und dann verwandelt sich die Oxyanthrachinonsulfosäure in Alizarinsulfosäure, wie es folgende Formeln veranschaulichen.

Durch die Beobachtungen von Hrn. v. Perger, dass die aus Oxyanthrachinon dargestellte Monsulfosäure beim Verschmelzen den Schwefelsäurerest nicht austauscht, sondern höher hydroxyliert wird und Bioxyanthrachinonsulfosäure bildet, kann man diese Ansicht fast als bewiesen ansehen. Doch wird Hr. Bourcart versuchen, ob es nicht gelingt, die Anthrachinbisulfosäure darzustellen, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Vermuthlich wird sich auch die von Hrn. v. Perger erwähnte Säure, welche Hr. Oeser in den Laugen des Alizarins gefunden, als identisch mit obiger Alizarinsulfosäure erweisen.

Genf, 23. März 1879.

152. A. Bernthsen und H. Klinger: Ueber Sulfverbindungen der Thioharnstoffe. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

Ob den aus Additionsprodukten von Alkyljodiden und Thioharnstoff durch Silberoxyd entstehenden Basen die Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{SROH}$ oder $\text{CH}_3\text{N}_2\text{SR}$ zukomme, liess sich mit den von uns früher beschriebenen Verbindungen nicht entscheiden¹⁾, da jene Basen selbst beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung im Exsiccator in Mercaptane und Dicyandiamid zerfielen. In der Hoffnung, eine beständigere Base zu erhalten, haben wir Benzylchlorid auf Thioharnstoff einwirken lassen, und es ist uns in der That gelungen, für diesen Fall die oben gestellte Frage zu beantworten.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Thioharnstoff und Benzylchlorid bildet beim gelinden Erwärmen im Kölbchen zwei Schichten, die sich beim Umschütteln schnell mit einander vereinigen; in wenig Augenblicken erstarrt die Masse zu einem harten, gelblichen Krystallkuchen, der durch Zerreiben und Waschen mit Aether leicht gereinigt wird. Die entstandene Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 166—168°; die Analyse ergibt für sie die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SCl} = \text{CSN}_2\text{H}_5 + \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Aus wässriger

¹⁾ Diese Berichte X, 492.

Lösung krystallisirt sie in kleinen Nadeln; beim Eindampfen mit conc. Salzsäure tritt, unter Bildung voluminöser, weisser Nadelchen, geringe Zersetzung ein, während die Hauptmenge in grossen, fast farblosen Prismen auskrystallisirt, welche denselben Schmelzpunkt haben wie das nicht aus Salzsäure umkrystallisirte Chlorhydrat. Das in Wasser etwas lösliche Chloroplatinat krystallisirt in hübschen Prismen und besitzt die Zusammensetzung $(C_8H_{11}N_2SCl)_2PtCl_4$.

Durch Natronlauge oder Ammoniak wird in der Lösung des Chlorhydrats eine voluminöse, weisse Fällung der freien Base hervorgerufen, die aus kleinen Nadeln besteht und nach Benzylmercaptan riecht. Dieselbe ist in Wasser relativ wenig löslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether und von verdünnten Säuren aufgenommen. Zweckmässig wäscht man sie mit wenig Wasser aus und trocknet sie auf Thonplatten im Exsiccator. 32 g des Chlorids lieferten so 22 g freier Base. Diese Base ist sehr zersetzlich; beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung tritt Trübung ein und es bildet sich Benzylsulfhydrat; auch die Lösung in heissem Benzol zersetzt sich schnell, so dass nur bei vorsichtigem Arbeiten mit geringen Mengen eine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erreicht werden kann. Die Base scheidet sich dann fast vollständig als sehr lockere, filzige, aus weissen Nadeln bestehende Masse ab. Die Analyse führt zur Formel $C_8H_{10}N_2$; eine Hydroxylgruppe ist demnach nicht in der Base enthalten. Durch Lösen der letzteren in Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid entsteht ein Platinsalz, welches nach Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem direct dargestellten Chloroplatinat identisch ist.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbad schmilzt die Base zunächst unverändert bei $71-72^\circ$; in kurzer Zeit tritt indess dunklere Färbung und Ausscheidung einer braunrothen, krystallinischen Masse ein, die von einem auch beim Erkalten flüssig bleibenden Oel durchzogen ist. Dieses Oel erweist sich durch Geruch, Löslichkeit und Verhalten gegen Quecksilberoxyd als Benzylmercaptan. Der mit Aether gewaschene Rückstand löst sich in warmem Wasser und zeigt unverkennbar die Eigenschaften des Dicyandiamids (Schmelzp. 204.5°), welches jedoch auch nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle noch gelb gefärbte Prismen bildet. — Demnach verläuft die Zersetzung wesentlich nach der Gleichung:

Weitere Versuchen werden zeigen, ob in der That der Base — wie man nach dem Angeführten annehmen kann — die Constitution

zukommt. Vor Allem die Verseifung dieser Substanz, das Verhalten

dieser Verbindung gegen Alkyljodide und ferner gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff versprechen darüber Auskunft zu geben.

Bemerkenswerth ist die Analogie der in Rede stehenden Verbindung mit den von O. Wallach¹⁾ beschriebenen Amidothioäthern der Essigsäure, sowie mit den von A. Bernthsen²⁾ durch Addition von Jodmethyl etc. an Thiamide einbasischer Säuren dargestellten Körpern, welch' letztere dem Benzimidothiamyläther von A. Pinner und und F. Klein³⁾ entsprechen⁴⁾.

153. J. W. Brühl: Reinigung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 29. März.)

Im 5. Heft dieser Berichte, S. 437, beschreibt Hr. Lothar Meyer einen Apparat zur Reinigung des Quecksilbers mittelst einer Lösung von Eisenchlorid und spricht zugleich die Vermuthung aus, dass dieser in der That recht empfehlenswerthe Apparat sich auch zur Beschickung mit Chromsäuremischung eignen möchte, welche ich auf S. 204 dieser Berichte als Oxydationsreagens vorgeschlagen habe. Um etwaigen ungünstigen Ergebnissen vorzubeugen, erlaube ich mir hierzu die Bemerkung, dass ich schon vor längerer Zeit die Behandlung in der von Hrn. Lothar Meyer früher (1863) angegebenen Weise auch mit Chromsäure geprüft, indessen die Anwendung derselben für jenen Apparat als ungeeignet befunden habe. Der Verlust an Quecksilber ist nämlich beim Durchfliessenlassen durch eine Säule von Chromsäuremischung ein viel erheblicher, als beim Schütteln, weil das Quecksilberchromat zu Boden fällt, ohne die nöthige Zeit zur Lösung in der Schwefelsäure und daher zur Oxydation der fremden Metalle zu gewinnen. Da ferner ein grosser Ueberschuss von Chromsäure immer vorhanden ist, so findet eine Verbindung des Quecksilbers zu Chromat auch in bedeutendem Maasse statt, während bei geringeren Mengen vorzugsweise die unedlen Metalle angegriffen werden und etwa gebildetes Quecksilberchromat zugleich seinen Sauerstoff an diese abgeben kann, so dass der Verlust beim Durchschütteln in der That nur gering ist.

Der Apparat, wie ihn Hr. Lothar Meyer neuerdings angiebt, ist ohne Zweifel sehr geeignet, um, mit einem schwächeren Agens, wie Eisenchlorid, beschickt, geringe Mengen fremder Metalle aus dem Quecksilber zu entfernen, besonders da er keinen Zeit- und Arbeits-

¹⁾ Diese Berichte X, 1591.

²⁾ Annalen der Chemie 192, 57.

³⁾ Diese Berichte X, 1825.

⁴⁾ Eine dies beweisende Versuchsreihe ist von A. B. an die Redaction der Annalen d. Chem. eingesandt worden.