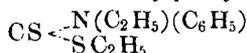


306. August Bernthsen und Georg Friese: Ueber Tetraphenylthioharnstoff.

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

(Eingegangen am 27. Juni.)

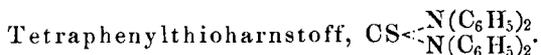
Von der Anschauung ausgehend, dass man sich über die Constitution der Thioharnstoffe und Dithio(Thio-)carbaminsäuren erst dann ein sicheres Urtheil bilden könne, wenn man Substanzen auffinde, welche sich von ersteren durch Ersetzung aller Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale<sup>1)</sup> ableiten (deren Constitution daher aus ihren Spaltungsprodukten mit Sicherheit erschlossen werden kann), und wenn diese Verbindungen mit den vielen bekannten nicht völlig oder gar nicht alkylirten Thioharnstoffen und Dithio(Thio-)carbaminsäuren in Bildung und Verhalten völlige Analogie zeigen, haben wir uns bemüht, derartige ganz substituirte Verbindungen zu gewinnen, und haben vor einigen Monaten<sup>2)</sup> zunächst das Aethylphenyldithiurethan



als erstes, durch einwerthige Radicale völlig substituirtes, normales Dithiurethan beschreiben, und seine Constitution durch Bildungsweise und Verhalten sicherstellen können. Ueber ein anderes, derartiges Dithiurethan,  $\text{CS} \begin{array}{l} \leftarrow \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \leftarrow \text{S} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \end{array}$ , das Phenylthiocarbaminäthylen, hat un-

mittelbar vor uns W. Will<sup>3)</sup> berichtet.

Wir erlauben uns, nunmehr über den zweiten Theil unserer Arbeit, welcher die Herstellung eines tetrasubstituirtes Thioharnstoffs zum Ziele hatte, zu berichten.



Die Versuche verschiedener Chemiker, einen völlig substituirtes Thioharnstoff darzustellen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Noch neuerdings hat W. Will<sup>4)</sup> gefunden, dass ein solcher sich nicht aus Schwefelkohlenstoff und Aethylanilin darstellen lässt. Der scheinbar aussichtsvollste Weg, die Wasserstoffatome von nicht völlig alkylirten Thioharnstoffen durch Behandeln derselben mit den Halogenverbindungen der Alkoholradicale gegen letztere zu ersetzen, kann nicht zum

1) Auch die Radicale  $\text{C}_6\text{H}_5$  u. s. w. seien der Kürze wegen im Folgenden als Alkoholradicale bezeichnet.

2) Diese Berichte XV, 563.

3) Diese Berichte XV, 338.

4) Diese Berichte XIV, 1489.

Ziel führen, da man auf diesem Wege zu mit den normalen Thioharnstoffen isomeren Substanzen, den Imidocarbaminthioäthern, gelangt (Bernthsen und Klinger<sup>1</sup>), Will<sup>2</sup>), Rathke<sup>3</sup>). Der sog. Tetraäthylthioharnstoff Grodzki's<sup>4</sup>) ist nicht als solcher, sondern als Aethylimidodiäthylcarbaminthiäthyl aufzufassen, was sich — wie schon bemerkt<sup>5</sup>) — aus der Untersuchung seiner Spaltungsprodukte ergeben wird.

Wir haben nun das gewünschte Ziel erreicht, indem wir, unserer Ankündigung<sup>6</sup>) gemäss, Schwefelkohlenstoff auf das symmetrische Tetraphenylguanidin haben einwirken lassen.

Tetraphenylguanidin,  $C(NH) \left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{array} \right\rangle$ , welches nach Weith aus Chlorcyan und Diphenylamin dargestellt war, wurde in Quantitäten von je 7 g mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelkohlenstoff je 1 Tag auf 130°, dann 200°, schliesslich — da noch keine Einwirkung erfolgt war — auf 260—270° zwei Tage lang erhitzt. Der dunkelbraune, von Krystallen durchzogene Inhalt der (sich ohne Druck öffnenden) Röhren wird mittelst Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöst, das Lösungsmittel verdampft, der zähe Rückstand dann wiederholt mit heissem Alkohol durchgearbeitet. Dabei scheidet sich der Thioharnstoff als feste, braune Masse ab. Die alkoholische Lösung enthält fast keine unveränderte Base mehr, dagegen reichliche Mengen Diphenylamin und etwas braunes, schwefelhaltiges Oel oder Harz, welches wir nicht haben isoliren können.

Der Tetraphenylthioharnstoff wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel Alkohol, besser noch durch Lösen in sehr wenig Benzol, Abpressen des bei dessen Verdunsten resultirenden Krystallkuchens und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er bildet dann prachtvolle, centimeterlange, glasglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln von schwach gelber Farbe, welche sich nicht in Wasser, sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Aether und in viel heissem Alkohol, sehr wenig dagegen in kaltem Alkohol lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 194.5°—195.5°. Verbrennung und Schwefelbestimmung bestätigten die erwartete Formel  $C_{25}H_{20}N_2S$  (gefunden 8.47<sup>7</sup>), berechnet 8.42 pCt. Schwefel; gefunden Kohlenstoff 78.91, Wasserstoff 5.49 pCt.; berechnet Kohlenstoff 78.95, Wasserstoff 5.26 pCt)

1) Diese Berichte XII, 576; X, 492.

2) Diese Berichte XIV, 1485.

3) Diese Berichte XIV, 1774.

4) Diese Berichte XIV, 2754.

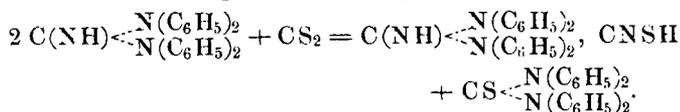
5) Diese Berichte XV, 565, Anm. 2.

6) Diese Berichte XV, 571.

7) Nach Carius wurde bei 260° oxydirt, der Röhreninhalt dann, noch mit Kali versetzt, verdampft und mit  $KNO_3$  geschmolzen.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

† Es liegt also der gesuchte Tetraphenylthioharnstoff vor, welcher offenbar zunächst nach folgender Gleichung entstanden ist:



Da unter den Reaktionsprodukten keine Thiocyanwasserstoffsäure vorhanden ist, so ist das primär gebildete Guanidinsalz derselben bei der erforderlichen hohen Temperatur offenbar weiter zerfallen unter Bildung von viel Diphenylamin und von anderen Produkten. (Als Nebenprodukt wurde in höchst geringer Menge eine in gelben Nadeln krystallisirte, in Alkohol und Benzol unlösliche Substanz beobachtet.)

Die Ausbeute an reinem Thioharnstoff erreicht kaum 60 Procent der nach obiger Gleichung zu erwartenden Menge; ein Theil desselben lässt sich vom Diphenylamin, in dessen Lösungen er löslich zu sein scheint, nur schwer durch Krystallisation trennen.

Der erhaltene Körper zeigt folgende Reaktionen: In verdünnter und concentrirter Kalilauge ist er auch in der Wärme unlöslich und wird selbst durch kurzes Schmelzen mit Kali wenig verändert. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst er sich unzersetzt mit gelblicher Farbe und wird durch Wasser wieder ausgeschieden; bei stärkerem Erhitzen tritt unter Schwefligsäureentwicklung Zersetzung und die den Diphenylaminderivaten eigenthümliche schmutzige Blaufärbung ein. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung intensiv gelb gefärbter Nitroprodukte. Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Substanz mit alkalischer Bleilösung tritt keine Schwefelbleibildung ein, wohl aber dann nach Zusatz von Natriumamalgam.

Wie das Aethylphenyldithiurethan<sup>1)</sup> wird auch der Tetraphenylthioharnstoff bei mehrstündigem Kochen mit Quecksilberoxyd nicht verändert.

Es stimmt das zu der Darlegung Weith's, dass die Entschwefelung der Thioharnstoffe durch Quecksilberoxyd auf einer Entziehung von Schwefelwasserstoff beruht. Sie kann also nicht eintreten, wenn zur Abspaltung des letzteren keine Amidwasserstoffatome mehr disponibel sind. Wohl aus demselben Grunde wirkt Jod ebenso wenig

<sup>1)</sup> Eine nachträglich ausgeführte Analyse desselben möge hier mitgetheilt werden:

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 58.66     | 58.47 pCt. |
| H | 6.66      | 6.86 »     |

Bei sehr langem Kochen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung scheint übrigens eine ganz geringe Einwirkung stattzufinden, wobei sich kein HgS, aber Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bildet.

wie beim genannten Dithiurethan<sup>1)</sup> ein. Das leicht substituierende Brom hingegen erzeugt krystallisirende Einwirkungsprodukte. Beim Erhitzen mit Anilin auf des letzteren Siedepunkt lässt sich keine Schwefelwasserstoffentwicklung beobachten, welche eintreten müsste, wenn ein Pentaphenylguanidin sich bilden würde. Bei Zusatz von Quecksilberoxyd zum Gemisch und Erhitzen wird letzteres sehr schnell zu metallischem Quecksilber reducirt.

Beim Erhitzen des Thioharnstoffs für sich zum Sieden tritt abweichend vom Aethylphenyldithiurethan (wenigstens partielle) Zersetzung — wohl in Folge der allzu hohen Temperatur — ein, bei welcher sich Diphenylamin bildet und Geruch nach Phenylsulfid auftritt.

Die Constitution des beschriebenen Körpers geht ausser aus seiner Darstellungweise und seinem Verhalten auch aus seinen Zersetzungsprodukten hervor. Man braucht ihn im Reagensglas nur wenige Minuten mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwa dem halben Volum Wasser verdünnt ist, bis zum Kochen zu erhitzen, nach dem Erkalten mit Wasser zu verdünnen und mit Aether auszuschütteln, um beim Verdunsten desselben fast reines Diphenylamin zu erhalten. Läge ein dem normalen Tetraphenylthioharnstoff isomeres Phenylimido-diphenylcarbaminthiophenyl,  $C(NC_6H_5) \leftarrow \begin{matrix} N(C_6H_5)_2 \\ S C_6H_5 \end{matrix}$  vor, so müssten als Spaltungsprodukte noch Phenylmercaptan und Anilin — beide leicht erkennbar — gebildet worden sein.

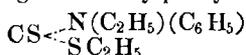
Bei mässiger Verseifung oder Oxydation wird voraussichtlich Tetraphenylharnstoff sich bilden, doch müssen die geeigneten Bedingungen noch ermittelt werden. 20procentige Schwefelsäure lässt bei 190° noch den grösseren Theil des Thioharnstoffs unzersetzt, verseift aber den anderen Theil weiter unter Bildung von Diphenylamin.

Die Einwirkung des Jodäthyls u. s. w. auf den Tetraphenylthioharnstoff haben wir — abgesehen von dem Grund, dass grössere Mengen desselben nur umständlich zu beschaffen sind — noch nicht untersucht, da wir durch Behandeln des kürzlich beschriebenen Aethylphenyldithiurethans mit Jodmethyl oder Jodäthyl zu eigenthümlichen Resultaten gelangt sind, die wir zunächst klar legen müssen. Während nach Will das Jodmethyladditionsprodukt des Phenylthiocarbaminäthylens sehr leicht sein Jod und die Hälfte des Schwefels (als Mercaptan) verliert und das Monothiocarbaminäthyl bildet, giebt das entsprechende Reaktionsprodukt des Aethylphenyldithiurethans, von dem wir schon berichteten, schon an Wasser, in welchem es un-

<sup>1)</sup> Nach siebenstündigem Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit Jod ist noch fast keine Einwirkung erfolgt; es lassen sich minimale Mengen weisser Nadeln und eines eigenthümlich riechenden Oels beobachten.

löslich, Jodwasserstoff (und Jod) ab, aber es wird nicht die Hälfte des Schwefels eliminirt. Der ätherische Auszug enthält eine zunächst flüssige, bald erstarrende Substanz, welche jodfrei ist und (nach Absaugen durchtränkenden Oels) aus verdünntem Alkohol in schön weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 46—47° krystallisirt. Sie scheidet sich leicht ölförmig aus und ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Sie scheint unzersetzt flüchtig zu sein. Dass das Jodmethyl zu ihrer Bildung mitwirkt, kann man daraus schliessen, dass Jodäthyl (bei 200°) eine sehr ähnliche, aber von ihr verschiedene Verbindung liefert, die bei 67½ bis 68¾° schmilzt, aber trotz gleichen Schmelzpunkts nicht mit dem ursprünglich angewandten Dithiurethan verwechselt werden kann. Die Schwefel- und Stickstoffbestimmungen ergaben fast genau soviel Schwefel und Stickstoff wie letzteres enthält, so dass zuerst an das Vorliegen eines Isomeren des Dithiurethans gedacht wurde; damit stimmt auch das Auftreten von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und eines Mercaptans bei der Zerlegung durch Salzsäure bei 180°. Die drei bis jetzt ausgeführten Verbrennungen bestätigen diese Annahme indessen nicht genügend, so dass die definitive Erkenntniss der Verbindungen weiteren Versuchen überlassen bleiben muss.

Durch die Darstellung des Aethylphenyldithiurethans



und des Tetraphenylthioharnstoffs  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$  ist das erwünschte Ziel erreicht: man kennt nunmehr Dithiurethane und Thioharnstoffe, welche sich zweifellos von der normalen Dithiocarbaminsäure  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{array}$  und dem normalen Thioharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  ableiten.

Da nun der gewöhnliche Thioharnstoff wie seine alkylirten Derivate aus den entsprechenden Guanidinen genau durch diejenige Reaktion (durch Schwefelkohlenstoff) entstehen, wie der Tetraphenylthioharnstoff aus dem Tetraphenylguanidin, so ist jetzt für sie der Analogiebeweis geführt, dass auch ihnen die normale Constitution  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NHR}' \\ \text{NR}''\text{R}''' \end{array}$  (R = H oder einwerthigen Radikalen) zukommt. Die seither bekannten Dithiocarbaminsäureäther sind meist durch Addition von Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen an Senföle oder Rhodanäther dargestellt worden, ihre Constitution war daher nicht sicher festgestellt. Aehnliches galt für die aus Alkoholen und Senfölen entstehenden Monothiocarbaminsäureäther. So konnte C. Liebermann zur Ansicht hinneigen, dass die letzteren (sogenannten Sulfurethane, nach meiner Nomenclatur Xanthogenamide) nicht die (C = S)gruppe, sondern einen (SH)rest enthalten.

Da G. Friese und ich einerseits, Will andererseits, jetzt gezeigt haben, dass die Dithiurethane auch nach der Schwefelkohlenstoffreaktion entstehen, und zwar sowohl die völlig als die nicht ganz durch Alkoholradikale substituirten, so ist jetzt auch für die Dithiurethane ihre Ableitung von dem (normalen) Typus  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$  erwiesen. Mit Recht betont Will, dass es für diese Constitution kaum einen besseren Beweis geben könne, als ihre Herstellung mittelst der Schwefelkohlenstoffreaktion.

Für die erwähnten Monothiocarbaminsäureäther ist Entsprechendes wegen ihrer Analogie mit den Dithioverbindungen nunmehr auch anzunehmen.

Für die Ansicht, welche ich früher ausgesprochen habe, dass es, wie bei den Thiamiden einbasischer Säuren, so auch bei den Thiamiden der Kohlensäure je zwei Klassen isomerer Verbindungen gebe, nämlich:

1. die Thioharnstoffe  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  und die Imidocarbaminthiosäuren  $\text{C}(\text{NH}) \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ ,

2. die Dithiocarbaminsäuren  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$  und die Imidocarbondithiosäuren  $\text{C}(\text{NH}) \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ ,

3. die Thiocarbaminsäuren  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  und die Imidocarbonmonothiosäuren  $\text{C}(\text{NH}) \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ,

ist jetzt der experimentelle Beweis bezüglich 1. geführt; für 2. und 3. vorbereitet. Von obigen sechs Klassen von Verbindungen sind nur noch die Imidocarbondithiosäuren unbekannt, aber voraussichtlich durch Behandeln der nicht völlig substituirten Dithiurethane — die jetzt nach uns und Will leicht zugänglich geworden sind — mit Halogenalkylen zu gewinnen, so dass man dann über ihre Isomerie mit den normalen Dithiocarbaminsäuren wird entscheiden können. Ad. 3. lässt sich im Moment der analoge Beweis noch nicht erbringen, da noch keine Derivate der Imidocarbaminsäuren  $\text{C}(\text{NH}) \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , welche man durch Schwefelkohlenstoff in solche der Thiocarbaminsäure überzuführen versuchen könnte, bekannt sind.

Beiläufig bemerkt dürfte die Ansicht von Griess, dass der Harnstoff die Constitution  $\text{C}(\text{NH}) \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , nicht  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  besitze, durch obige Untersuchungen an Wahrscheinlichkeit verlieren.

Zum Schlusse seien mir einige persönliche Bemerkungen gestattet:

Ich habe in einer Vorbemerkung zu Friese's und meiner vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> geäußert, Hr. Will's Untersuchungen seien mir »recht willkommen, weil sie völlig auf den von H. Klinger und mir, sowie von mir (ferner von Wallach und Liebermann) geschaffenen Grundlagen weiterbauen und nach von mir schon angewandten Methoden Resultate ergeben haben . . .«

An diesen Worten nimmt Herr Will Anstoss. Ich hätte, sie näher ausführend, daran erinnern können, dass H. Klinger und ich<sup>2)</sup> durch gemeinsame Untersuchung 1879 die ersten Imidocarbaminthioäther aufgefunden und einen derselben,  $C(NH_2)SC_7H_7$  rein dargestellt haben. Auf demselben Wege, durch Behandeln von Thioharnstoffen mit Jodäthyl u. s. w., hat Hr. Will weitere Imidocarbaminthioäther 1881 dargestellt<sup>3)</sup>. Ich habe ferner 1878 gezeigt<sup>4)</sup>, dass die Methode, Amidine durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Thiamide überzuführen, eine allgemeine, nicht auf die entsprechenden Kohlensäurederivate (Guanidine, welche schon durch Hofmann<sup>5)</sup> in Thioharnstoffe übergeführt worden waren) beschränkte ist, und habe zuerst diese Reaktion benutzt zur Herstellung von (vorher unbekannt) Substanzen, welche, wie das Benzodiphenylthiamid,  $C_6H_5-CS.N(C_6H_5)_2$  zweifellos die Gruppe (CS)", also doppelt an Kohlenstoff gebundenen Schwefel enthalten. Erst dadurch war mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Reaktion in einem Austausch der Imidgruppe gegen ein Schwefelatom besteht.

Ich kann also nicht einsehen, warum Hr. Will an den Worten Anstoss nimmt, dass seine Arbeiten auf den von Klinger und mir, sowie von mir geschaffenen Grundlagen weiterbauen.

Wenn Hr. Will bezüglich der Schwefelkohlenstoffreaktion darauf hinweist, dass sie schon vor mir aufgefunden worden sei — wie ich selbst angegeben — so wird ihm obige Darlegung zeigen, warum ich sie eine »schon von mir angewandte Methode« nennen darf. Wenn er gegen letzteren Ausdruck opponirte und es für so wichtig hielt, dass die Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffs auf Guanidine schon früher durch Andere aufgefunden worden sei, so hätte er das ja bei seinem Bericht über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf seine Imidthioäther erwähnen können, statt nur meine Untersuchungen zu citiren.

1) Diese Berichte XV, 563.

2) Diese Berichte XII, 576; X, 492.

3) Diese Berichte XIV, 1485.

4) Ann. Chem. Pharm. 192, 1.

5) Diese Berichte II, 460.

Weshalb endlich Hr. Will darlegt, abgesehen von Klinger's und meiner Publication von 1877, sei seine erste Abhandlung schon veröffentlicht, die zweite vollendet gewesen, ehe meine theoretische (Nomenclatur-)Abhandlung ihm zu Händen gekommen sei, ist mir auch nicht verständlich. Es kommt doch darauf an, wer die bezüglichen theoretischen Ansichten zuerst ausgesprochen hat. Hr. Will's erste Abhandlung<sup>1)</sup> enthält gar keine Bemerkungen zur Theorie der Thioharnstoffe u. s. w., seine zweite ist erst nach Kenntnissnahme meiner Nomenclaturstudie<sup>2)</sup> abgefasst<sup>3)</sup> und erschienen<sup>4)</sup>, wenn sie auch vorher »vollendet« gewesen sein mag. Es geht das z. B. daraus hervor, dass sie — zu meiner lebhaften Befriedigung — die vorgeschlagene Nomenclatur angewendet enthält.

Darum war ich berechtigt zu sagen, und nicht etwa nur »darzustellen bemüht« — wie Hr. Will sich auszudrücken beliebt —, dass seine Resultate, wie die von Friese und mir mitgetheilten, »meine Ansichten unterstützen«. Ich habe damit Hr. Will nicht zu nahe treten, den Werth seiner sehr interessanten Untersuchungen nicht herabsetzen wollen, sondern nur die Continuität meiner bezüglichen Untersuchungen und den nahen Zusammenhang derjenigen Will's mit ihnen hervorheben wollen. Ich freue mich lebhaft, dass Hr. Will's Ansichten mit den von mir ausgesprochenen übereinstimmen. Wenn er auch sagt, er könne meine (damalige, jetzt verwirklichte) Hoffnung nicht theilen, dass ich die völlige Analogie der tetrasubstituirten Thioharnstoffe mit den nicht ganz alkylirten nachzuweisen im Stande sein werde, so wird er doch jetzt zugeben, dass diese Analogie in der That in hohem Maasse vorhanden ist. Dass darum jede einzelne Eigenschaft, Darstellung und Umsetzung bei ihnen übereinstimmen müsse, ist nicht zu verlangen; vielmehr ist z. B. die Grenze der Uebereinstimmung dadurch gegeben, dass weder bei synthetischen noch bei analytischen Reaktionen leicht ein Loslösen eines einmal an Schwefel oder Stickstoff gebundenen Alkoholradicals von diesen Elementen stattfindet. Z. B. wird man Tetraphenylthioharnstoff voraussichtlich nicht aus Diphenylcyanamid resp. Carbodiphenylimid und Phenylsulfid darstellen können<sup>5)</sup>, während der gewöhnliche Thioharnstoff aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff leicht entsteht.

Heidelberg, den 24. Juni 1882.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1485.

<sup>2)</sup> Ich habe dieselbe als Separatabdruck aus den Verhandlungen des Naturh. Vereins zu Heidelberg auf der Salzburger Naturforscherversammlung im September 1881 vorgelegt; sie erschien am 4. Januar 1882 in den »Annalen«.

<sup>3)</sup> Abgefasst und abgeliefert wurde Will's zweite Arbeit wohl erst im Februar, da sie erst im dritten Heft der Berichte erschienen ist.

<sup>4)</sup> Am 17. Februar c.

<sup>5)</sup> Man vergleiche meine Anmerkung, diese Berichte XV, 569.