

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.

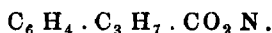
Im Jahrgang 1874 dieser Berichte Seite 361 habe ich über Untersuchungen von G. Pisati bezüglich der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels berichtet. Die damals gewonnenen Resultate zeigten sich um etwa $\frac{1}{10}$ grösser als die von H. Kopp (1855) gewonnenen, aber weit bedeutendere Abweichungen 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.

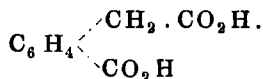
In früheren Correspondenzen erwähnte Untersuchungen von L. Balbiano über Sulfosäuren des normalen Butylbenzols und von H. Schiff über Acetylenharnstoff und über glasartig modificirten Borsäureäther sind in den Gazz. chim. VII, p. 343—358 ausführlicher mitgetheilt.

Nach S. Barilari (Gazz. chim.) wirkt erwärmte Salicylsäurelösung bei Luftabschluss unter Wasserstoffentwicklung auf Eisenfeile ein. Es entsteht eine nur schwach grünlich gefärbte Lösung eines Eisenoxydulsalzes, welche sich bei Luftzutritt oxydirt und granatroth färbt, Durch Kochen der Oxydulsalzlösung scheidet sich ein grünliches, basisches Salz in Flocken ab, welche sich bei Luftzutritt unter Oxydation auflösen.

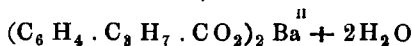
Paternò und Spica hatten bereits früher (Berichte IX, 581) das Propyl-isopropylbenzol erhalten, indem sie Cumylchlorür auf überschüssiges Zinkäthyl wirken liessen. Sie theilen jetzt Näheres über dessen Darstellung und Eigenschaften mit. Es siedet bei 211—213°, corrigirt und bei 754 Mm. und hat eine Dichte von 0.8713 bei 0°. 220 Gr. Cumylchlorür gaben nur 20 Gr. Kohlenwasserstoff. Die Oxydation erfolgt nur sehr schwierig und man muss mit 4 Vol. Salpetersäure, verdünnt mit 6—7 Vol. Wasser, längere Zeit kochen lassen. Concentrirtere Säure erzeugt Nitrosäure. Das krystallinische Oxydationsprodukt enthält zwei Säuren; die in Benzol löslichere ist Propylbenzoësäure



isomer mit Cuminsäure; der in Benzol sehr schwer lösliche Antheil besteht aus Homoterephtalsäure



Die aus Aether und wässrigem Alkohol umkrystallisirte Propylbenzoësäure bildet farblose, glatte Nadeln, welche sich in Aether, Alkohol, Benzin und Chloroform leicht, dagegen in Wasser schwer lösen und bei 138—139° schmelzen (Cuminsäure bei 114—115°). Analysirt wurde die Säure selbst, sowie das Bariumsalz



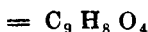
und das Silbersalz



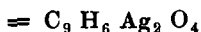
Das in Wasser, Alkohol und auch in Aether lösliche, krystallinische Ammoniumsalz fällt in concentrirter Lösung die Lösungen der Schwermetallsalze.

Die mehrmals aus ihrem Natriumsalz durch Salzsäure ausgefällte Homoterephtalsäure widersteht fast allen Lösungsmitteln. Sie bildet ein schwach gelbliches Pulver, welches nicht schmilzt, aber bei

höherer Temperatur unverändert sublimirt. Ausser der Säure selbst



sind noch das Silbersalz



und das Bariumsalz

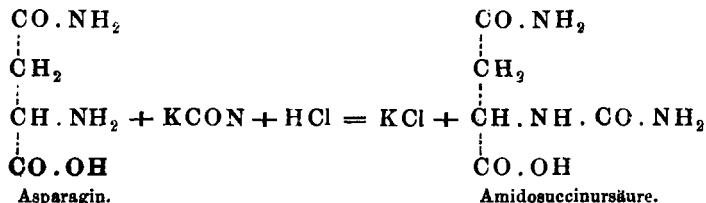


analysirt worden.

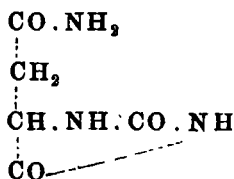
A. Cossa (*Gazz. chim.*) hat Predazzit von Monte Somma und den darin vorkommenden Periklas analysirt. Für letzteren fand er eine Dichte von 3.642 bei 12° und im Mittel 95.6 pCt. Magnesia neben 4.4 pCt. Eisenoxydul. Cossa stellte krystallirte Magnesia dar, indem er Magnesiumsulfat und Chlornatrium bei sehr hoher Temperatur 4 Stunden lang im Platintiegel geschmolzen erhielt und dann langsam erkalten liess. Etwas grössere, röthlich gefärbte, aber noch nicht 1 pCt. Eisenoxyd enthaltende Krystalle werden erhalten, wenn man der Masse eine geringe Menge Eisenvitriol zusetzt.

Um Carbonate neben Sulfiten oder Hyposulfiten quantitativ zu bestimmen, empfiehlt E. Polacci (*Gazz. chim.*) das Salzgemenge in einem der üblichen kleinen Apparate durch Kaliumbitartrat, schliesslich unter gelinder Erwärmung, zu zersetzen. Es werde in diesem Falle nur die Kohlensäure ausgetrieben, aber das Sulfit oder Hyposulfit nicht zersetzt.

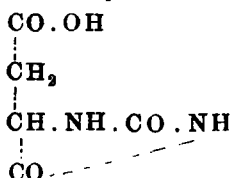
Beim Eindunsten der gemischten wässerigen Lösungen von Asparagin und Kaliumcyanat bleibt nach J. Guareschi (*Gazz. chim.*) eine syrupöse Masse, welche, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure von 1.12 übersättigt, nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation eines Körpers absetzt, den man aus Wasser umkrystallisirt und hierdurch in harten, farblosen Prismen erhält. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des Amids der Succinursäure, gebildet nach der Gleichung:



100 Thl. Wasser lösen bei 23°, 5.4 Thl.; fast unlöslich in Aether und in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt sauer und treibt die Essigsäure aus Kupferacetat aus. Schmilzt bei 137—138° unter Zersetzung, indem ein Theil, unter Wasserverlust, in das bereits früher von Grimaux und von Guareschi durch Schmelzen von Asparagin mit Harnstoff erhaltene Amidomallylureid



übergeht. Die diesem Amid entsprechende Malylureidsäure

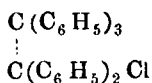


wird erhalten, indem man Amidosuccinursäure mit dem 4—5fachen Gewicht Salzsäure von 1.12 kocht und eindampft und den Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die Amidosuccinursäure entwickelt mit fixen Alkalien Ammoniak, aber es ist Guareschi bis jetzt nicht gelungen, die entsprechende zweibasische Säure darzustellen. — Die Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Asparagin führt, wegen der leichteren Zersetzbarkeit des Sulfoharnstoffs, zu weniger leicht zu reinigenden Verbindungen, welche Guareschi noch nicht genügend untersuchen konnte. Unter diesen Verbindungen scheint sich indessen das jener zweibasischen Säure entsprechende Sulfoderivat zu befinden. Es wird noch von Guareschi angedeutet, in wiefern die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Amidomalonsäure für die Formel der Dialursäure



von Wichtigkeit sein könne.

Bringt man die gemischten ätherischen Lösungen von Tetrachlormethan und Brombenzol mit Natrium zusammen, so findet heftige Einwirkung statt, indem sich Chlor- und Bromnatrium ausscheiden. Guareschi ist damit beschäftigt, die verschiedenen chlorfreien und chlorhaltigen Produkte dieser Reaction eingehender zu studiren. Vorläufig theilt er mit (*Gazz. chim.*), dass der Eindampfungsrückstand der ätherischen Lösung, nach dem Behandeln mit Alkohol, eine krystallinische Substanz ungelöst lässt, welche, nach längerem Auskochen mit Alkohol, bei 120—125° schmilzt und die Zusammensetzung des Pentaphenylchloräthers

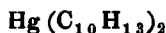


ergiebt. Ausserdem wurde aus den in Alkohol löslichen Produkten, ueben Diphenyl, zwei bei 61—62° und bei 82—84° schmelzende Körper abgeschieden, während oberhalb 340° nicht unzersetzt destillirbare, chlorhaltige Verbindungen in grösserer Menge zurückbleiben.

In diesen Berichten X, 1148 haben Weidel und Gruber das Tribromacetamid beschrieben. Ich bemerke hierzu, dass diese Verbindung bereits im vorigen Jahr (Ber. IX, 1436) von J. Guareschi erhalten und studirt wurde.

Eine Mittheilung von R. Schiff über Furfuramid und Furfurin (Gazz. chim.) ist bereits in diesen Berichten (S. 1186) veröffentlicht worden.

Nach Paternò und Colombo (Gazz. chim.) wird eine Lösung von Bromcymol in Xylol, nach Zusatz von etwas Essigäther, leicht von Natriumamalgam angegriffen, indem sich die Verbindung



bildet. Letztere krystallisirt aus kochendem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche sich in Benzol und Xylol lösen, bei 134° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Gasförmiges Chlorcyan wirkt nicht darauf ein und auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther wurde kein befriedigendes Resultat erhalten. Lässt man eine Mischung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure kurze Zeit bei 100° auf Bromcymol einwirken, so entstehen zwei nur sehr schwierig trennbare, krystallisirte Sulfosäuren.

Im hiesigen Laboratorium ist L. Balbiano mit dem Studium der Chlorbuttersäure beschäftigt. Trockenes Chlor wirkt auf erwärmte Buttersäure im Dunkeln kaum, im diffusen Lichte nur langsam, dagegen im directen Sonnenlichte, wie bereits Pelouze und Gélis angaben, sehr rasch ein. Lässt man auf ein Mol. Säure zwei Atome Chlor zutreten, so entsteht neben Monochlorbuttersäure dennoch eine gewisse Menge höher gechlorter Produkte, wahrscheinlich meist Bichlorbuttersäure. Das Gesamtprodukt wurde durch Alkohol und Salzsäure ätherificirt und die Aether systematisch fractionirt. Der in dieser Weise als Hauptprodukt erhaltene Monochlorbuttersäureäther siedet bei 741 Mm. bei 168—169° und wiegt 1.072 bei 0°; er ist demnach verschieden von dem Aether, welchen Markownikoff aus Chlorbutyrylchlorür darstellte und welcher bei 156—160° kocht. Das von Balbiano bereits unternommene Studium der entsprechenden Oxybuttersäure soll über die Art der Isomerie Auskunft geben. Der Aether wird unter Bildung von Salzsäure schon durch Wasser langsam, aber rascher in der Wärme, zersetzt. Balbiano hat nachgewiesen, dass unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur eine einzige Monochlorbuttersäure entsteht und dass auch bei Gegenwart einer geringen Menge Jod eine Säure von denselben Eigenschaften erhalten wird.