

gründlich mit Äther ausgewaschen, in Alkohol aufgenommen, filtriert und mit Äther gefällt. Es fiel ein stark verunreinigtes Chlorhydrat, das sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzte. Eine genügende Reinigung gelang nicht. Bessere Erfolge wurden dagegen erzielt, als der Methyl-thiokohlensäure-iminoäthylester in alkoholischer Lösung mit Salmiak in Reaktion gebracht wurde.

Beim 8-tägigen Schütteln von 10.5 g Ester, 25 ccm Alkohol und 5 g (etwas mehr als 1 Mol.) Salmiak in einem Schlenk-Gefäß trat Umsetzung ein, die sich durch Auflösung der Hauptmenge des Salzes und beim Öffnen des Gefäßes durch heftigen Mercaptangeruch anzeigte. Nach der Filtration von ungelöstem Salz wurde die Flüssigkeit vorsichtig und allmählich mit Äther gefällt. Es schieden sich langsam in reichlichen Mengen große Prismen eines Chlorhydrats ab, das den Zersetzungspunkt 123° des Isoäthylharnstoff-chlorhydrats zeigte.

0.2026 g Sbst. verbrauchen 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1385 g Sbst.: 28.1 ccm N (25° , 754 mm).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 22.49, Cl 28.51.

Gef. » 22.34, » 28.91.

Die Reaktion von freiem Isoäthylharnstoff in alkoholischer Lösung mit Salmiak konnte mangels größerer Substanzmengen nur im Reagierglas geprüft werden. Es wurde in der oben beschriebenen Weise ein Chlorhydrat erhalten, das sich durch das schwer lösliche Gold-doppelsalz als Guanidinchlorhydrat identifizieren ließ. Lösungen von Isoäthylharnstoffchlorhydrat werden durch Goldchlorid nicht gefällt.

Auf Phenylisoäthylharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.C(OC}_2\text{H}_5\text{):NH}$, wirkt Salmiak nicht ein. Dementsprechend macht alkoholisches Ammoniak aus dem Chlorhydrat desselben lediglich die Base frei, der ausgeschiedene Salmiak geht auch bei 8-tägigem Schütteln nicht mehr in Lösung.

34. Edmund O. von Lippmann: Über Vorkommen von Mellitsäure.

(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

Vor längeren Jahren¹⁾ berichtete ich über das Vorkommen von Mellitsäure in einer schwarzen, Humus-artigen, der allmählichen Zersetzung konzentrierter reiner Zuckerlösung bei Fabrikstemperatur entstammenden Masse, und bemerkte, daß hierbei offenbar nur eine langsame, aber tiefgreifende Oxydation in Frage kommen könne. Obwohl

¹⁾ B. 27, 3408 [1894]

ich seither auf derartige Vorkommnisse stets aufmerksam blieb, gelang es mir doch erst vor kurzem, einen zweiten Fall gleicher Art gelegentlich des Herausnehmens einer alten kupfernen Zweigleitung festzustellen. Diese zeigte sich erfüllt von einer sehr lockeren, fast trocknen, kohligen, glänzend-schwarzen Substanz, aus deren feinem Pulver Alkohol mit Leichtigkeit eine Säure aufnahm, die sich nach zweimaligem Umkrystallisieren als reine Mellitsäure erwies: sie bildete feine weiße Nadeln, schmolz erst weit oberhalb 200° unter Zersetzung, löste sich leicht in Wasser und Alkohol, gab beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und lieferte das Bariumsalz $C_{12}O_{12}Ba_3 + 3H_2O$, dessen weiße, glänzende, in Wasser und Alkohol unlösliche Nadeln 51.28% Ba enthielten (ber. 51.37%).

Bei diesem Anlasse sei noch eine andere Beobachtung über die nämliche Säure erwähnt, die ich, obwohl sie unvollkommen ist und vereinzelt blieb, doch nicht der Vergessenheit anheimfallen lassen möchte. Auf einen Haufen gewöhnlicher erdiger Braunkohle hatte ein Arbeiter aus Versehen einen Schiebkarren tonerdehaltigen Schlammes ausgekippt (herrührend von der Liesenbergschen Abfallwasser-Reinigung mittels Ferrits und Aluminats), und der ganze Haufen war infolge besonderer Zufälle etwa zwei Jahre lang liegen geblieben; als er nach dieser Zeit, in schon stark zersetztem und verschweltem Zustande abgeräumt wurde, ergab sich, daß inmitten der Kohle, etwa einen halben Meter unterhalb des weißen Schlammes, ein Brett gelegen hatte, das dachförmig zusammengebrochen und so zum Schutze einer kleinen Höhlung geworden war; in dieser, und zwar nur an der Unterseite des Brettes, saß eine Gruppe haselnußgroßer, auffällig gut ausgebildeter Krystalle von schön hellgelber Farbe, die ich, an ihrer Ähnlichkeit mit früher gesehenen Proben sogenannten Honigsteins aus Artern (in Thüringen), sofort als solchen erkannte. Die von Hrn. H. Siber ausgeführte Analyse bewies auch, daß tatsächlich Honigstein vorlag, denn die Krystalle enthielten 45.50% Krystallwasser und 7.68% Al, während sich für $C_{12}O_{12}Al_2 + 18H_2O$ 45.37% Wasser und 7.59% Al berechnet; durch Auskochen mit Ammoniumcarbonat, Neutralisieren mit Ammoniak, Eindicken des Filtrates und Umsetzen des Ammoniumsalzes mit Bariumhydrat wurde außerdem das oben erwähnte, schön krystallisierte Bariumsalz mit 51.25% Ba erhalten (ber. 51.37%) und aus diesem mittels Schwefelsäure auch die krystallisierte freie Säure.

Da die Aluminium-Verbindung der Mellitsäure in Wasser unlöslich ist, kann sie jedenfalls nicht schon als solche durch das Holz gesickert und an dessen Unterfläche auskrystallisiert sein; eine bestimmte Vermutung über ihre Entstehung, die sichtlich gar nicht so langsam vor sich geht (oder doch gehen muß), wie man meist annimmt, läßt sich

aber vorerst nicht aussprechen; dahingestellt bleibt es auch, ob die Gegenwart der Tonerde eine Wirkung ausübt, die man ehemals als prädisponierend bezeichnet hätte und jetzt als katalytisch erklärt, — welche Ausdrücke in letztem Grunde beide gleich wenig besagen.

35. Karl Lederer: Über *p*-Phenetyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1916.)

Rohrbaech hat ein Di-phenetoltellurid sowie seine Derivate dargestellt. Nach Rohrbaech handelte es sich um *p*-Phenetyltellurverbindungen¹⁾. Ich habe die Angaben Rohrbaechs angezweifelt²⁾ und jetzt das Di-*p*-phenetyltellurid dargestellt und gefunden, daß es nicht mit dem von Rohrbaech beschriebenen Tellurid identisch ist. Ich erhielt das Di-*p*-phenetyltellurid durch Einwirkung von Tellurdibromid auf *p*-Phenetylmagnesiumbromid. Zur Reinigung wurde das Tellurid in das Dijodid verwandelt. Letzteres wurde mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid zum Tellurid reduziert. Das Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod. Das Dichlorid und Dibromid sind sehr empfindliche Substanzen; das Dibromid hat einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt, es schmilzt niedriger als das entsprechende Dichlorid und Dijodid. Das Bromid geht mit Ammoniak erwärmt in das amorphe Oxyd über. Mit den drei Quecksilberhalogeniden vereinigt sich das Tellurid zu Doppelsalzen. Das Tellurid vereinigt sich nur sehr unvollkommen mit Jodmethyl und das entstandene Jodid ist amorph und schmilzt niedrig.

Einwirkung von Tellurdibromid auf *p*-Phenetylmagnesiumbromid.

126 g Bromphenetol und 15.6 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. In diese so erhaltene Grignard-Lösung wurden langsam 60 g Tellurdibromid eingetragen. Es reagiert sehr lebhaft und geht zum größten Teil in Lösung. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Lösung noch drei Stunden am Wasserbade erwärmt und hierauf unter guter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Die ätherische Lösung wurde im Kohlensäurestrom der Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck destilliert man den Äther das gebildete Phenetol und eventuell noch vorhandenes Bromphenetol. Der Rückstand wird mit 10 g Kupferpulver versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 275° (Außentemperatur) erwärmt. Manchmal destilliert das *p*-Diphenetyl über. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert. Bei

¹⁾ A. 315, 9—18 [1901]. ²⁾ B. 48, 2049—2054 [1915].