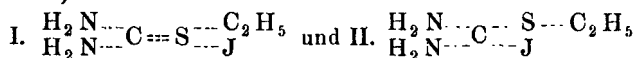


und die PtCl_4 -Verbindung, sowie durch das Verhalten zu Jodäthyl); aus dem Filtrat, einer Lösung von Cyanamid, wurde durch Eindampfen mit wenigen Tropfen Ammoniak Dicyandiamid erhalten (Schmelzpunkt 206°).

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⁾ Ebendaselbst VIII, 44.

einen weiteren Beleg zu liefern, so waren wir leider nicht so glücklich, die die ganze Umsetzung erklärenden intermediären Produkte — Dicyanbernsteinsäure und die von ihr derivirende vierbasische Säure — in reiner Form isoliren oder wenigstens sicherer als indirect nachweisen zu können. — Wir hatten gehofft, in ähnlicher Weise, wie mir und Wasowicz früher die Fixirung des cyanocrotensauren Kali's ¹⁾ gelungen ist, auch reines dicyanbernsteinsäures Kali darstellen zu können, allein das trifft nicht zu, da Alkohol aus der Reactionsmasse Nichts auszieht, das vermuthete Salz also in Alkohol unlöslich zu sein scheint. Ebensowenig ist es möglich, aus dem eingedampften Umsetzungsrückstand durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten der letzteren ätherischen Lösung ein reines Produkt zu erhalten. Es lassen unsere mit grossen Mengen Substanz und unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Versuche allerdings keinen Zweifel, dass genau wie bei der analogen Behandlung des cyanocrotensauren Kali's in die ätherische Lösung eine cyanirte Verbindung (Dicyanbernsteinsäure in diesem Fall) geht, die nach dem Eindunsten schnell durch Umsetzung mit Wasser in saueres Ammoniaksalz verwandelt wird. Aber dabei tritt immer auch zugleich Kohlensäureentwicklung ein unter Bildung von bernsteinsäurem Ammoniak. — Man erhält also stets ein Gemenge dieses Salzes mit dem gesuchten Ammoniaksalz der vierbasischen Säure und mit unveränderter Dicyanbernsteinsäure (das beweisen sowohl die ausgeführten Analysen, wie der Umstand, dass nur noch ein Theil des aus der ätherischen Lösung gebliebenen Rückstandes in Aether löslich ist); und von einem Reinigen einer der beiden letzteren Substanzen kann gar keine Rede sein, da bei allen darauf zielenden Versuchen die Zersetzung unter Kohlensäureabscheidung weiter geht, und schliesslich nur bernsteinsäures Salz resp. Bernsteinsäure resultirt.

122. Ad. Claus u. Reinh. Weiss: Cyankalium und Dichlor-essigäther

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

Zur Bestätigung der früher von mir aus einer Reihe von Erfahrungen abgeleiteten Gesetzmässigkeit, nach der es nicht gelingt, zwei oder mehr Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom zu binden, nach der also solche organische halogenisirte Verbindungen, in denen mehrere Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom an-

¹⁾ Liebig's Ann. 191, 70.