

| Name der Substanz | Menge g | Gefunden Proc. | Verlangt Proc. | Kalium- bichromat in g |
|------------------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| *Piperin | 0.1924 | 5.06 | 4.91 | 5 |
| *Cocaïnchlorhydrat | 0.2331 | 3.99 | 4.13 | 3 |
| Cocaïnchlorhydrat | 0.1891 | 4.11 | 4.13 | 4 |
| Chininsulfat | 0.2442 | 7.58 | 7.51 | 3 |
| Atropinsulfat | 0.2070 | 4.27 | 4.14 | 3 |

Die Procentzahlen beziehen sich stets auf wasserfreie Substanzen.

Die oben beschriebene Methode verdient in sofern den Vorzug vor den früher beschriebenen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode, als: 1. die Zerstörung der organischen Substanzen die kürzeste Zeit in Anspruch nimmt und 2. ein sicheres Merkmal für die Beendigung der Oxydation gegeben ist.

Chem. Abtheil. des physiol. Instituts zu Berlin.

113. G. Pulvermacher: Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids und Umsetzungsproducte derselben.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Wie vor einiger Zeit¹⁾ mitgetheilt wurde, gelangt man durch Wechselwirkung zwischen Senfölen und Hydrazinhydrat in der Kälte

zu monoalkylirten Thiosemicarbaziden von der Formel $CS \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$.

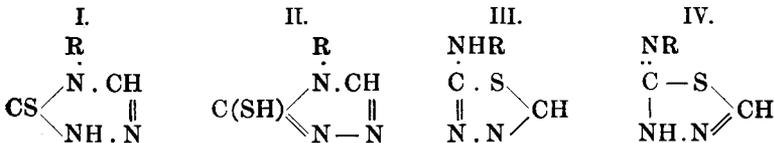
Diese Körperklasse hat sich als sehr reactionsfähig erwiesen; in der folgenden Abhandlung ist eine grosse Anzahl von Umsetzungsproducten beschrieben.

Einer besonderen Erörterung müssen diejenigen Verbindungen unterzogen werden, welche durch Einwirkung von Ameisensäure und von Acetylchlorid auf die 4. Alkylthiosemicarbazide entstehen. Es ist schon in der vorläufigen Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass in der Phenylreihe die Ameisensäure mit dem Thiosemicarbazid unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in der Weise in Reaction tritt, dass eine ringförmig constituirte Base sich bildet, während in der Methyl- und Allylreihe zunächst die entsprechenden Formylverbindungen $CS \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NH} \cdot \text{NHCHO} \end{matrix}$ (R = Methyl resp. Allyl) erhalten werden; diesen wird jedoch leicht ein zweites Molekül Wasser durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid entzogen unter Bildung des salz-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2812.

sauren Salzes der entsprechenden Base. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die drei bisher untersuchten Thiosemicarbazide wurden in keinem Falle Acetylderivate derselben, sondern sofort die salzsauren Salze homologer Basen gebildet.

Bei der erfolgenden Ringschliessung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, welche durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht werden:



In den beiden ersten Fällen wäre die alkylierte Amidogruppe, in den beiden letzten die Hydrosulfürgruppe des in der tautomeren Form reagierenden Thiosemicarbazids bei der Wasserabspaltung betheiligt.

Die Formel II ist schon aus dem Grunde auszuschliessen, weil die erhaltenen Verbindungen wohlcharakterisirte Basen darstellen, während der durch diese Formel wiedergegebene Körper saure Eigenschaften besitzen müsste. Ausserdem hat das Experiment gezeigt, dass durch die Einwirkung von Jodmethyl die jodwasserstoffsauren Salze methylierter Basen gebildet werden, aus denen durch Spaltung Methylamin und nicht Methylmercaptan erhalten wurde. Hierdurch, sowie durch die Bildung von Mononitroso- und Monoacetylderivaten ist die Gegenwart einer Imidgruppe erwiesen, mithin auch die Formel III auszuschliessen, da in diesem Falle durch Methylierung und nachherige Spaltung nicht Anilin (wenn R = Phenyl) und Methylamin auftreten durften, wie es in der That der Fall war, sondern Methylanilin. Es bleibt somit nur noch übrig, zwischen Formel I und Formel IV zu entscheiden und wenn es auch nicht gelungen ist, positive Beweise für die letztere zu erbringen, so sprechen doch verschiedene Reactionen gegen Annahme der Formel I. Zunächst ist zu erwähnen, dass durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Basen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd keine Spur von Schwefelquecksilber gebildet wird; ferner bleiben die Basen bei längerem Kochen mit Alkali resp. mit Salzsäure im Wesentlichen unverändert. Auch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure¹⁾, nehmen den Schwefel nicht heraus und schliesslich zeigte sich auch die mehrstündige Einwirkung von Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung ohne Einfluss, während bei Annahme von Formel I die leichte Bildung von Monophenylsulfoharnstoff — die eben besprochenen Reactionen wurden mit den in grösseren Mengen zugänglichen Basen der Phenylreihe ausgeführt — zu erwarten war.

¹⁾ Wohl und Marckwald, diese Berichte 22, 568 und 1553.

Es ist demnach am wahrscheinlichsten, dass der Schwefel an der Ringbildung theilnimmt. Die Basen würden sich somit an die Thiobiazolderivate von M. Freund¹⁾ und seinen Schülern anschliessen.

Dem Thiobiazol kommt das Schema $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$ zu; von diesem

leitet sich ab das Thiobiazolin $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$; durch Ersetzung der

beiden Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe durch die zweiwerthige Gruppe NR gelangt man zu der durch die Formel IV veranschaulichten

Verbindung $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{CH} \quad \text{C} = \text{NR} \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$, welche demnach als Alkylimido-thio-

biazolin zu bezeichnen ist. Die durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende, am Stickstoff methylyrte Base ist im experimentellen Theil als Alkylimido-*n*-methyl-thiobiazolin, die durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltene isomere Base, in der das Wasserstoffatom der CH-Gruppe durch Methyl ersetzt ist, als Alkylimido-*c*-methyl-thiobiazolin bezeichnet worden.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich bei den 4-Alkylthiosemicarbaziden Stereoisomerie im Sinne der Marckwald'schen²⁾ Auffassung nicht hat beobachten lassen.

Experimenteller Theil.

I. Phenylsenföl und Hydrazinhydrat.

Lässt man zu einer durch Eiswasser gekühlten Lösung von reinem Hydrazinhydrat (1 Molekül) in Alkohol eine alkoholische Lösung von Phenylsenföl (etwas weniger als 1 Molekül) allmählich und unter stetigem Umschütteln des Gefässes hinzufliessen, so scheiden sich alsbald Krystallblättchen aus. Sobald die Flüssigkeit erstarrt ist, saugt man ab und wäscht mit kaltem Alkohol. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist die neue Verbindung völlig rein. Sie schmilzt bei 140° unter Gasentwicklung, löst sich in kochendem Chloroform, aus welchem sie beim Erkalten in prismatischen Stäbchen krystallisirt, ferner in heissem Wasser und in Alkohol. Sie ist unlöslich in Aether und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol. Durch

¹⁾ M. Freund und F. Kuh, diese Berichte 23, 2821; M. Freund, diese Berichte 24, 4178; M. Freund und E. König, diese Berichte 26, 2869.

²⁾ Diese Berichte 25, 3098.

langsameres Verdunsten der alkoholischen Lösung ist der Körper in messbaren sechsseitigen Säulen von der Durchsichtigkeit des Glases erhalten worden.

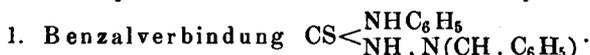
Nach den in der vorläufigen Mittheilung¹⁾ gegebenen Analysen liegt das



vor. Die Ausbeute an nicht umkrystallisirtem Product ist nahezu quantitativ.

Das Thiosemicarbazid wird in der Kälte weder von Salzsäure noch von Natronlauge aufgenommen; Kochen mit Salzsäure bewirkt die Abspaltung von Phenylsenfö, während Erhitzen mit Natronlauge zur Bildung von Isocyanbenzol führt. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd wird augenblicklich Quecksilbersulfid gebildet, gleichzeitig tritt Zersetzung ein, welche sich durch intensiven Isonitrilgeruch kennzeichnet. Ammoniakalische Silberlösung bewirkt dieselbe Zersetzung schon in der Kälte. Beim Kochen mit Essigsäure bildet sich unter Schwefelwasserstoffabspaltung die von M. Freund und W. Wischewiansky²⁾ beschriebene Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$, wie durch den Schmelzpunkt (240°) und eine Stickstoffbestimmung (Berechnet N 20.89 pCt., gefunden 20.58 pCt.) festgestellt wurde.

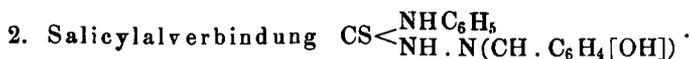
4. Phenylthiosemicarbazid und Aldehyde.



Erhitzt man äquimoleculare Mengen des Thiosemicarbazids und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit schon in der Wärme. Die nach dem Erkalten abgesogenen und mit Alkohol gewaschenen Krystalle stellen Stäbchen dar, welche bei 191° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, löslich in heissem Benzol und Chloroform. Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$.

| | | | | |
|-----------|----------|---------|----------|----------|
| Procente: | C 65.88, | H 5.09, | N 16.47, | S 12.54, |
| Gef. » | » 65.54, | » 5.20, | » 16.25, | » 12.43, |



Darstellung wie bei der Benzalverbindung. Stäbchen (aus Alkohol) vom Schmp. 183° . Unlöslich in Wasser und Ligroin; Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform nehmen die Verbindung in der Siedehitze auf.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2812.

²⁾ Diese Berichte 26, 2880.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3SO$.

Procente: N 15.49.

Gef. » » 15.13.

3. Cinnamylidenverbindung, $CS \left\langle \begin{array}{l} NH C_6H_5 \\ NH \cdot N(CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) \end{array} \right.$

Darstellung wie oben. Aus Alkohol atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 175—176°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, siedendem Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3S$.

Procente: N 14.94.

Gef. » » 14.73.

4. *m*-Nitrobenzalverbindung, $CS \left\langle \begin{array}{l} NH C_6H_5 \\ NH \cdot N(CHC_6H_4NO_2) \end{array} \right.$

Bildung analog. Aus Aceton: gelbe rhombische Prismen. Schmp. 193—194°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol und Chloroform, leicht in siedendem Aceton.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4SO_2$.

Procente: N 18.67.

Gef. » » 18.59.

Aus allen diesen Condensationsproducten wird durch Salzsäure schon in gelinder Wärme der entsprechende Aldehyd regenerirt.

Phenylimido-thiobiazolin, $\begin{array}{c} N \text{---} NH \\ \vdots \quad \vdots \\ CH \cdot S \cdot C = NC_6H_5 \end{array}$

Man erhitzt das Thiosemicarbazid mit krystallisirbarer Ameisensäure möglichst schnell über freiem Feuer bis zur erfolgten Lösung, lässt dann erkalten und wäscht die erstarrte Masse zur Entfernung der überschüssigen Ameisensäure mit kaltem Wasser. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol erhält man atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 173°, welche in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, in Methyl- und Aethylalkohol leicht sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3S$.

Proc.: C 54.24, H 3.95, N 23.73, S 18.08.

Gef. » » 54.60, » 4.29, » 23.68, » 17.85.

Die Verbindung löst sich in kalter concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder ausgefällt, indem gleichzeitig eine Grünfärbung der Flüssigkeit eintritt.

Das salzsaure Salz bildet Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3S \cdot HCl$.

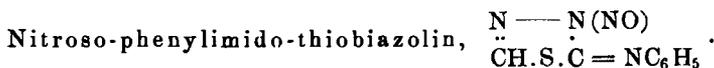
Procente: N 19.67.

Gef. » » 19.72.

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des salzsauren Salzes einen gelbbraunen amorphen Niederschlag.

Die Base zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd wird kein Schwefelquecksilber gebildet. Beim längeren Sieden mit Natronlauge sowie mit 15-procentiger Salzsäure bleibt die Base im Wesentlichen unverändert. Auch Zinn und Salzsäure üben auf die alkoholische Lösung der Base keine Einwirkung aus.

Aus der Mutterlauge dieser bei 173° schmelzenden Base wurden kleine Mengen einer zweiten Verbindung isolirt, welche sich in warmem Wasser und in Aether leicht löst, und, aus letzterem Lösungsmittel mehrfach umkrystallisirt, vierseitige Blättchen vom Schmp. 169° bildet. Sie löst sich in warmer Natronlauge und wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschieden. Der Körper ist nicht näher untersucht worden.



1 g der Base wurde in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung allmählich mit einer wässrigen Lösung von 0.5 g Kaliumnitrit versetzt, der sich ausscheidende gelblich-weiße Niederschlag abgesogen, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Durch Lösen in Benzol und Füllen mit Lignoïn erhält man die Nitrosoverbindung in gehäuftten Nadeln, welche bei 80—81° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Giebt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}$.

| | | | | | |
|-------------|----------|---|-------|---|--------|
| Procente: C | 46.60, | H | 2.91, | N | 27.18. |
| Gef. » | » 46.69, | » | 3.25, | » | 26.88. |

Acetyl-phenylimido-thiobiazolin.

Während Acetylchlorid die Base unter Abspaltung von Essigsäure in das salzsaure Salz überführt, gelingt die Einführung von Acetyl für das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Man kocht die Base etwa 10 Minuten mit Essigsäureanhydrid, verdampft die klare Lösung auf dem Wasserbade und versetzt den rückständigen Syrup mit Wasser, wodurch derselbe zu einer festen Masse erstarrt. Nach dem Waschen mit Wasser wird dieselbe auf Thon getrocknet. Aus der benzolischen Lösung der Verbindung werden durch Lignoïn concentrisch gruppirte Stäbchen vom Schmp. 142° gefällt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}$.

| | |
|-------------|----------|
| Procente: N | 19.18. |
| Gef. » | » 18.82. |

Phenylimido-*n*.methyl-thiobiazolin, $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NCH}_3 \\ \text{CH.S.C} = \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Durch mehrstündiges Digeriren des Phenylimidothiobiazolins mit Jodmethyl im Rohr bei 100° wird das Jodhydrat der am Stickstoff methylirten Base gebildet.

Der Rohrinhalt wurde nach dem Zerreiben mit kaltem Methylalkohol gewaschen und aus kochendem Methylalkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, stellt das Jodhydrat der neuen Base citronengelbe Nadeln dar, welche bei 203—204° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, sich in heissem Wasser, nicht aber in Aether lösen.

Ber. für C₉H₉N₃S.HJ.

| | | |
|-----------|------------|----------|
| Procente: | N 13.16, | J 39.81. |
| Gef. | » » 13.10, | » 39.56. |

Durch Alkali wird das Jodhydrat leicht zersetzt; die Base scheidet sich zunächst ölförmig aus, wird jedoch beim Reiben fest. Nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie in gelben, bei 258° schmelzenden Platten erhalten.

Analyse: Ber. für C₉H₉N₃S.

| | | | |
|-----------|------------|---------|----------|
| Procente: | C 56.54, | H 4.71, | N 21.99. |
| Gef. | » » 56.53, | » 4.81, | » 22.21. |

Dass in der That die eingetretene Methylgruppe am Stickstoff haftet, erwies die Spaltung mittels rauchender Salzsäure. 3 g des Jodhydrates wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure ca. 6 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen grosse Mengen von Schwefelwasserstoff. Der Rohrinhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser von etwas harziger Substanz abfiltrirt, die Lösung eingedampft und der krystallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde nach Uebersättigung durch Natronlauge unter starker Kühlung Anilin ausgeäthert, dann die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Die sich entwickelnden, ammoniakalisch riechenden Gase fing man in concentrirter Salzsäure auf und verdampfte die salzsaure Lösung zur Trockne. Der hinterbleibende Rückstand ist ein Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Methylamin, welches letztere durch oftmalige Extraction des Salzgemenges mit kaltem absolutem Alkohol rein erhalten und in das Platindoppelsalz übergeführt wurde.

Analyse: Ber. für (CH₃NH₂.HCl)₂.PtCl₄.

| | |
|-----------|------------|
| Procente: | Pt 41.26. |
| Gef. | » » 41.67. |

Phenylimido-*c*.methyl-thiobiazolin, $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH}_3\text{C.S.C} = \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Durch Behandlung des Thiosemicarbazids mit Acetylchlorid wird nicht ein Acetylderivat erhalten, sondern es entsteht unter Ab-

spaltung eines Moleküls Wasser das salzsaure Salz einer wohl charakterisirten, am Kohlenstoff methylirten Base, welche mit der vorher beschriebenen, am Stickstoff methylirten isomer ist.

3 g des Thiosemicarbazids wurden unter Eiskühlung in einem Kölbchen mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid übergossen. Nachdem die eintretende heftige Reaction vorüber war, erwärmte man auf dem Wasserbade bis zur völligen Verflüchtigung des überschüssigen Acetylchlorids und zersetzte das resultirende krystallinische Chlorhydrat durch Sodalösung. Der sich ausscheidende weisse Niederschlag wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Ausbeute quantitativ.

Die Base ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem, Alkohol. Aus Benzol krystallisirt sie in concentrisch gruppirten Stäbchen vom Schmelzpunkt 193—194°.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3S$.

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.99, S 16.75.

Gef. » » 56.37, » 5.18, » 21.64, » 17.14.

Das Platindoppelsalz ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Das Phenylimido - c. methyl - thiobiazolin löst sich in concentrirter Salzsäure. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt das Chlorhydrat als Krystallmasse, welche sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Aether löst und aus der alkoholischen Lösung durch diese beiden Solventien in mikroskopischen, bei 190—191° schmelzenden Nadelchen oder Stäbchen gefällt wird. Die Analysen zeigten, dass dem Chlorhydrat die Zusammensetzung $(C_9H_9N_3S)_2 \cdot HCl$ zukommt.

Analyse: Ber. für 1) $C_9H_9N_3S \cdot HCl$. Procente: N 18.46, Cl 15.60.

» » 2) $(C_9H_9N_3S)_2 \cdot HCl$. » » 20.07, » 8.49.

Gef. » » 20.20, » 8.18.

Aus dem salzsauren Salz wurde durch Solalösung die Base unverändert regenerirt.

Auch bei dieser Base wurde die grosse Beständigkeit in ähnlicher Weise wie beim Phenylimido-thiobiazolin constatirt.

Nitrosoderivat. Die Einführung der Nitrosogruppe für das Wasserstoffatom der Imidgruppe wurde in der üblichen Weise vorgenommen und die Nitrosoverbindung als ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen im Vacuum durch Lösen in Benzol und Fällen mittels Ligroin sich reinigen liess. Gelbe concentrisch gruppirte Nadelchen. Schmp. 114—115°. Die Verbindung darf nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden. Sie löst sich leicht in Alkohol und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_4SO$.

Procente: N 25.45, S 14.54.

Gef. » » 24.98, » 15.07.

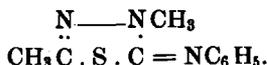
Acetylderivat. Während Acetylchlorid das salzsaure Salz der Base erzeugt, wird durch Essigsäureanhydrid die Acetylgruppe eingeführt. Reinigung wie oben angegeben. Nadeln vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3SO$.

Procente: N 18.02.

Gef. » » 17.90.

Phenylimido-*c*.methyl-*n*.methyl-thiobiazolin,



Jodmethyl wirkt bei 100° leicht auf das Phenylimido-*c*.methyl-thiobiazolin ein unter Bildung des Jodhydrates der am Stickstoff methyilirten Base. Der Rohrinhalt wurde mit kaltem Methylalkohol behandelt, um überschüssiges Jodmethyl zu entfernen, und aus heissem Methylalkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Gelblich weisse Stäbchen vom Schmp. 198°. Löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3S \cdot HJ$.

Procente: N 12.61, J 38.13.

Gef. » » 12.52, » 38.27.

Beim Uebergiessen des Jodhydrates mit concentrirter Natronlauge scheidet sich die Base als grüngelbe krystallinische Masse aus. Sie wurde durch Glaswolle filtrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung wurde das Rohproduct in das salzsaure Salz umgewandelt, letzteres durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadeln erhalten und durch Sodaauslösung zersetzt. Die in Freiheit gesetzte Base wird nach dem Auswaschen und Trocknen erst mit Ligroin angerieben, dann aus verdünntem Alkohol, schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Weisse, grünstichige, zuweilen abgestumpfte Säulen vom Schmp. 193—194°. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Schmelzpunkt durch den Eintritt der Methylgruppe nicht im Geringsten verändert worden ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3S$.

Procente N 20.48, S 15.61.

Gef. » » 20.55, » 15.62.

Das salzsaure Salz der Base giebt ein in gelben Stäbchen krystallisirendes Platindoppelsalz. Durch rauchende Salzsäure bei 180° wurde ebenfalls die Abspaltung von Methylamin beobachtet.

Einwirkung von Benzöylchlorid auf das 4. Phenylthiosemicarbazid.

Diese bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnte Reaction ist bisher nicht weiter verfolgt worden. Es mag hier nur darauf

hingewiesen werden, dass dieselbe zu zwei Verbindungen von verschiedenem Schmelzpunkte, aber anscheinend derselben Zusammensetzung führte. Keine von beiden hat basische Eigenschaften, hingegen ist der höher schmelzenden eine gewisse saure Natur nicht abzuspochen. Welcher Art die Isomerie ist, muss unentschieden bleiben. Es scheint wohl am Platze, den Weg zu zeigen, auf welchem man zu beiden Verbindungen gelangte.

Zu dem in einem gut gekühlten Kölbchen befindlichen Thiosemicarbazid lässt man allmählich Benzoylchlorid hinzufliessen. Ist die erste heftige, unter Salzsäureentwicklung und Gelbfärbung des Reactionproductes stattfindende Reaction vorüber, so erhitzt man auf dem Wasserbade, bis die zunächst entstehende Lösung erstarrt ist. Der Kolbeninhalt wird dann mit einem Gemenge von Chloroform und Aether behandelt, wodurch die halbste Masse körnig wird. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es fallen weisse, filzartig vereinigte Nadeln aus, welche bei 281° schmelzen und in warmer Natronlauge sich lösen. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten eine wohl krystallisirende, wasserlösliche Natriumverbindung aus, welche durch Zusatz von Salzsäure wieder den bei 281° schmelzenden Körper liefert.

Die Analysen zeigten, dass das Thiosemicarbazid mit dem Benzoylchlorid unter Austritt eines Moleküls Wasser und eines Moleküls Salzsäure reagirt hatte.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S$.

Procente: C 66.40, H 4.35, N 16.60, S 12.64.

Gef. » » 66.64, » 4.84, » 16.49, » 12.22.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol; die Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten Krystalle, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in constant bei 200° schmelzenden gelblich-weissen Nadeln erhalten wurden. Kochen mit Natronlauge bewirkt ausser intensiver Gelbfärbung keine Veränderung, und auch Salzsäure scheint nach den bisher gemachten Beobachtungen nicht einzuwirken.

Analysen der bei 200° schmelzenden Verbindung:

Gefunden: Procente: C 65.84, H 4.93, N 16.64, S 12.06.

II. *Methylsenföl und Hydrazinhydrat.*

4. Methylthiosemicarbazid, $CS \begin{matrix} \text{NH CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$.

Die Reaction wurde unter analogen Bedingungen ausgeführt wie in der Phenylreihe. Das sich ausscheidende Product krystallisirt aus heissem Alkohol in balkenähnlichen Krystallen vom Schmp. 137 bis 138°. Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Verhalten gegen Säuren und Alkalien wie das der Phenylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_3H_7N_3S$.

Procente: C 22.86, H 6.67, N 40.00, S 30.47.

Gef. » » 23.29, » 7.04, » 39.64, » 30.79.

Benzalverbindung. Durch halbstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung der Componenten erhalten, bildet die Verbindung nach dem Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmp. 160° . Dieselben sind, ausgenommen in Wasser und Ligroin, leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3S$.

Procente: N 21.76.

Gef. » » 21.52.

Formylverbindung, $CS \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{NHCHO} \end{matrix}$

Man erhitzt das Thiosemicarbazid mit krystallisirbarer Ameisensäure ca. 1 Stunde im Oelbad auf $115-120^{\circ}$ unter Rückfluss. Der Kolbeninhalt, eine klare Lösung, erstarrt beim Erkalten zu langfaserigen, asbestähnlichen Krystallen, welche mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Atlasglänzende Stäbchen vom Schmp. $167-168^{\circ}$. Löslich in warmem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Analyse: Berechnet für $C_3H_7N_3SO$.

Procente: C. 27.06, H. 5.26, N. 31.58, S. 24.06.

Gef. » » 27.29, » 5.66, » 31.25, » 24.54.

Durch Kochen der Verbindung mit Natronlauge wird die Formylgruppe als ameisen-saures Natron abgespalten. Die Ameisensäure wurde nach Destillation der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit im Destillat durch ihre reducirende Wirkung und in Form ihres Amylesters nachgewiesen.

Es gelingt leicht, die Formylverbindung durch Abspaltung eines Moleküls Wasser in das

Methylimido-thiobiazolin, $\begin{matrix} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NCH}_3 \end{matrix}$

überzuführen, wenn man jene kurze Zeit mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Acetylchlorids bleibende Rückstand wurde mit Benzol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden rhombischen Blättchen vom Schmp. 245° stellen das salzsaure Salz der genannten Base dar. Sie sind löslich in Wasser und viel heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3S \cdot HCl$.

Procente: N 27.72, Cl. 23.43.

Gef. » » 27.45, « 23.36.

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Base durch Natronlauge als farbloses Oel abgeschieden, welches man sofort ausäthern muss.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten wiederum ein Oel; dasselbe wird jedoch im evacuirten Exsiccator fest und ist dann nicht mehr so leicht in Aether löslich. Nach dem Waschen mit Ligroin und Trocknen im Vacuum bildet die Base eine strahlig-krystallinische, sich fettig anfühlende Masse vom Schmp. 65—66°. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Von Ligroin wird sie nicht aufgenommen.

Analysen: Ber. für $C_3H_5N_3S$.

Procente: N 36.52, S 27.82.

Gef. » » 36.47, » 27.44.

Die Base liefert unter den üblichen Versuchsbedingungen eine flüssige ätherlösliche Nitrosoverbindung, welche auch bei längerem Stehen im Vacuum nicht fest wurde.



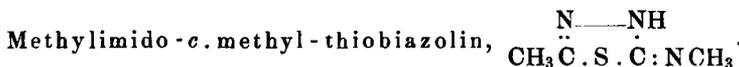
Die Reaction zwischen der vorigen Base und Jodmethyl vollzieht sich durch zweistündige Digestion bei 100°. Der Rohrinhalt wurde zerrieben und mit kaltem Methylalkohol gewaschen. Aus der warmen methylalkoholischen Lösung wird durch Zusatz von Aether das Jodhydrat der neuen Base in farblosen, bei 232—233° schmelzenden Stäbchen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3S \cdot HJ$.

Procente; N 16.34, S 12.45, J 49.41.

Gef. » » 16.24, » 12.17, » 49.42.

Das Salz ist in warmem Wasser leicht löslich; aus dieser Lösung wird die Base durch concentrirte Natronlauge als röthliches, nur schwierig erstarrendes und sehr leicht lösliches Oel gefällt, auf dessen Reindarstellung verzichtet werden musste.



Beim Kochen des Thiosemicarbazids mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade entsteht eine syrupöse Flüssigkeit, welche nach Abdampfen des überschüssigen Säurechlorids zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man löst in Wasser, engt zur Krystallisation ein und erhält so das salzsaure Salz der Base in rhombischen, zuweilen abgestumpften Krystallen, welche in Aether und kaltem Alkohol unlöslich sind, von Wasser leicht aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211—212°.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3S \cdot HCl$.

Procente: C 29.00, H 4.83, N 25.37, Cl 21.45.

Gef. » » 28.99, » 5.89, » 25.06, » 21.69.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes wird die Base durch Natronlauge als ein bald erstarrendes Oel gefällt, wel-

ches auf Glaswolle abgesogen und durch Pressen möglichst vom anhaftenden Alkali getrennt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol gewinnt man die Base in kleinen sechseckigen Krystallen vom Schmelzpunkt 112° . Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin und Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3S$.

Procente: N 32.56, S 24.80.

Gef. » » 32.79, » 24.59.

Die Nitroso-Verbindung ist in Aether löslich und erstarrt nach Verdunsten des Aethers im Vacuum zu vierseitigen, bei 56° schmelzenden Krystallblättchen.

Methylimido-*c.* methyl-*n.* methyl-thiobiazolin,



Durch vierstündige Digestion der vorher beschriebenen Base mit Jodmethyl bei 100° wird das Jodhydrat der vollständig methyilirten Base erhalten. Dasselbe wird durch Waschen mit Aether vom überschüssigen Jodmethyl befreit, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Stäbchen vom Schmelzpunkt $150\text{--}151^{\circ}$. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_5H_9N_3S$. HJ.

Procente: C 22.14, H 3.69, N 15.49.

Gef. » » 22.50, » 3.87, » 15.20.

Zusatz von Natronlauge zur concentrirten Lösung des jodwasserstoffsaurigen Salzes bewirkt sofort die Ausscheidung der freien Base in Form eines momentan erstarrenden Oeles. Die Krystalle wurden nach dem Absaugen auf Glaswolle und Abpressen zwischen Fliesspapier mehrmals aus heissem Chloroform umkrystallisirt. So gereinigt erscheint die Base in farblosen, bei $248\text{--}249^{\circ}$ schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich sind.

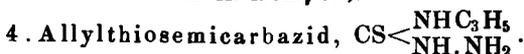
Analyse: Ber. für $C_5H_9N_3S$.

Procente: N 29.37.

Gef. » » 29.49.

III. Allylsenföl und Hydrazinhydrat

von H. Hempel¹⁾.



Unter den beim Phenyl- und Methylsenföl eingehaltenen Versuchsbedingungen erhält man das 4. Allylthiosemicarbazid in guter Aus-

¹⁾ Hr. Hempel wird die von ihm erhaltenen Resultate im nächsten Semester in seiner Dissertation ausführlich beschreiben.

beute als eine in reinem Zustande bei 98—99° schmelzende Verbindung. Es krystallisirt in starken Nadeln, welche in warmem Wasser, kaltem Alkohol und siedendem Chloroform sich lösen, in Aether unlöslich sind. Wegen der Alkohollöslichkeit muss das Rohproduct zur Entfernung von unverändertem Allylsenöl mit kaltem Aether gewaschen werden.

Analyse: Ber. für $C_4H_9N_3S$.

Procente: C 36.64, H 6.87, N 32.06, S 24.43.

Gef. » » 36.99, » 7.15, » 32.27, » 23.97.

Das Verhalten des Thiosemicarbazids gegen Salzsäure und Natronlauge entspricht den in der Phenyl- und Methylreihe gemachten Beobachtungen.

4. Allylthiosemicarbazid und Aldehyde.

1. Benzalverbindung, $CS \left\langle \begin{array}{l} NH C_3H_5 \\ NH . N (CH . C_6H_5) \end{array} \right.$

Die Verbindung wird durch halbstündiges Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung erhalten. Seideglänzende verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 124—125°. Löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Aether. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol analysenrein dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3S$.

Procente: C 60.27, H 5.94, N 19.18, S 14.61.

Gef. » » 60.19, » 6.04, » 19.19, » 14.04.

2. Salicylalverbindung, $CS \left\langle \begin{array}{l} NH C_3H_5 \\ NH . N (CH . C_6H_4OH) \end{array} \right.$

Darstellung analog. Nadeln (aus Benzol). Schmp. 149—150°. Löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3SO$.

Procente: N 17.87.

Gef. » » 17.84.

3. Cinnamylidenverbindung, $CS \left\langle \begin{array}{l} NH C_3H_5 \\ NH . N (CH . CH : CH . C_6H_5) \end{array} \right.$

Bildung wie oben. Aus Methylalkohol umkrystallisirt. Seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166°, welche sich an der Luft leicht gelblich färben. Löslich in Benzol und warmem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_3S$.

Procente: N 17.14.

Gef. » » 16.99.

4. *m*-Nitrobenzalverbindung, $CS \left\langle \begin{array}{l} NH C_3H_5 \\ NH . N (CH . C_6H_4NO_2) \end{array} \right.$

Verfilzte Nadeln (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 163°. Sehr schwer löslich in den üblichen Solventien.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4SO_2$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.10.

Formylverbindung, $CS \begin{matrix} \text{NH}C_3H_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NHCHO} \end{matrix}$.

Erhitzt man das Thiosemicarbazid mit krystallisirbarer Ameisensäure kurze Zeit im Kölbchen auf 100° , so tritt Wasserabspaltung ein. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Waschen mit Aether aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Derbe sechsseitige Tafeln vom Schmp. $128 - 129^{\circ}$. Löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_5H_9N_3SO$.

Procente: C 37.74, H 5.66, N 26.42, S 20.13.

Gef. » » 38.08, » 5.80, » 26.47, » 20.06.

Nachweis der Formylgruppe wie in der Methylreihe.

Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade geht die Formylverbindung unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das salzsaure Salz des

Allylimido-thiobiazolins, $\begin{matrix} \text{N} & \text{---} & \text{NH} \\ | & & | \\ \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C} & : & \text{NC}_3\text{H}_5 \end{matrix}$,

über. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser aufgenommen, eingedampft und durch mehrmaliges Fällen der alkoholischen Lösung mittels Aether gereinigt. Nadeln vom Schmp. $128 - 130^{\circ}$. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S \cdot HCl$.

Procente: Cl 20.00, S 18.03.

Gef. » » 20.03, » 17.85.

Aus dem Chlorhydrat wird die Base durch concentrirte Natronlauge zunächst als Oel abgeschieden, welches man ausäthern kann. Beim Verdunsten des Aethers im Vacuum erhält man sie als feste Krystallmasse, welche in gleicher Weise wie die entsprechende Base der Methylreihe nicht mehr leicht in Aether löslich ist. Aus heissem Aether wurde sie in Kryställchen vom Schmp. 73° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S$.

Procente: C 42.55, H 4.97, N 29.79.

Gef. » » 42.83, » 5.21, » 29.71.

Die Base ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie bildet ein schön krystallisirendes Pikrat. Ihre Nitrosoverbindung ist eine in Aether lösliche Flüssigkeit, welche selbst nach mehrwöchentlichem Aufenthalt im Vacuum nicht in den festen Zustand überging.

Das Acetylderivat, mit Hülfe von Essigsäureanhydrid erhalten, bildet Blättchen vom Schmp. 57° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die Reindarstellung ist

wegen des verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunktes mit Schwierigkeiten verknüpft. Am zweckmässigsten erwies sich Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin unter Vermeidung von Erwärmung.

Ber. für $C_7H_9N_3SO$.

Procente: C 22.95.
Gef. » » 23.13.

Allylimido-*n*. methyl-thiobiazolin, $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NCH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NC}_3\text{H}_5 \end{array}$

Nach dreistündigem Erhitzen des Allylimido-thiobiazolins mit Jodmethyl auf 100° wird der Rohrinhalt, eine röthlich gefärbte feste Masse, zerkleinert und zur Entfernung unveränderten Jodmethyls mit Aether gewaschen. Das auf dem Filter verbleibende Krystallpulver wird durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether gereinigt. Prismatische Stäbchen, welche bei $176\text{--}177^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Löslich in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3S \cdot HJ$.

Procente: N 14.84, J 44.88.
Gef. » » 15.03, » 45.09.

Durch Natronlauge wird die zugehörige Base als Oel abgeschieden, welches bisher nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

Nach Spaltung des Jodhydrats durch rauchende Salzsäure bei 180° wurde in ähnlicher Weise, wie es in der Phenylreihe beschrieben ist, Methylamin als Platindoppelsalz identificirt.

Allylimido-*c*. methyl-thiobiazolin, $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NC}_3\text{H}_5 \end{array}$

Das Thiosemicarbazid geht durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade in das salzsaure Salz obiger Base über. Das Reactionsproduct wird zur Zerstörung des Acetylchlorids mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

Schmp. $172\text{--}173^\circ$. Ziemlich leicht in Wasser löslich.

Ber. für $C_6H_9N_3S \cdot HCl$.

Procente: N 21.93.
Gef. » » 21.90.

Durch Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates wird die Base in kleinen Blättchen erhalten, welche sich aus Wasser umkrystallisiren lassen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3S$.

Procente: C 46.45, H 5.81, N 27.10.
Gef. » » 46.25, » 5.73, » 27.17.

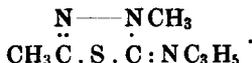
Die Nitrosoverbindung konnte ebenfalls nicht im festen Zustand gewonnen werden.

Das Acetylderivat, wie das vorher beschriebene dargestellt und gereinigt, schmilzt bei 77—78°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3SO$.

Procente: N 21.32.
Gef. » » 21.62.

Allylimido-*c*.methyl-*n*.methyl-thiobiazolin,



Das Jodhydrat dieser vollständig methylirten Base wird durch mehrstündige Digestion des Allylimido-*c*.methyl-thiobiazolins mit Jodmethyl bei 100° erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, aus welchem letzterem es beim Erkalten krystallisirt, ist unlöslich in Aether. Vierseitige Stäbchen vom Schmp. 115—116°.

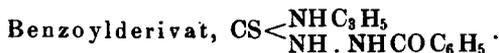
Analyse: Ber. für $C_7H_{11}N_3S \cdot HJ$.

Procente: C 28.28, H 4.04, N 14.14.
Gef. » » 28.54, » 4.24, » 14.41.

Die aus dem Jodhydrat ölförmig abgeschiedene Base wird nur sehr schwer fest; auf ihre Reindarstellung musste verzichtet werden.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4. Allylthiosemicarbazid.

Versetzt man eine Lösung des Thiosemicarbazids in Chloroform mit Benzoylchlorid, so bildet sich unter Salzsäureentwicklung in guter Ausbeute das



Nach dem Waschen mit Chloroform wurde die Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3SO$.

Procente: C 56.17, H 5.53, N 17.87, S 13.62.
Gef. » » 56.47, » 5.93, » 18.01, » 13.54.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht das Benzoylderivat unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das salzsaure Salz des



über, welches aus heissem Wasser in büschelförmig angeordneten Stäbchen vom Schmp. 113° krystallisirt. Zur Gewinnung der freien Base zersetzt man das Chlorhydrat durch Natronlauge und äthert aus. Nach Verdunsten des Aethers löst man in Alkohol und fällt mit Wasser. Stäbchen. Schmp. 115°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3S$.

Procente: C 60.83, H 5.07, N 19.35.
Gef. » » 60.77, » 5.38, » 19.49.

Acetylderivat. Darstellung und Reinigung wie bei den oben beschriebenen. Säulen vom Schmp. 123—124°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3SO$.

Procente: N 16.22.

Gef. » » 16.23.

Nitrosoderivat. Das salzsaure Salz der Base wird in kalter wässriger Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, die sich ausscheidende Nitrosoverbindung durch Ausäthern isolirt. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol hexagonale Krystalle vom Schmp. 95°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_4SO$.

Procente: N 22.76.

Gef. » » 22.60.

114. F. Mylius und O. Fromm: Ueber die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen.

[Mittheilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 10. Februar.)

Während die Schwermetalle aus ihren concentrirten Lösungen durch den Strom gewöhnlich im krystallisirten oder im dichten Zustande niedergeschlagen werden, erhält man sie aus verdünnten Lösungen, wie bekannt, in der Form lockerer, tief schwarzer Massen, deren Aeusseres die metallische Natur nicht erkennen lässt. Andererseits weiss man, dass derartige schwarze Niederschläge auch gebildet werden, wenn Zink oder ähnliche positive Metalle auf die verdünnten Lösungen der Schwermetalle einwirken.

Von vielen Physikern und Chemikern, welche an diesen Erscheinungen nur flüchtig vorübergehen, werden die beiden Gruppen schwarzer Substanzen für identisch gehalten. Bestimmte Angaben darüber sind namentlich für das Silber vorhanden¹⁾. In Betreff der Natur dieser Niederschläge drückt man sich gewöhnlich zurückhaltend aus. Die Einen sind der Meinung, dass hier Metalle in feiner Vertheilung vorliegen²⁾, Andere halten sie für wasserstoffhaltig³⁾, Manche sogar für Verbindungen der Metalle mit Wasser⁴⁾.

Angesichts dieses Mangels an Uebereinstimmung halten wir es für nützlich, einige Versuche mitzuthellen, welche wir über den

¹⁾ Vergl. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität, 2, 515, und H. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1862, 289.

²⁾ Poggendorff, Ann. d. Chem. 75, 337.

³⁾ Braun, Wiedemann's Ann. 1891, 42, 460.

⁴⁾ v. d. Pforten, diese Berichte 21, 2288.