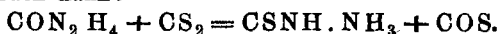


Verabreichung Schlaf, der 16 Stunden ohne üble Nachwirkung dauerte. Die Erklärung für die lange Zeitdauer ergibt sich durch die allmähliche Bildung des Chloroforms im Organismus. Ueber die genauen Details, wie Dosirung etc., verweise ich auf Virchow's Archiv und meine demnächst die Resultate ausführlicher darlegende Abhandlung.

### 88. A. Ladenburg: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxamid und Acetamid.

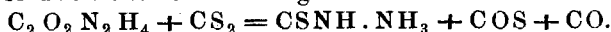
In einer Notiz, die ich vor mehreren Monaten der Gesellschaft einreichte, beschrieb ich das Verhalten des Harnstoffs gegen Schwefelkohlenstoff und zeigte, daß die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Damals glaubte ich die Verschiedenheit meiner Beobachtungen von denen Fleury's durch die zersetzende Einwirkung des Alkohols erklären zu können, allein der Versuch hat ergeben, daß auch bei Gegenwart dieses Lösungsmittels im Wesentlichen dieselben Producte auftraten.

Anschließend an dieses Experiment habe ich die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Oxamid und Acetamid untersucht, und theile die dabei gewonnenen Resultate der Gesellschaft heute mit.

Die Zersetzung des Oxamid's beginnt gegen  $180^\circ$  und ist erst über  $200^\circ$  beendet. Ich habe die Röhren, um Explosionen zu vermeiden, stets nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet. Unter den entweichenden Gasen ist vorzüglich Kohlenoxysulfid enthalten, doch ist dasselbe mit CO und wenig  $\text{H}_2\text{S}$  gemengt. Im Rückstand konnte ich neben unverändertem Oxamid nur Sulfoeyanammonium nachweisen\*), so daß die Reaction auf folgende Weise formulirt werden kann:



Weniger einfach lassen sich die Zersetzungsproducte des Acetamids erklären. Ich habe die Reaction niemals vollständig zu Ende führen können; wenn sie auch schon unter  $200^\circ$  beginnt, so findet erst nach dem Erhitzen über  $210^\circ$  bedeutende Gasentwicklung statt, und noch höher erhitzt (gegen  $250^\circ$ ) explodiren die Röhren. Das auftretende Gas enthält viel  $\text{H}_2\text{S}$  und COS neben CO und CNH\*\*) und einem

\*) Auf Sulfoharnstoff wurde nicht geprüft.

\*\*) Die Gegenwart der Blausäure wurde so nachgewiesen, daß das ausströmende Gas durch Wasser geleitet und mit Schwefelammonium eingedampft wurde. Der Rückstand gab die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Ich glaube hier auf einen Irrthum in Gmelin's Handbuch aufmerksam machen zu dürfen: Blausäure giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag, da Cyanblei in verdünnter Essigsäure löslich ist. (Vergl. Gmelin IV, 841.)

durch Baryt und Kupferchlorür nicht absorbirbaren brennbaren Gase (Wasserstoff oder Koblenwasserstoff). Im Rückstand konnte ich neben Sulfoeyanammonium nur Acetamid nachweisen, wenn nicht Alkohol zugegen war, während im letzten Fall auch Merkaptan und namentlich Aethylbisulfür aufgefunden wurde. Letzteres konnte ich durch seinen Siedepunkt ( $150^{\circ}$ ) und durch eine Analyse, das erstere durch den Sublimatniederschlag charakterisiren.

Vergeblich habe ich den Röhrenrückstand auf substituirte Ammoniake oder deren Verbindungen untersucht; bei der Destillation mit Kali ging reines Ammoniak über, wovon ich mich durch eine Analyse des Platindoppelsalzes überzeugte.

Vielleicht giebt die folgende Gleichung Rechenschaft von der Reaction:



Schwefel- und Cyanwasserstoff wären dann als Zersetzungsprodukte des Sulfoeyanammoniums aufzufassen; statt des Aethylwasserstoffs entweicht vielleicht Wasserstoff, da im Rohr eine schwarze Masse zurückbleibt.

Da Kohlenoxysulfid durch Alkohol bei  $120^{\circ}$  keine wesentliche Zersetzung erleidet, so glaubte ich das Auftreten von Merkaptan bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes Acetamid durch folgende Gleichung erklären zu können:



allein beim Erhitzen der beiden Flüssigkeiten bis gegen  $300^{\circ}$  treten nur Spuren von gasförmigen Zersetzungsprodukten auf, so daß die Merkaptanbildung einer Zersetzung des COS entsprechen wird.

### 89. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

Die jüngst von Wichelhaus veröffentlichte Notiz nöthigt mich, auf diesen Gegenstand zurückzukommen: mein Freund wirft der von mir \*) gegebenen Benzolformel vor, sie genüge den an sie gestellten Bedingungen nicht. Ich glaube, daß er sich hierin täuscht.

Benutzt man, wie dies häufig geschieht, graphische Formeln zur Veranschaulichung der Constitution, so sind die geometrischen Verhältnisse maßgebend für die gegenseitigen Beziehungen der Atome, wobei wir uns üblicher Weise verwahren, durch die Figur die räumliche Lagerung angeben zu wollen. Wenn ich die Constitution des Ben-

\*) Claus hat diese Formel schon früher aufgestellt. (Vergl. dessen theor. Betrachtungspunkte p. 208.)