

gleichfalls Beobachtungen über den Wasserstoffhyperoxydgehalt des Regens angestellt hat. Die quantitativen Bestimmungen sind von ihm nach meiner colorimetrischen Methode gemacht. Er theilt Windrosen für die Monate Juni, Juli, August und September des Jahres 1877 mit. Vergleicht man die von ihm gegebenen Zahlen mit den meinigen für dieselben Monate, so ergibt sich eine ziemlich befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungsergebnissen von beiden Orten. Kern zieht selbst aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die Polarwinde an Wasserstoffhyperoxyd ärmere Niederschläge bringen, als die Aequatorialwinde. Seine Zahlen bestätigen im Allgemeinen auch meinen Schluss bezüglich der Jahresperiode, wenigstens für die genannten 4 Monate. Aus seinen Zahlen berechnet sich als Mittel sämtlicher viermonatlicher Beobachtungen 0.36 Mgr. H_2O_2 im Liter Regen, während ich beziehungsweise 0.33 Mgr. H_2O_2 im Liter fand. Hiernach verstehe ich nicht, aus welchem Grunde in der Mittheilung Kern's gesagt ist: „*The author (Kern) indeed found a difference between the occurrence of H_2O_2 in rains of St. Petersburg and Moscow.*“ Wenn ein Unterschied zwischen den Beobachtungen Kern's und den meinigen besteht, so ist derselbe — wenigstens im Hinblick auf die von Kern mitgetheilten Zahlen — nicht in's Gewicht fallend.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, 20. Febr./4. März 1878.

120. A. Bernthsen u. H. Klinger: Ueber Sulfilverbindungen des Thioharnstoffs.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

Verbindungen von Alkylhaloiden mit Thioharnstoff hat bereits Claus¹⁾ vor einigen Jahren dargestellt und als leicht zersetzliche Substanzen charakterisirt, die selbst durch schwache Basen unter Bildung von z. B. Schwefelcyanäthyl resp. Aethylmercaptan zerlegt werden. Auch andere Thiamide, z. B. das Phenylacetothiamid vereinigen sich nach noch nicht veröffentlichten Versuchen des Einen von uns²⁾ mit Bromäthyl und mit Jodäthyl; es entstehen so Verbindungen, deren Haloid durch Chlorsilber gegen Chlor ausgetauscht werden kann und die mit Platinchlorid gut krystallisirende Platinsalze von z. B. der empirischen Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CSNH}_2, \text{CH}_3 \text{Cl}] \text{PtCl}_4$ liefern.

Ueber die Constitution derartiger Additionsprodukte ist man bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Einerseits kann man in der

¹⁾ Diese Berichte VII, 236; VIII, 40; Ann. d. Chem. 179, 146. Vgl. E. Rimbach, Inang.-Diss., Freiburg 1876.

²⁾ Die bezüglichen Thatsachen sind in einer Ende vorigen Jahres der Redaction der Liebig'schen Annalen zugesandten Abhandlung mitgetheilt. A. B.

Eigenschaft des Stickstoffatoms die Ursache des Vereinigungsvermögens erblicken und diese Körper als Ammoniumverbindungen von $R - CSNH_2$ oder als jodwasserstoffsäure Salze $RCSNHR'$, HJ auffassen; andererseits darf man jene Ursache in dem Verhalten des Schwefels suchen und die betreffenden Substanzen als Angehörige einer neuen Art von Sulfverbindungen betrachten. Letztere sind seither nur aus Alkylsulfiden und Alkylhaloiden dargestellt worden¹⁾; in wie weit dem Schwefel die Fähigkeit, Haloidäther der Alkohole zu fesseln, auch in anderen Verbindungen zukommt, hat man bis jetzt noch nicht untersucht.

Durch diese verschiedenen Betrachtungen gleichzeitig veranlasst, die Reaction zwischen Thioharnstoff und Alkylhaloiden aufs Neue zu studiren, haben wir die Bearbeitung dieses Themas gemeinschaftlich unternommen.

Jodmethyl und Thioharnstoff vereinigen sich schon bei längerem Stehen in der Kälte leicht und vollständig mit einander. Das entstehende Produkt besitzt, wie die Analyse zeigt, die Zusammensetzung $CSN_2H_4CH_3J$ und bildet bei 117° schmelzende Prismen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen. Beim Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit Chlorsilber wird das Jod durch Chlor substituiert und die filtrirte Lösung liefert nach dem Versetzen mit Platinchlorid eine sehr schöne Krystallisation eines Platinsalzes, welches in verwachsenen, kleinen Prismen anschliesst und nach mehrfacher Analyse die Zusammensetzung $[CSN_2H_4CH_3Cl]_2PtCl_4 + H_2O$ besitzt. Es verwittert schon an der Luft und verliert sein Krystallwasser bei 110° vollständig.

Das beschriebene Jodid ist von dem jodwasserstoffsäuren Methylthioharnstoff $CS.NH_2.NHCH_3$, HJ , der von uns zum Vergleich dargestellt wurde, verschieden. Letzterer, eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche, an der Luft zerfliessende, grossblättrig krystallisirende Verbindung, die schon unter 100° schmilzt, liefert beim Behandeln mit $AgCl$ und dann $PtCl_4$ ein von dem beschriebenen verschiedenes, in centrisch gruppirten, gebogenen und verästelten Nadeln krystallisirendes Platinsalz. Er giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich weisse, äusserst voluminöse Fällung, die ausser Jodsilber eine Silberverbindung des Methylthioharnstoffs enthält, während aus der Lösung des Jodmethylthioharnstoffs bei gleicher Behandlung nur Jodsilber ausgeschieden wird. Besonders charakteristisch und völlig verschieden ist das Verhalten der isomeren Verbindungen gegen feuchtes Silberoxyd. Während das Jodid des Methylthioharnstoffs von jenem sofort unter Schwärzung entschweifelt wird, und ohne dass zunächst eine basische Reaction bemerkbar wird (es bildet sich Methylcyana-

¹⁾ Vgl. diese Berichte X, 1880.

mid) wird aus dem Jodmethylthioharnstoff nur das Jod unter Bildung von Jodsilber abgeschieden und es entsteht eine starke Base, die Lakmuspapier energisch blau färbt, mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge liefert, und welche wahrscheinlich die empirische Formel $\text{CSN}_2\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$ besitzt. Auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur frisch bereiteten wässrigen Lösung entsteht ein mit dem oben beschriebenen identisches Platinsalz. Beim Verdunsten der Lösung der Base unter dem Exsiccator erhält man schöne Krystalle, die indessen nach einiger Zeit keine basische Reaction mehr zeigen und sich nun in Wasser schwer lösen. Beim Schütteln mit Quecksilberoxyd wird der Jodmethylthioharnstoff schon in der Kälte unter weiter gehender Einwirkung angegriffen; unter Freiwerden von Wärme scheidet sich eine gelblichweisse, flockige, in Alkohol und Salzsäure fast unlösliche Substanz ab, welche beim Erhitzen für sich ausser HgJ_2 Schwefelmethyl — an seinem Verhalten gegen Jodmethyl erkannt — liefert. Die Flüssigkeit besitzt zu Anfang der Einwirkung stark basische Reaction, die sie jedoch bald verliert; wird sie von den unlöslichen Verbindungen abfiltrirt und eingedampft, so erhält man relativ reichliche Mengen von Cyanamid resp. Dicyandiamid (ersteres wurde durch seine Silber-, Kupfer- und Bleiverbindung und durch Ueberführung in Dicyandiamid, letzteres durch seinen Schmelzpunkt ($206^\circ - 207^\circ$) und das charakteristische Argentonitrat nachgewiesen). — Jod und Schwefel sind also, letzterer an Methyl gebunden, durch HgO dem Jodmethylthioharnstoff völlig entzogen worden.

Der von Claus auf andere Weise schon dargestellte Jodäthylthioharnstoff wurde von uns durch Erhitzen der Componenten auf 100° leicht erhalten und zeigt im Ganzen ähnliche Reactionen, wie die Methylverbindung. Das durch Schütteln seiner Lösung mit AgCl und nachherigem Zusatz von PtCl_4 in anscheinend rhombischen Tafeln zunächst auskrystallisirende Platinsalz besitzt nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $(\text{CSN}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$; daneben scheinen aber, was auch schon bei der Methylverbindung beobachtet wurde, noch andere, löslichere Platinverbindungen zu entstehen, die noch nicht untersucht wurden. Durch feuchtes Silberoxyd erhält man auch hier eine starke alkalisch reagirende Lösung der freien Base; auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid scheiden sich aus dieser Lösung anscheinend rhombischen Tafeln eines Platinsalzes aus, welches offenbar identisch mit dem oben beschriebenen ist.

Doch geht in diesem Fall die Umsetzung sehr leicht weiter und die Flüssigkeit enthält aldann Dicyandiamid (Schmelzpunkt 206 bis 207°). Roth's Quecksilberoxyd liefert, wie beim Jodmethylthioharnstoff unter starker Einwirkung und vorübergehendem Auftreten alkalischer Reaction eine Jodquecksilber-Schwefeläthyl-Verbindung, die bei der Destillation Schwefeläthyl giebt (erkannt durch die HgCl_2 -

und die PtCl_4 -Verbindung, sowie durch das Verhalten zu Jodäthyl); aus dem Filtrat, einer Lösung von Cyanamid, wurde durch Eindampfen mit wenigen Tropfen Ammoniak Dicyandiamid erhalten (Schmelzpunkt 206°).

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzen sich die beschriebenen Additionsprodukte, jedoch nicht unter Freiwerden der Haloidalkyle, sondern unter Bildung von Blausäure, einer sehr geringen Menge schwefelhaltiger Flüssigkeit und eines Rückstandes, der durch kaltes Wasser sich in eine gelbe, schwerlösliche, anscheinend amorphe Substanz, und in eine sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung zerlegen lässt, welche letztere, bei 250° noch nicht geschmolzen, durch Erhitzen in die amorphe Substanz überzugehen scheint.

Durch die Ergebnisse der Reaction zwischen den oben besprochenen Thioharnstoffverbindungen und Quecksilberoxyd, vorzüglich durch deren Abweichung von den Resultaten, die Hofmann bei der Entschwefelung der entsprechenden Carbothiamide¹⁾ erhielt, wird es für uns wahrscheinlich, dass diesen Additionsprodukten eine den Sulfinbasen analoge Constitution zukommt. Von den beiden hauptsächlich in Betracht zu ziehenden Formeln — die bereits Claus aufgestellt hat²⁾



wird man vielleicht die erstere wegen der Analogie mit den bekannten Sulfinbasen bevorzugen, darf jedoch nicht ausser Acht lassen, dass die sämmtlichen bekannten Reactionen dieser Körper ebenso gut durch die zweite Formel wie durch die erste erklärt werden können.

121. Ad. Claus u. Fr. Calliess: Cyankalium und Dibrombernsteinsäure-Aether.

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 27. Februar.)

In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Cyankalium auf organische Halogenverbindungen haben wir die Reaction von Cyankalium auf Dichlorbernsteinsäure-Aether in weingeistiger Lösung studirt. Das Resultat unserer Versuche entspricht insofern vollkommen unseren Erwartungen, als, analog der gleichen Reaction des Chlormaleinsäure-Aethers, als Endprodukt der Reactionsmasse nach ihrer Verseifung mit Kalihydrat oder Salzsäure Bernsteinsäure erhalten wird. — Ist es uns somit gelungen, für die in letzter Instanz reducirende Wirkung des Cyankaliums

¹⁾ Diese Berichte II, 600.

²⁾ Ebendasselbat VIII, 44.