

harnstoff nicht, krystallisirt aber aus Propylalkohol nach etwa einstündigem Kochen beim Abkühlen in prachtvollen Nadeln vom Schmelzpunkt etwa  $150^{\circ}$ , welche sich unter dem Mikroskop nur durch kräftigere Ausbildung von der Muttersubstanz unterscheiden. Auf dem Objectglas, aus Propylalkohol präparirt, kommen aber die Krystalle von Diphenylthioharnstoff zum Vorschein. Bei mehrstündigem Kochen erhält man neben viel Oel ein an Diphenylthioharnstoff sehr reiches Präparat.

*p*-Chlordiphenylthioharnstoff, aus Phenylsenföl oder *p*-Chlorphenylsenföl; sechsseitige Tafeln von Schmp.  $152^{\circ}$ . In äthylalkoholischer Lösung beständig. Zersetzt sich aber beim Kochen der propylalkoholischen Lösung.

*m*-Nitrodiphenylthioharnstoff. Ueber den Schmelzpunkt dieses Thioharnstoffs liegen in der Literatur zwei Angaben vor. Losanitsch hat  $155^{\circ}$  gefunden, Brückner dagegen  $145^{\circ}$ .  $155^{\circ}$  ist die richtige. Geht beim Kochen der alkoholischen Lösung in ein tiefschmelzendes Product über, wodurch die Angabe von Brückner ihre Erklärung findet.

Di-*m*-Bromdiphenylthioharnstoff bildet lange Nadeln. Auslöschung parallel und senkrecht. Schmp.  $135^{\circ}$ . Beim Kochen beständig. Löslichkeit: 1 Thl. in 23.1 Thl. Alkohol von  $12.5^{\circ}$ .

Di-*m*-Chlordiphenylthioharnstoff. Prismen oder Nadeln. Beständig beim Kochen seiner Lösung.

Di-*o*-Chlordiphenylthioharnstoff. Kurze Prismen von paralleler und senkrechter Auslöschung. Schmp.  $141^{\circ}$ . Gegen kleine Verunreinigungen sehr empfindlich. Beim Kochen beständig. In allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. 1 Thl. löst sich in 8.5 Thl. Chloroform bei  $12.2^{\circ}$ .

---

#### 40. Hans Stobbe: Bemerkungen zu N. Petkow's Abhandlung »Ueber die Darstellung der Teraconsäure«.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> berichtet N. Petkow über die Erfahrungen, die er bei der »Darstellung grösserer Mengen Teraconsäure« gesammelt hat.

Er erwähnt, dass er diese Säure nach der von mir aufgefundenen Methode bereitet, versäumt aber, irgend welche Literaturstellen anzu-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4322 [1902].



Ich lasse es in den meisten Fällen nicht mehr nach L. Claisen's<sup>1)</sup> Vorschrift bereiten, sondern nach einem einfacheren Verfahren<sup>2)</sup> welches ich früher kurz beschrieben habe, und welches uns bisher für diese Zwecke ganz ausgezeichnete Dienste geleistet hat.

4. Die drei Ingredientien dürfen nur langsam auf einander einwirken. Sie werden daher mit Aether verdünnt und ihr Gemisch zweckmässig mehrere Tage lang mit Eis und Kochsalz gekühlt.

Den Haupttheil der Reactionsproducte bilden die Natriumsalze der festen Teraconsäure und der Teraconestersäuren. Ihre wässrige, neutrale Lösung ist mit Sorgfalt in Extractionsapparaten auszuäthern, um alle vorhandenen indifferenten Stoffe zu entfernen.

5. Das bisherige fractionirte Ausfällen der Säuren haben wir unterlassen; wir versetzen neuerdings die gekühlte Salzlösung mit einem sehr grossen Ueberschusse von 30—50-procentiger Schwefelsäure und erreichen dadurch, dass der grösste Antheil der Teraconsäure direct in fast farblosen Nadeln oder Krusten auskrystallisirt. Die Estersäuren werden in der von R. Fittig und N. Petkow angegebenen Weise mit Baryhydrat verseift und sowohl die aus den Baryumsalzen gewonnene Säure als auch die primär erhaltene mit Benzol ausgekocht und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise eine Teraconsäure, die bei 164° unter starker Zersetzung schmilzt.

Hr. stud. Alfred Lenzner ist zur Zeit beschäftigt, die in den Mutterlaugen enthaltenen Säuren zu charakterisiren; er isolirte beispielsweise in ganz geringer Menge eine früher nicht beobachtete, bei ca. 245° schmelzende Säure.

Die Ausbenten nach diesem vereinfachten Verfahren sind noch nicht endgültig bestimmt; sie übertreffen die früheren um ein bedeutendes. Ich muss mich für heute mit der Mittheilung begnügen, dass Hr. Lenzner aus je 720 g Bernsteinsäureester 600 g feste und 200 g syrupöse Rohsäuren erhalten hat.

#### 41. S. Tanatar: Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff.

(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Hydroperoxyd bildet sich nicht direct bei der Elektrolyse. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, der Carbonate und Orthoborate bilden sich zuerst Peroxyde, durch deren Zersetzung secundär Hydroperoxyd entsteht. Im Gegentheil wird freies Hydroperoxyd bei der Elektrolyse saurer wie alkalischer Lösungen zersetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1010 [1889].

<sup>2)</sup> H. Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 89 [1899]; vergl. auch ebenda 314, 143 [1901].