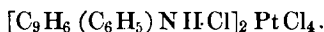


Die Analyse der Verbindung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6(C_6H_5)N$
C	87.82	87.80 pCt.
H	5.63	5.36 »

In verdünnter Salzsäure ist das Phenylchinolin leicht löslich, das entstandene Salz krystallisirt aber nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten als harzartige Masse; in der wässrigen Lösung des Salzes bringt Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und sich beim Erkalten als orangegelbes, krystallinisches Pulver ausscheidet von der Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
Pt	23.84	24.00 pCt.

Auch ein Oxychinolin wurde nach dieser Methode dargestellt, doch sind die Versuche mit demselben noch nicht zum Abschluss gelangt.  
Aachen, März 1882.

### 109. A. Bernthsen und G. Friese: Ueber normale Dithiurethane.

(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

Vorbemerkung von A. Bernthsen. Die soeben erschienene Mittheilung von W. Will<sup>1)</sup> über die Jodkalkylverbindungen des Thio-carbanilids streift sehr nahe eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Friese unternommene Untersuchung über die Constitution der Thio- und Dithiocarbaminsäuren und der Thioharnstoffe, über welche ich noch nicht berichtet habe, weil ich glaubte, in früheren Publikationen<sup>2)</sup> genügend angedeutet zu haben, dass ich mich mit der genannten Frage beschäftige.

An sich sind mir W. Wills Untersuchungen<sup>3)</sup> recht willkommen, weil sie völlig auf den von H. Klinger und mir<sup>4)</sup>, sowie von mir<sup>5)</sup> geschaffenen Grundlagen<sup>6)</sup> weiterbauen und nach von mir schon an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 338; vergl. XIV, 1485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 576; Verhandl. des naturhistor. Vereins zu Heidelberg, N. F. Bd. III, Heft 1, pag. 7.

<sup>3)</sup> Vergl. auch Rathke, diese Berichte XIV, 1774.

<sup>4)</sup> Dasselbst X, 492; XII, 576.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm., Bd. 184, 192, 197; Habilitationsschrift; Heidelberg 1878.

<sup>6)</sup> Sowie den Arbeiten von O. Wallach und C. Liebermann.

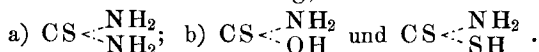
gewandten Methoden Resultate ergeben haben, die meine bezüglichen Ansichten in ähnlicher Weise unterstützen, wie ich selbst sie durch die unten beschriebenen Versuche zu unterstützen wünsche und durch später Mitzutheilendes noch weiter begründen zu können hoffe.

Ich werde natürlich mein Studium des betreffenden Gebietes fortsetzen, so lange ich von demselben auf Grund meiner bisherigen Erfahrungen eine weitere Förderung der theoretischen Ansichten über Thioharnstoffe und (Thio-) Dithiocarbaminsäuren erhoffen darf.

Eine solche Förderung scheint mir grade auf dem sogleich darzulegenden Wege möglich, und ich hätte nur gewünscht, dass wir unsere Mittheilung erst später in abgerundeter Form hätten machen können.

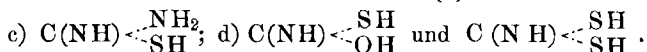
Meine kürzlich veröffentlichte, vorwiegend theoretische Abhandlung<sup>1)</sup> über die Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure basiren auf folgenden Grundanschauungen bezüglich der Constitution der Thioharnstoffe, Thio-, Dithiocarbaminsäuren und ihrer Isomeren:

1) Die Thioharnstoffe, Thio- und Dithiocarbaminsäuren sind den normalen Thiamiden analog, besitzen also die Constitution:



(Alle Wasserstoffatome können in diesen und den folgenden Formeln durch Alkohol- u. s. w. Radikale vertreten sein.)

2) Zu jeder dieser Körperklassen giebt es eine Klasse isomerer Verbindungen: die Imidocarbaminthiosäuren (c), und die Imidocarbonmono- und -di-thiosäuren (d):



Sie entsprechen den Wallach'schen Isothiamiden und den Imidothiosäuren von Pinner und von Bernthsen<sup>2)</sup>. (Von ihnen sind bis jetzt nur solche bekannt, bei welchen die Schwefelwasserstoffgruppe ätherificirt ist.)

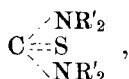
3) Die Einwirkung der Halogenalkyle auf die Thioharnstoffe (a) und die Thio-(Dithio-)carbaminsäuren (b) beruht darauf, dass aus ihnen additionelle Verbindungen entstehen, in welchen das eintretende Alkoholradikal sich an den Schwefel der (CS)-gruppe, das Halogen sich an deren Kohlenstoffatom bindet. Aus diesen Substanzen wird sodann, so lange sie noch ein Wasserstoffatom enthalten, leicht

<sup>1)</sup> Verhandl. des naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. Bd. III, Heft 1; Ann. Chem. Pharm. 211, 85.

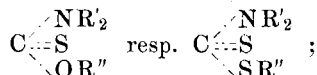
<sup>2)</sup> Vergl. Ann. Chem. Pharm., Bd. 197.

(durch Alkalien) Halogenwasserstoff abgespalten, indem sich Glieder der Klassen c oder d, also Imidothioäther, bilden<sup>1)</sup>.

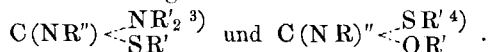
Dass in neuerer Zeit die Frage mehrfach ventilirt worden ist, ob die Thioharnstoffe und die Thiurethane nicht vielleicht die Constitution c resp. d besitzen, hängt zum grossen Theil damit zusammen, dass keine solche Substanzen bekannt sind, bei welchen alle Wasserstoffatome alkylirt sind. Man kennt bis jetzt weder einen Tetraalkylthioharnstoff<sup>2)</sup>



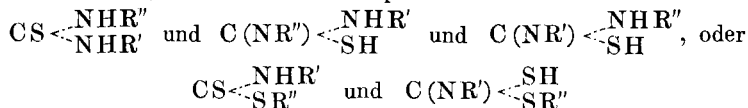
noch ein dialkylirtes Thi- oder Dithiurethan



wohl aber sind bekannt einige Isomere derselben:



Nur bei solchen völlig substituirtten Verbindungen aber ist man im Stande, ihre Constitution aus den Spaltungsprodukten unzweifelhaft zu erschliessen, denn z. B. die Körper



geben gleiche Spaltungsprodukte.

Ich habe mich daher bemüht, mit Herrn G. Friese solche völlig alkylirtten Verbindungen der normalen Thioharnstoff- resp. Thio-(Dithio-)urethanreihe darzustellen<sup>5)</sup>, einerseits um damit die Existenz

1) Die genauere Begründung dieser Ansicht habe ich in der oben citirten theoretischen Abhandlung (Verhandlungen des n. V. zu Heidelberg, Einleitung) geäussert.

2) Zwar hat M. Grodski kürzlich (diese Berichte XIV, 2754) den »Tetraäthylthioharnstoff« beschrieben, aber nach der Art seiner Bildung scheint mir nicht zweifelhaft, dass er die dem normalen Thioharnstoff isomere Verbindung  $\text{C}(\text{NC}_2\text{H}_5) \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{---} \text{S} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  repräsentirt. Leider hat M. Grodski nur wenig über seine Eigenschaften angegeben. Bei der Verseifung werden voraussichtlich nicht  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SH}_2$  und  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , sondern  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SHC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , als Spaltungsprodukte resultiren.

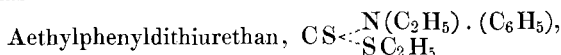
3) S. Anm. 2 vor. Seite.

4) C. Liebermann, Annalen, Bd. 207.

5) Dahinzielende Versuche habe ich schon vor mehr als einem halben Jahre angekündigt. Verhandlungen des naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. III. Bd., 1. Heft, pag. 7.

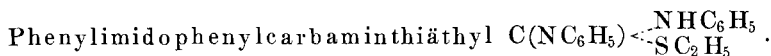
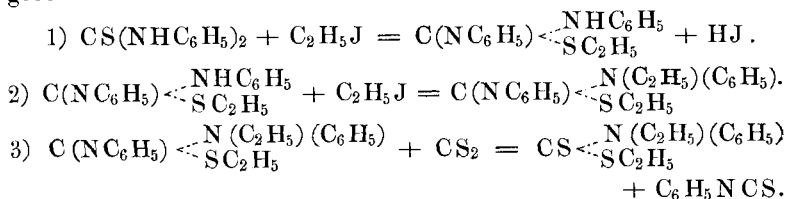
der Reihen (a) und (b) zu erweisen, andererseits um schon durch die Methode der Darstellung keinen Zweifel darüber zu lassen, dass die sich bildenden Verbindungen die  $(CS)^{II}$ -gruppe enthalten; ich verbinde damit die weitere Hoffnung, zeigen zu können, dass die Thioharnstoffe und Thi(Dithi)urethane diesen normalen, völlig substituirten, Verbindungen im chemischen Verhalten gänzlich entsprechen und daher auch aus diesem Grunde die normale, von mir vertretene, Constitution (a) resp. (b) besitzen<sup>1)</sup>.

Bezüglich der Dithiocarbaminsäure ist es uns bereits gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen und ein völlig alkylirtes Dithiurethan, das



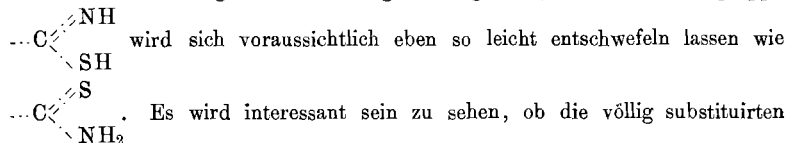
darzustellen.

Seine Gewinnung lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Die nach Gleichung 1) dargestellte Base, (welche der Eine von uns, beiläufig bemerkt, schon vor mehreren Jahren als Jodwasserstoffsalz in Händen hatte) ist durch B. Rathke nach der von H. Klinger

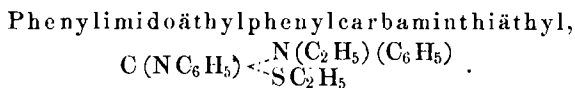
<sup>1)</sup> Vor Kurzem haben Nencki und Sieber (*J. pr. Ch.* 25, 72) als Kriterium der Constitution der Thioharnstoffe ihr Verhalten gegen entschwefelnde Mittel hervorgehoben; sie schreiben solchen Thioharnstoffen, die sich nicht entschwefeln lassen, die Gruppe  $(C \equiv S)^{II}$  zu. Dieses Kriterium ist aber nach meiner Meinung nicht unbedingt maassgebend, denn die Atomgruppe



Es wird interessant sein zu sehen, ob die völlig substituirten normalen Thioharnstoffe sich noch entschwefeln lassen. — Nebenbei bemerkt, dürften die von Nencki und Sieber (dieselbst) gegebenen Constitutionsformeln für die Produkte der Einwirkung von Acetessigäther und von Dibrombrenztraubensäure sich schwerlich als zutreffend erweisen.

und mir angegebenen allgemeinen Methode erhalten und beschrieben worden<sup>1)</sup>. Wir wollen hier über diesen so wohl charakterisirten Körper nur bemerken, dass das jodwasserstoffsäure Salz (das man bequem auch ohne Alkoholzusatz erhält), ausgezeichnet schön in rein weissen (nach Rathke fast weissen) Krystallen anschießt, welche nach dem Trocknen (bei 70<sup>o</sup>) bei 157.5<sup>o</sup> schmelzen; dass auch die warme, wässrige Lösung desselben — was für die Darstellung der Base bequem, da es in kaltem Wasser sehr wenig löslich — mit Natronlauge gefällt werden darf; und dass beim Erhitzen mit Anilin sofort Merkaptan austritt, indem sich offenbar gleichzeitig Triphenylguanidin bildet.

Das beim mehrstündigen Erhitzen dieser Base mit Jodäthyl auf 120—150<sup>o</sup> erhaltene Produkt bildet ein braungefärbtes, dickflüssiges, nach einigen Tagen in Krystalle sich verwandelndes Oel. Es ist, wie erwartet, das Jodwasserstoffsalz der äthylirten Base, das

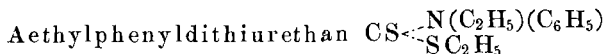


Es löst sich, aber nur schwierig und offenbar unter partiellem Zerfall in Base und Säure, in sehr viel heissem Wasser, etwas besser bei Salzsäurezusatz; aus der Lösung scheidet sich die Base durch Ammoniak als farbloses (bei längerem Stehen erstarrendes?) Oel ab und kann mit Aether ausgeschüttelt werden. (Nebenher scheint beim Aethyliren sich eine geringe Menge von Schwefeläthyl zu bilden, die indessen die weitere Verarbeitung nicht erschwert.) Auch das salzsäure Salz wird durch Wasserzusatz zersetzt. Dieser Imidothioäther ist mithin nur noch eine schwache Base; immerhin bläut die verdünnte alkoholische Lösung rothes Lackmuspapier. Wird er in überschüssiger Salzsäure gelöst und dazu Platinchlorid gesetzt, so fällt das weisslich hellgelbe, fast fleischfarbene Platinsalz, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich ist. Bei 65—110<sup>o</sup> getrocknet, enthält es 19.27 und 19.38 pCt. Platin; die Rechnung verlangt 19.91 pCt. Platin. Es schmilzt bei etwa 110<sup>o</sup> zu einer rothbraunen, klaren Flüssigkeit.

Wir haben die freie Base nicht weiter untersucht; sie besitzt einen eigenthümlichen (pfefferähnlichen) Geruch und scheint unzersetzt zu destilliren<sup>2)</sup>.

1) Diese Berichte XIV, 1774.

2) Bei den Imidocarbinthioäthern scheinen die basischen Eigenschaften um so mehr zurückzutreten, je mehr Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale ersetzt werden. Bezüglich des Destillirens vgl. die spätere Anm.



Dieser erste Repräsentant eines Thiurethans normaler Constitution, dessen  $\text{NH}_2$  und  $\text{SH}$ -Wasserstoffatome durch drei einwerthige Radikale substituirt sind, entsteht mit Leichtigkeit aus dem obigen Imidocarbaminthioäther nach derjenigen Reaction, welche sich bei den Amidinen einbasischer Säuren wiederholt bewährt hat, nämlich durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bei  $130\text{--}150^\circ$ . Diese Reaction ist, wie der Eine von uns früher ausgeführt hat,<sup>1)</sup> besonders geeignet zum Austausch der Gruppe  $(\text{NH})^{\text{II}}$  oder  $(\text{NR})^{\text{II}}$  gegen  $\text{S}^{\text{II}}$ , welcher dabei mit seinen beiden Valenzen an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Kohlensäure tritt.

Um das genannte Dithurethan darzustellen, ist es nicht erforderlich, von der ganz reinen äthylirten Base auszugehen. Es genügt, das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ -Additionsprodukt des obigen Phenylimidophenylcarbaminthiäthyls in Alkohol zu lösen, die berechnete Menge  $\text{NaOH}$ , und dann Wasser, zuzusetzen, mit Schwefelkohlenstoff die sich als fast farbloses Oel ausscheidende Base aufzunehmen (eventuell einen zu grossen Ueberschuss des Schwefelkohlenstoffs abzudestilliren) und einige Stunden auf  $150\text{--}160^\circ$  zu erhitzen. Ein Theil der Base bleibt bei dieser Temperatur noch unverändert (vielleicht tritt ein Gleichgewichtszustand ein?), während andererseits schon beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbad Einwirkung stattfindet. Der ölige Röhreninhalt wird dann mit Wasserdämpfen destillirt, bis die übergelassenen Tropfen zu erstarren beginnen — dann ist das meiste Phenylsenföl entfernt — und die im Kolben zurückbleibende erstarrte Masse ein- bis zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sofort die neue Verbindung in centimeterlangen, schneeweissen Prismen anscheinend mono- und asymmetrischen Systems anschießt. Die bis jetzt ausgeführten Analysen ergaben die erwartete Formel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS}_2$ :

Gefunden 28.36 und 28.81 pCt. Schwefel<sup>2)</sup>; berechnet 28.57 pCt. Schwefel.

Das Aethylphenyldithiurethan ist in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol relativ wenig löslich, in Wasser so gut wie unlöslich; es lässt sich daher aus Alkohol am leichtesten krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei  $68.4\text{--}68.5^\circ$ <sup>3)</sup> uncorr., und destillirt über  $300^\circ$  (etwa  $305\text{--}315^\circ$ )<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. die eingangs citirten Arbeiten von A. Bernthsen.

<sup>2)</sup> Nach Carius bei  $260\text{--}310^\circ$ . Der Röhreninhalt wurde noch mit  $\text{KOH}$  und etwas  $\text{KNO}_3$  oxydirt, da eine Temperatur von  $250^\circ$  sich als zur Zersetzung ungenügend erwies.

<sup>3)</sup> Die geschmolzene Substanz zeigte zuweilen vorübergehend grünliche Färbung.

<sup>4)</sup> Der Versuch wurde mit 1 g Substanz ausgeführt.

ohne Verkohlung und zum grössten Theil unzersetzt<sup>1)</sup>, während ein kleinerer Theil leichter flüchtige, übelriechende Schwefelverbindungen liefert (wohl  $(C_2H_5)_2S$ ; mit  $HgCl_2$  in alkoholischer Lösung entsteht ein Niederschlag<sup>2)</sup>).

Ueberhaupt ist die Verbindung sehr beständig:  $HgO$  ist auf die kochende alkoholische Lösung (zunächst) ohne Wirkung, ebenso Jod, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Bleilösung; setzt man ausser letzterer etwas Natriumamalgam zu, so scheidet sich  $PbS$  aus. Die ätherische Lösung wird von Salzsäuregas nicht gefällt; concentrirte kochende Salzsäure ist ohne Einwirkung, in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder in kleinen Krystallen aus; beim Erhitzen mit Schwefelsäure indess entwickelt sich Schwefligsäure unter Bräunung der Masse, welche dann mit Wasser verdünnt, klar bleibt. Concentrirte  $NO_3H$  wirkt heftig ein; bei vorsichtiger Behandlung entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt. Wird die Substanz mit Kalium erhitzt, so tritt starke Markaptanentwicklung und Bildung von  $K_2S$  ein; kochendes Anilin wirkt nicht (sofort) ein. Alkoholisches Ammoniak (10 pCt.) ist noch bei  $250^\circ$  ohne Einwirkung auf das Dithiurethan; alkoholisches Kali wirkt bei kurzem Kochen nicht ein. Brom zu der verdünnten alkoholischen Lösung gesetzt, erzeugt eine in prachtvollen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die oben gegebene Constitutionsformel der Verbindung geht ausser aus ihrer Bildungsweise aus ihrem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure hervor: bei  $250^\circ$  wird sie völlig gespalten, indem Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylmerkaptan und Aethylanilin entstehen; letzteres wurde durch Ueberführung in die Nitroso- und die Acetylverbindung nachgewiesen. Schwächer verseifende oder entschwefelnde Mittel werden vielleicht zunächst zu einem Aethylphenylmonothiurethan führen.

<sup>1)</sup> Schmelzpunkt des übergegangenen erstarrten Produkts nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol  $68.4-68.7^\circ$ .

<sup>2)</sup> Ob die Thiamide, Imidothioäther (Isothiamide) und Amidine einbasischer Säuren und der Kohlensäure (also die Thioharnstoffe, Imidocarbaminthiosäuren, Thio-(Dithio-) carbaminsäuren und Imidocarbon (mono- oder di-) thiosäuren unzersetzt destillirt werden können, hängt offenbar wesentlich damit zusammen, ob in den  $(NH_2)$   $(NH)$  und  $(SH)$ -resten noch unersetzte Wasserstoffatome oder nicht vorhanden sind. Im ersteren Falle tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak oder primären oder sekundären Aminbasen, von Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen ein; sind alle Wasserstoffatome ersetzt, so würden tertiäre Amine oder Dialkylsulfide austreten müssen, was nicht beobachtet wird, da die Substanzen dann im Wesentlichen unverändert übergehen. Alle bekannten Beobachtungen stehen mit dieser Regel im Einklang.

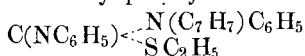
Da die Verbindung ein doppelt gebundenes Schwefelatom enthält, so wird sie nach unserer Ansicht mit Jodalkylen sich vereinigen, mit Jodaethyl z. B. zu der Substanz



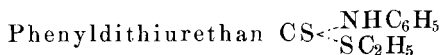
aus welcher Alkali dann keinen Amidocarbaminthioäther mehr abscheiden kann. Bei 150° und auch 170—190° ist Jodäthyl noch fast ohne Wirkung; dagegen liefert Jodmethyl in der That bei 130—150° ein Additionsprodukt, welches feine, feder- oder farnkrautartig geordnete Nadelchen bildet. Wir sind mit seiner Untersuchung beschäftigt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur aus dem äthylirten Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl das Aethylphenyldithiurethan erzeugen wird; indess wird voraussichtlich Schwefelwasserstoff sich an den Imidothioäther zunächst addiren, und es wird das intermediäre Produkt dann, ähnlich wie dies der Eine von uns bei den Amidinen nachgewiesen hat, in zweierlei Weise zerfallen, wobei entstehen werden: a) das Aethylphenyldithiurethan und Anilin; b) Phenyldithiurethan und Aethylamin.

Die Ausbeute an Aethylphenyldithiurethan ist zwar nicht gering, lässt indess, weil ein Theil der angewandten Base unangegriffen bleibt<sup>1)</sup>, zu wünschen übrig.

#### Phenylimidobenzylphenylcarbaminthiäthyl



wird durch 5stündiges Einwirken von Benzylchlorid auf die Base  $C(NC_6H_5) \begin{array}{l} \text{NH}C_6H_5 \\ \text{S}C_2H_5 \end{array}$  bei 150° als Salzsäuresalz erhalten. Ein Theil der letzteren scheint bei der Reaktion Merkaptan abzuspalten, so dass ein schwefelhaltiger Körper, wohl Benzyläthylsulfid, als Nebenprodukt auftritt, das durch Aether leicht entfernt wird. Die bei gew. Temperatur feste Base ist noch nicht weiter untersucht; ihr salzsaures Salz ist ziemlich schwer in Wasser löslich, die Base wird beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder theilweise ausgeschieden.



entsteht offenbar analog dem oben beschriebenen völlig substituirten Thiurethan aus der Base  $C(NC_6H_5) \begin{array}{l} \text{NH}C_6H_5 \\ \text{S}C_2H_5 \end{array}$  und Schwefelkohlenstoff bei 160—200°<sup>2)</sup>. Wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen destillirt, so geht neben Phenylsenföl und Strömen von Merkaptan

<sup>1)</sup> Letztere kann man übrigens wiedergewinnen und aufs Neue mit Schwefelkohlenstoff behandeln.

<sup>2)</sup> Bei 130° ist die Einwirkung sehr unvollständig.



anscheinend auch etwas der gewünschten Verbindung über, bevor das Phenylsenföl gänzlich übergetrieben ist; der Kolbenrückstand erstarrt partiell. Die Ausbeute ist relativ gering, die Senfölmenge sehr gross, so dass wohl ein Theil der Base sich durch die Hitze, bevor Schwefelkohlenstoff zur Einwirkung gelangte, zersetzt hat in  $C_2H_5HS$  und  $C(NC_6H_5)_2$ , welches letztere sich bekanntlich mit Schwefelkohlenstoff gleich zu  $2CSNC_6H_5$  umsetzt.

Das entstandene Dithiurethan ist noch nicht weiter untersucht, übrigens schon früher von Hofmann dargestellt worden.

Wir beabsichtigen zur Zeit nicht, die nicht vollständig alkylirten Dithiurethane ausführlicher zu studiren.

Die Resultate Will's stehen mit den unsrigen, wie man sieht, in erwünschtem Einklang. Die Schwefelkohlenstoffmethode hat ihn zur Darstellung des Phenylthiocarbaminthiomethyls (und vielleicht Aethyls) geführt. Die Einwirkung des Aethylenbromids verläuft in zwei Phasen, die sich bei Verwendung von Jodäthyl getrennt beobachten lassen; das erste Alkoholradikal tritt an den Schwefel und erzeugt den Imidothioäther, das zweite substituirt das letzte Wasserstoffatom der Amidgruppe. Die Will'sche Aethylenbase, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, giebt eine, wie obiges Aethylphenylthiurethan völlig alkylirte Dithiocarbaminsäure normaler Constitution, welche die  $(C::S)$ -Gruppe enthält; und aus ihrem Verhalten gegen Jodäthyl ergibt sich das sehr interessante, auch von Will gefolgerte, Resultat, dass in der That eine offenbar die  $C::S^II$ -Gruppe enthaltende Verbindung analoges Verhalten zeigt wie die seither darauf hin untersuchten Thioharnstoffe, woraus man schliessen darf, dass auch in letzteren diese  $(C::S)$ -Gruppe enthalten ist.

Wie der oben charakterisirte erste Theil unserer Arbeit bezüglich der Constitution der Dithiocarbaminsäuren, so soll der zweite Theil bezüglich jener der Thioharnstoffe für unsre oben ausgesprochenen Ansichten auf ganz analogem Wege die experimentelle Bestätigung bringen.

Wir hoffen, das mehrfach angestrebte Ziel, einen völlig alkylirten normalen Thioharnstoff darzustellen, zu erreichen, indem wir das symmetrische Tetraphenylguanidin mit Schwefelkohlenstoff umsetzen. Das Studium der Eigenschaften des so zu erwartenden Tetraphenylthioharnstoffs wird für die Frage nach der Constitution der Thioharnstoffe von demselben Werth sein wie das des Aethylphenylthiurethans für die der geschwefelten Carbaminsäuren.

In dritter Linie sollen Versuche angestellt werden, ob Vertreter der zur Zeit noch nicht bekannten Imidocarbonsäuren und Imidocarbaminsäuren nach früher von dem Einen von uns schon angegebenen Prinzipien darstellbar sind, und ob auch an Senföle Halogenalkyle sich addiren lassen.

Heidelberg, den 4. März 1882.

**110. J. Dogiel. Bemerkung zu der Notiz von C. Binz und H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen.**

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich bald eingehender die Theorie von C. Binz und H. Schulz zu besprechen beabsichtige, so mache ich vorläufig nur einige Bemerkungen auf die Entgegnung<sup>1)</sup>, welche diese Autoren meiner Abhandlung: »Beiträge zur Lehre von der Arsenikwirkung auf den thierischen Organismus« (Pflügers Arch. f. ges. Phys. XXIV) angeeignet liessen.

1. In meiner eben citirten Arbeit findet sich folgender Versuch: «Versuch A. Aus der Carotis eines kleinen jungen Hundes wurde eine Portion Blut entnommen. Hierauf führte man dem Hunde 40 ccm einer durch einstündiges Kochen erhaltenen, wässrigen Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid in den Magen und unterband den Oesophagus. Nach einiger Zeit traten alle Vergiftungssymptome, Brechanfälle u. s. w. auf. Anderthalb Stunden nach der Einführung des Arseniksäure-Anhydrids in den Magen des Thieres wurde wieder eine Portion Blut der Carotis entnommen, um es auf den Arsengehalt zu prüfen. Die durch den Dialysator aus beiden Portionen Blutes erhaltenen Flüssigkeiten wurden der Probe unterworfen. Der Marsh'sche Apparat wies in der zweiten Portion Flüssigkeit Arsen nach. Ferner gaben Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff derselben Flüssigkeit eine gelbe,  $\text{CuSO}_4 + \text{KHO}$  eine grüne Farbe und endlich erzeugte Silbernitrat mit einigen Tropfen Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Ammoniaks wieder auflöste. Hiergegen traten in der zweiten Portion Flüssigkeit, welche aus dem vor der Vergiftung des Thieres der Carotis entnommenen Blute gewonnen war, durch Zusatz von Schwefelwasserstoff mit Chlorwasserstoff keine Veränderungen ein; Silbernitrat erzeugte einen weissen Niederschlag, der sich durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak nicht gelb färbte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2400.