, so merkwürdige Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure gegeben hat. Es ist ja eine ganz allgemeine Erscheinung, dass Aldehyde in alkalischen Flüssigkeiten die Elemente des Wassers,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}$ , aufnehmen, indem ein Molekül Aldehyd reducirt, das andere oxydirt wird. So liefert z. B. Bittermandelöl Benzoësäure und Benzalkohol:



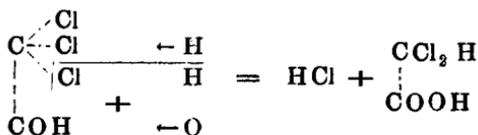
Glyoxal verandelt sich mit Alkalien zusammengebracht in Glycolsäure:



Glyoxalsäure zerfällt in Glycolsäure und Oxalsäure:



Nimmt man nun die analoge Reaction für das Chloral an, so muss bei Aufnahme von Wasser die Aldehydgruppe in Carboxyl übergehen. Die vom Wassermolekül noch übrigen  $\text{H}_2$  aber werden bei dem gechlorten Aldehyd nicht, wie bei chlorfreien, ein zweites Aldehydmolekül zu Alkohol reduciren<sup>1)</sup>, sondern als nascirender Wasserstoff 1 Chlor durch 1 H ersetzen:

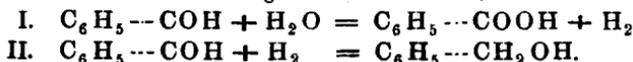


Das für die Wallach'sche Reaction erforderliche Cyankalium wirkt wohl nur, wie auch Wallach annimmt, als schwach alkalischer Körper erleichternd auf die Abspaltung von HCl, indem diese nach dem Schema

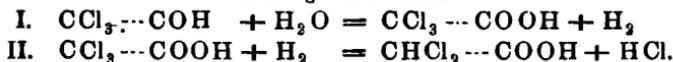


entfernt wird. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass Silberoxyd ebenso wie Cyankalium wirkt (Compt. rend. 61, p. 953.) Will man die Analogie zwischen der Umwandlung der chlorfreien Aldehyde einerseits und des Chlorals andererseits noch deutlicher hervortreten lassen, so kann man sich auch der folgenden Formeln bedienen:

Umwandlung des Bittermandelsöls:



Umwandlung des Chlorals:

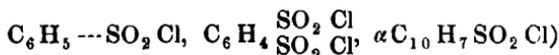


Dass bei Anwendung alkoholischer Lösungen anstatt der freien Dichloressigsäure deren Aethyläther entsteht, ist bei der ausserordent-

<sup>1)</sup> Bekanntlich lässt sich auch Chloral durch nascirenden Wasserstoff nicht, wie andere Aldehyde, zu Trichloralkohol reduciren, sondern wird entchlort.

lichen Leichtigkeit, mit welcher die gechlorten Essigsäuren durch blosses Erwärmen mit Weingeist ätherificirt werden, selbstverständlich.

Hr. W. Michler beschäftigt sich schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf Dimethylanilin. Bei dieser Reaction entstehen (bei Anwendung von

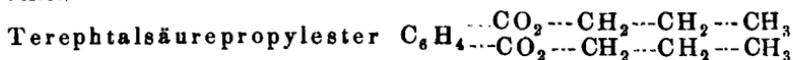


stets prachtvolle blaue Farbstoffe von ausserordentlichem Färbvermögen neben farblosen, sulfonartigen Verbindungen. Die blauen Farbstoffe sind basisch und werden durch Mineralsäuren entfärbt. Von den farblosen, schön krystallisirten Sulfonen wurde bisher die Verbindung:



[Schmpkt. 80—81°] rein erhalten. Diese Substanz ist indifferent. Daneben entsteht stets noch ein farbloser krystallinischer Körper von basischen Eigenschaften. Diese Reactionen sollen ausführlich untersucht werden. Auch Trichlormethylsulfochlorid  $\text{CCl}_3\text{---SO}_2\text{Cl}$  reagirte lebhaft mit Dimethylanilin und lieferte eine farblose, schwefelhaltige Base.

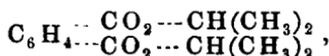
Hr. J. Berger hat, gelegentlich eines im Laboratorium des Hrn. V. Meyer unternommenen Versuchs über die Schmelzpunkte homologer Verbindungen verschiedene Ester der Terephtalsäure bereitet.



erhalten aus terephtalsaurem Silber, das mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Sand vermischt war und Propyljodid, und in üblicher Weise durch Waschen mit Alkali etc. gereinigt, bildet weisse, zolllange Nadeln, die in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich sind und bei 31° schmelzen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.2	66.95
H	7.2	7.22

Der Isopropyläther



in gleicher Weise mittelst Isopropyljodid bereitet, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 55—56° C. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der vorigen Verbindung.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.2	66.95
H	7.2	7.16

Bei der Darstellung der Butylester erwies sich diese Methode als unzuweckmässig. Man erhält den

Terephtalsäure-Isobutylester  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{---CO}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3)_2 \\ \text{---CO}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3)_2 \end{array}$  am besten aus Terephtalylchlorid  $C_6H_4(COCl)_2$  [farblose Nadeln, bei  $77^\circ$  schmelzend, bei  $259^\circ$  (uncorrigirt) siedend] und Isobutylalkohol. Der Ester krystallisirt in blendend weissen, fettglänzenden Blättchen, die bei  $52^\circ.5$  C. schmelzen und in Aether leicht löslich sind.

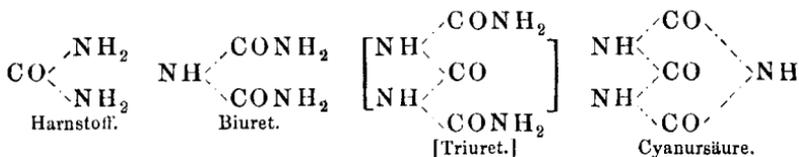
	Berechnet.	Gefunden.
C	69.07	68.87
H	7.92	8.25.

Der in gleicher Art aus Normalbutylalkohol erhaltene Terephtalsäure-Normalbutylester bildet ein farbloses Oel, das bis jetzt noch nicht zu Krystallen erstarrt ist.

Der Terephtalsäureester des tertiären Butyls bildet sich äusserst schwierig. Weder aus tertiärem Jodbutyl und Silbersalz, noch aus Chlorterephtalyl und Trimethylcarbinol konnten irgend wie erhebliche Mengen desselben gewonnen werden. Eigenthümlich sind die Differenzen, die zwischen den Schmelztemperaturen der bisher bekannten Alkylterephtalate bestehen:

	Schmelzpunkt.
Methylester . .	$140^\circ$ C.
Aethylester . .	$44^\circ$ C.
Propylester . .	$31^\circ$ C.
Isopropylester .	$55\text{--}56^\circ$ C.
Isobutylester .	$52^\circ.5$ C.

Hr. Weith hat die Einwirkung von Phosphortrichlorür auf Harnstoffe untersucht. Gewöhnlicher Harnstoff wird schon in mässig erhitztem Wasserbade lebhaft angegriffen. Unter Abspaltung von Ammoniak, das in Form von Phosphamidverbindungen austritt, bildet sich in reichlicher Menge Biuret, das durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Krystallwassergehaltes, die Kupferreaction und die Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Daneben entsteht eine amorphe Verbindung vom Aussehn der Thonerde, deren noch nicht mit voller Sicherheit ermittelte Zusammensetzung auf ein „Triuret“ hinzudeuten scheint. Bestätigt sich die durch diesen Namen ausgedrückte Annahme, so würde man für die Reaction der Ammoniakabspaltung vom Harnstoffe folgenden Phasen annehmen müssen:



## Der Monophenylharnstoff



liefert bei gleicher Behandlung eine in Wasser schwer lösliche, in Alkohol und Aether sich leicht lösende Substanz von grossem Krystallisationsvermögen, welche sich bei der Analyse als ein Monophenylbiuret erwies. Die Formel desselben kann

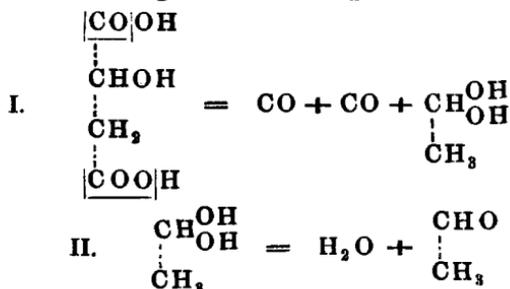


sein. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:

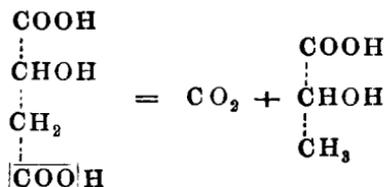


Das Anilin tritt bei dieser Reaction in Form des H. Schiff'schen Phosphanilids aus. Mit Anilin gekocht, liefert das Monophenylbiuret unter Ammoniakentwicklung einen schön krystallisirten Körper, vermuthlich Diphenylbiuret. Durch die nähere Untersuchung dieser Substanz dürfte sich die Frage nach der Stellung des Phenyls im Monophenylbiuret entscheiden lassen.

Hr. Weith hat ferner die Einwirkung von Schwefelsäure auf Aepfelsäure untersucht. Aepfelsäure wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur 135° eingekocht. Da bei dieser Temperatur Gasentwicklung eintrat, wurde das Gemisch nunmehr bis zur Beendigung der Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Unter totaler Zersetzung der Aepfelsäure entstanden Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd. [Letzteres war durch Ueberführung in Essigsäure und Analyse von deren Silbersalz nachgewiesen.] Die Zersetzung wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Die Reaction entspricht dem Zerfallen der Aethylidenmilchsäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure und es ist nicht denkbar, dass in erster Linie die Aepfelsäure unter Kohlensäureabgabe in Milchsäure übergeht:



welche letztere unter dem Einfluss der Schwefelsäure in bekannter Weise in Aldehyd und Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd) gespalten wird.

#### 436. H. Schiff, aus Turin, den 3. October 1877.

Im Jahrgang 1874 dieser Berichte Seite 361 habe ich über Untersuchungen von G. Pisati bezüglich der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels berichtet. Die damals gewonnenen Resultate zeigten sich um etwa  $\frac{1}{10}$  grösser als die von H. Kopp (1855) gewonnenen, aber weit bedeutendere Abweichungen ergaben sich im Vergleich mit Bestimmungen von Moitessier (1864). Die beiderseitigen Untersuchungen stimmten übrigens darin überein, dass die Ausdehnung bei etwa 160° ein Minimum zeige. G. Pisati hat nun die Ausdehnungsbestimmungen unter Anwendung reiner Krystalle natürlichen Schwefels wiederholt (Gazz. chim. VII, p. 337) und seine früheren Resultate für Temperaturen zwischen 125° und 245° bestätigt gefunden.

Wurde solcher Schwefel indessen zwei Stunden lang auf 300° erhitzt und dann auf 125° abgekühlt, so zeigte dann die Ausdehnungscurve einen Verlauf, der den Bestimmungen von Moitessier sehr nahe entspricht. In beiden Fällen liegt das Minimum bei 160°--165°. Aus chemischen Verbindungen abgeschiedener und aus Schwefelkohlenstoff krystallisirter Schwefel zeigt nach Scichilone die Ausdehnung des natürlichen Schwefels und auch hier bewirkt Ueberschmelzung eine Modification des Ausdehnungscoëfficienten. — Auch bezüglich der Capillaritätshöhe (zwischen 125° und 190°) und der Zähflüssigkeit (zwischen 120° und 280°) fand Pisati für überschmolzenen Schwefel wesentlich verschiedene Werthe. Indessen ergibt sich auch hier ein Minimum bei etwa 157—160°; ausserdem zeigt die Capillaritätshöhe ein Maximum bei etwa 170° und die Zähflüssigkeit ein solches gegen 195°. Die Zähflüssigkeit (Viscosität) wurde nach zwei Methoden bestimmt. Nach der einen Methode bestimmte man die Zeitdauer, während welcher eine Hohlkugel von Platin durch eine Schwefelschicht von 25 cm. fiel. Die zweite Methode bezieht sich auf die Zeitdauer, welche geschmolzener Schwefel gebraucht, um sich bei gleicher Druckhöhe in dem capillaren Schenkel einer communicirenden Röhre, vom angenommenen Nullpunkt ab, um eine bestimmte Anzahl von Millimetern zu erheben.