

Wir behalten uns vor, auf die Diskussion dieser Formel, welche wegen ihrer eventuellen Anwendbarkeit auf analog gebildete innere Anhydride einiges Interesse verdient, an anderer Stelle zurückzukommen. Nach derselben wäre das Carbostyryl dem Kynurin an die Seite zu stellen, welches nach den Untersuchungen Kretschy's¹⁾ ebenfalls eine Hydroxylgruppe im Pyridinkern des Chinolins enthält und mit dem es in der That so wohl in seinem chemischen wie im physikalischen Verhalten verschiedene Analogien aufweist.

72. W. Will: Ueber die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 10. December 1881 vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich eine Reihe von Körpern beschrieben, welche durch Vereinigung von Alkyljodüren mit Sulfocarbanilid entstehen. Es bilden sich bei dieser Reaktion die jodwasserstoffsauren Salze von Basen, in welchen der Schwefel durch Kochen mit Bleinitrat und Alkali nicht mehr nachweisbar ist. Werden diese Basen mit Kalihydrat erwärmt oder für sich erhitzt, so wird Mercaptan abgespalten. Darnach wurde für dieselben eine ähnliche Constitution angenommen, wie sie von Wallach³⁾ für die aus Natriumaceththianilid und Bromäthyl und von Bernthsen⁴⁾ für die aus Phenylaceththianilid und Jodäthyl entstehenden Körper aufgestellt worden ist. Es sind, um der von Bernthsen⁵⁾ vorgeschlagenen Nomenclatur zu folgen, die Aethyl- und Methyläther der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure.

Kurz darauf hat Rathke⁶⁾ im Wesentlichen dieselbe Methode zur Darstellung dieser Basen mitgetheilt und einige Derivate der Aethylbase näher beschrieben. Meine Angabe über die Spaltung der Methylbase bei der trocknen Destillation in Mercaptan und Carbodiphenylimid konnte derselbe für die Aethylbase nicht bestätigen. Er beobachtete eine andere, leider nicht näher beschriebene Zersetzung. Da es sehr auffallend wäre, wenn sich die Methyl- und die Aethyl-Verbindung dabei verschieden verhielten, so habe ich die trockene Destillation mit der Aethylbase

¹⁾ Monatsch. f. Chem., Februar 1881.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1485.

³⁾ Diese Berichte XI, 1590.

⁴⁾ Annal. 1879, 341.

⁵⁾ Verhandl. d. naturhist. med. Vereins zu Heidelberg Bd. III, Heft I.

⁶⁾ Diese Berichte XIV, 1774.

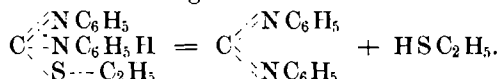
wiederholt. 20 g der Base wurden in einer Retorte, welcher ein U-Rohr mit etwas kaltem Alkohol vorgelegt war, vorsichtig erhitzt, so lange noch eine Gasentwicklung bemerkt wurde.

Die alkoholische, stark nach Mercaptan riechende Flüssigkeit wurde hierauf mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd geschüttelt und das gebildete Aethylmercaptid aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren 9 g Aethylmercaptid vom Schmelzpunkt 82°. (Die Theorie erfordert 12.3 g.)

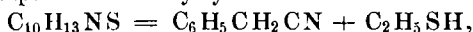
Zum Ueberfluss wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Analyse ergab:

Berechnet für $(C_2H_5S)_2Hg$	Gefunden
19.87	19.75 pCt.

Der Rückstand in der Retorte konnte bis auf einen geringen Rest bei einer Temperatur oberhalb 230° überdestillirt werden. Nach dem Erkalten bildete das Destillat eine glasige Masse, die von einem geringen Gehalt an Schwefelverbindungen nicht befreit werden konnte und nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, ging die ganze Masse unter Wärmeentwicklung in Carbanilid (Schmelzpunkt 238°) über. Hiernach vollzieht sich die Zersetzung auch bei der Aethylverbindung analog, wie bei der Methylverbindung nach der Gleichung:



In gleicher Weise zersetzt sich der Phenylacetimidothioäthyläther¹⁾ in Aethylmercaptan und Benzylecyanid nach der Gleichung:



oder die aus Benzylchlorid und Thioharnstoff gewonnene Base²⁾ schon beim Erwärmen im Wasserbad in Benzylmercaptan und Dicyandiamid

$$2 \cdot C_6H_{10}N_2S = C_2H_5N_4 + 2C_6H_5CH_2SH.$$

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Aether der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure bei höherer Temperatur.

Wird der Methyläther im Einschlussrohr mit dem 5—6fachen Gewicht 20procentiger Schwefelsäure einige Stunden auf 160—180° erhitzt, so ist die Röhre nach dem Erkalten ganz mit einer blättrigen Krystallmasse erfüllt. Dieselbe besteht aus schwefelsaurem Anilin, das beim gelinden Erwärmen mit Wasser gelöst wird. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Schwefelwasserstoff und ein deutlicher Mercaptan-

¹⁾ Bernthsen, Annal. 197, 345.

²⁾ Bernthsen und Klinger, diese Berichte XII, 575.

geruch ist wahrnehmbar. Im Rückstand bleibt eine ölige Substanz, die während des Erhaltens erstarrt, leicht von Alkohol gelöst wird und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Wasserezusatz in farblosen Blättchen gefällt wird. Wie in Alkohol löst sich der Körper leicht in Aether und Benzol, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C_8H_9NSO	Gefunden
C	57.49	57.20 pCt.
H	5.39	6.50 »
O	9.58	— »
N	8.38	— »
S	19.16	19.32 »
	<u>100.00</u>	

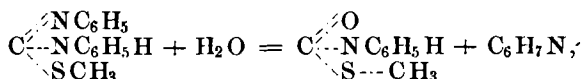
Mit Kaliumhydrat erwärmt, zerfällt der Körper in Anilin, Kohlensäure und Methylmercaptan; mit alkoholischem Ammoniak gekocht geht er unter Abspaltung von Methylmercaptan in Monophenylharnstoff (Schmelzpunkt 146°), mit Anilin gekocht in Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 238°) über. Von concentrirter Säure wird der Körper ohne Zersetzung gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Wie die Methylverbindung, so wird auch die Aethylverbindung durch verdünnte Schwefelsäure bei 160° zersetzt. Neben schwefelsaurem Anilin entsteht ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in farblosen Nadeln gefällt wird, welche bei 73° schmelzen. Der Körper spaltet sich, mit Natronlauge erwärmt, in Aethylmercaptan, Anilin und Kohlensäure, mit Ammoniak und Anilin erhitzt, in Monophenyl resp. Diphenylharnstoff und in Aethylmercaptan.

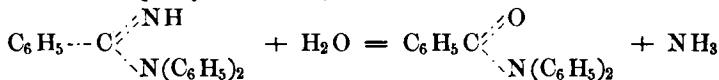
Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_{11}NSO$	Gefunden
C	59.67	60.27 pCt.
H	6.07	6.20 »
S	17.67	17.93 »
N	7.74	— »
O	8.84	— »
	<u>100.00</u>	

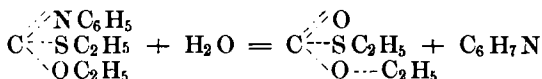
Hiernach sind die Aether der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Anilin übergegangen in die Aether der Phenylcarbaminthiosäure. Die Methylverbindung ist zersetzt worden nach der Gleichung



ganz analog, wie das Benzenylisodiphenylamidin durch Erhitzen mit Salzsäure in Diphenylbenzamid¹⁾ und Ammoniak



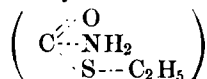
oder der Phenylsulfurethanmethyläther in Anilin und Thiokohlensäureäther²⁾ nach der Gleichung



zersetzt wird.

Aether der Carbaminthiosäure³⁾ und Aethylcarbaminthiosäure⁴⁾ sind schon früher dargestellt worden. In ihren Umsetzungen zeigen sich diese Verbindungen den beschriebenen Aethern der Phenylcarbaminthiosäure ganz analog, ebenso in ihrem Verhalten gegen gewisse Salzlösungen. So geben auch die phenylirten Carbaminthiosäureäther mit Thalliumoxydulösung einen schönen, gelbrothen Niederschlag, der sich aber beim Kochen nicht schwärzt, mit Silbernitrat einen weissen; (der durch den Methyläther erzeugte wird beim Kochen gelb) mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz von Alkali hellgelb wird.

Salomon⁵⁾ hat den Aethyläther der Carbaminthiosäure



aus dem halbgeschwefelten Chlorkohlensäureäther, $\begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \\ \diagup \\ \text{S C}_2\text{H}_5 \end{array}$, durch

Zusatz von Ammoniak erhalten. Ebenso vereinigt sich Anilin mit dieser Verbindung, die man leicht durch mehrtägiges Digeriren von Chlorkohlenoxyd und Mercaptan in gelinder Wärme erhält, unter deutlicher Wärmeentwicklung zu einem Gemenge von salzsaurem Anilin und einem bei 73° schmelzenden Körper, der sich in jeder Beziehung mit dem oben beschriebenen Aethyläther der Phenylcarbaminthiosäure identisch erwies.

¹⁾ Bernthsen, Annal. 192, 14.

²⁾ Liebermann, Annal. 207, 154.

³⁾ Conrad und Salomon, Journ. pr. Chem. [2] 10, 28. — Blankenhorn, Journ. pr. Chem. [2] 16, 374.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte II, 118.

⁵⁾ Salomon, Journ. pr. Chem. [2] 7, pag. 256.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Phenylimido-phenylthiocarbaminsäureäther.

Bernthsen¹⁾ hat gezeigt, dass die Amidine durch Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr unter Abscheidung der Imidgruppe in der Form von Senföl und Bildung von Thiamiden zersetzt werden. In gleicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff auf die aus Sulfo-carbanilid mittelst Jodalkyl entstehenden Basen.

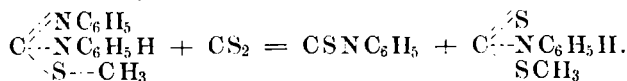
Wird die Methylverbindung mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 160° erhitzt, so findet sich in der Röhre eine ölige, stark nach Senföl riechende Masse, aus welcher man nach mehrfachem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol eine in farblosen Blättchen krystallisirende Substanz erhält, deren Schmelzpunkt bei 87—88° liegt. (Die Trennung vom Senföl gelingt nur schwierig.)

Wird dieselbe mit Alkalien erhitzt, so spaltet sich Methylmercaptan ab, in der Flüssigkeit ist reichlich Anilin nachzuweisen. Mit Anilin gekocht geht sie glatt in Sulfo-carbanilid (Schmelzpunkt 154° über²⁾).

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet für C ₈ H ₉ NS ₂	Gefunden
S	34.97	34.98 pCt.

Hiernach ist neben Phenylsenföl der Methyläther der Phenyl-dithiocarbaminsäure gebildet worden nach der Gleichung



Thalliumoxydul fällt die Lösung des Aethers weiss. Der Niederschlag wird beim Kochen schwarz. Aehnlich verhält sich der Aethyläther der Dithiocarbaminsäure³⁾. In gleicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff auf die Aethylverbindung, doch habe ich den Aethyläther der Dithiocarbaminsäure noch nicht rein erhalten. Derselbe ist übrigens schon früher von Hofmann⁴⁾ durch Digestion von Aethylmercaptan mit Phenylsenföl dargestellt worden (Schmelzpunkt 56°).

¹⁾ Annal. 192, 1.

²⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass in fast allen neueren Lehrbüchern der Schmelzpunkt des Sulfo-carbanilids irrthümlich bei 145° anstatt bei 154° angegeben wird.

³⁾ Konrad und Salomon, Journ. pr. Chem. 10, 36.

⁴⁾ Diese Berichte II, 120.

Phenylimidophenylthiocarbaminäthyleu.

Wie ich in meiner letzten Mittheilung angeführt habe, entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfocarbaniid eine Base, welche viel beständiger ist, als die Verbindungen, welche durch Addition von Jodmethyl oder Jodäthyl gebildet werden. Die Analyse zeigt, dass sich hierbei das Aethylenbromid mit Sulfocarbaniid unter Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff vereinigt und so ein Phenylimidophenylthiocarbaminäthyleu entsteht.

Man erhält das bromwasserstoffsäure Salz desselben durch Erwärmen von 1 Molekül Sulfocarbaniid mit 1 Molekül Aethylenbromid, so lange sich noch reichlich Bromwasserstoff entwickelt. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsgemisch wird mit Wasser ausgekocht, wobei sich der grösste Theil löst, und dann mit Alkali gefällt. Die freie Base wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet mit den meisten Säuren schön krystallisirte Salze. Am leichtesten in Wasser löslich ist das salzsaure Salz, das beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln anschießt; etwas weniger leicht löst sich das Bromid, noch weniger leicht das Jodid.

Auch das schwefelsäure Salz löst sich leicht in Wasser. Aus der stark eingeeugneten sauren Lösung krystallisirt in dicken Prismen ein Salz, dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_{15}H_{14}N_2S), H_2SO_4$	
H_2SO_4	27.84	27.95 pCt.

Salpetersäure bewirkt in den nicht zu verdünnten, wässrigen Lösungen der genannten Salze einen weissen Niederschlag. Das salpetersäure Salz zersetzt sich beim Eindampfen, wie es scheint, unter Bildung von Nitroprodukten. Chromsaurer Kali erzeugt in den wässrigen Lösungen der Base einen braunen, übermangansaures Kali einen violetten, durch eintretende Oxydation sofort wieder verschwindenden Niederschlag¹⁾.

Die Base siedet unter geringer Zersetzung bei einer Temperatur oberhalb 300° C.

¹⁾ Durch vorsichtige Oxydation der Base mit übermangansaurem Kali hoffte ich Diphenylsulfhydantoin zu erhalten. Es scheidet sich jedoch bei dieser Operation eine feste Verbindung ab, die, wie es scheint, keine einheitliche Substanz ist, jedenfalls sich nur schwer reinigen lässt. Bessere Resultate erhält man, wenn man den weiter unten beschriebenen Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure oxydirt. Hierbei entsteht ein bei 170° schmelzender, schön krystallisirender Körper, mit dessen näherer Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird dieselbe nicht verändert.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf den Phenylimidophenylthiocarbaminäthylenäther bei höherer Temperatur.

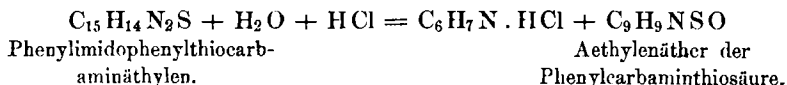
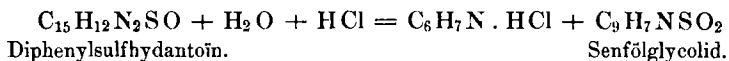
Erhitzt man die Base mit dem 6—8fachen Gewicht verdünnter Salzsäure auf etwa 200°, so scheidet sich ein Oel aus, das beim Erkalten meist erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Schwefelwasserstoff. Dabei tritt ein heftiger, unangenehmer, mercaptanähnlicher Geruch auf. In der wässrigen Lösung lässt sich die Anwesenheit von Anilin darthun. Der in Wasser unlösliche Körper ist am leichtesten zu reinigen, wenn man ihn in wenig Alkohol löst und die warme Lösung durch allmählichen Zusatz von Wasser fällt. Nach kurzer Zeit krystallisiren aus der milchig getrübbten Lösung breite, glänzende, farblose Nadeln aus, welche bei 79° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₉ H ₉ NOS	Gefunden
C	60.33	60.24 pCt.
H	5.03	5.92 »
S	17.88	18.01 »
N	7.82	8.06 »
O	8.94	— »
	100.00	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. In concentrirten Säuren, auch in concentrirter Salpetersäure löst er sich auf und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Ammoniak wird er nicht angegriffen. Bei dem Erhitzen für sich destillirt er unzersetzt. Seine Lösung wird durch Thalliumoxydul nicht gefällt.

Die neue Verbindung ist der Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure und aus der Aethylenbase in gleicher Weise entstanden, wie die oben beschriebenen Methyl- und Aethyl-Aether aus den entsprechenden Basen. Die Bildung desselben ist ganz analog der Bildung des Phenylsenfölglycolids aus Lange's Diphenylsulfhydantoin durch Kochen mit Salzsäure.



Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Aethylen-
base bei 200°.

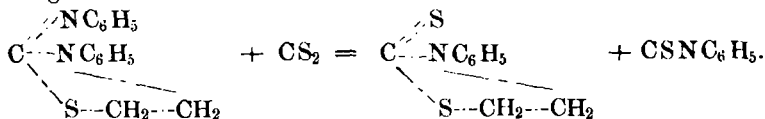
Auch hier wirkt der Schwefelkohlenstoff ebenso, wie dies oben für die Methylverbindung beschrieben worden ist. Gleiche Moleküle werden im zugeschlossenen Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt. Im Rohr ist eine ölige, stark nach Phenylsenföl riechende Flüssigkeit. Die etwa noch unveränderte Base wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus dem Rückstand das Senföl mit Wasserdämpfen verjagt. In dem Kolben bleibt eine körnige, braune Krystallmasse zurück, welche unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Doch ist der Körper nur schwierig von einer kleinen Menge noch anhaftenden Farbstoffs zu befreien.

Im reinem Zustand bildet er spiessige Krystalle, welche bei 134° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol, leichter in heissem Alkohol oder Aether. Die Verbindung kann unter geringer Zersetzung destillirt werden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₉ H ₉ NS ₂	Gefunden
C	55.38	55.70 pCt.
H	4.62	4.98 »
S	32.82	32.79 »
N	7.18	— »
	100.00	

Hiernach ist bei der Reaktion neben Phenylsenföl der Aethylenäther der phenylirten Dithiocarbaminsäure entstanden nach der Gleichung:



Durch Kochen mit Alkali und Bleinitrat wird der Körper nur wenig verändert, erst nach sehr langem Kochen bildet sich etwas Schwefelblei. Fügt man dagegen etwas Natriumamalgam hinzu, so tritt sofort die Zersetzung unter Abscheidung von Bleisulfid ein. Auch Zinn und Salzsäure wirken beim Erwärmen auf den Aether ein unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und einer noch nicht näher untersuchten öligen Base.

Durch Oxydationsmittel wird der Körper leicht angegriffen. Ganz verdünnte Salpetersäure schon wirkt bei mässigem Erwärmen darauf ein. Der Körper schmilzt und nach Beendigung der Reaktion krystallisirt beim Erkalten eine Substanz aus, die bei 79° schmilzt und als der schon oben beschriebene Aethylenäther der Phenylcarbamin-

thiosäure erkannt wurde. Eine Schwefelabscheidung wird dabei nicht bemerkt. Im Filtrat findet sich Schwefelsäure.

Etwas concentrirtere Säure wirkt zugleich nitirend. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wurde ein Mononitroprodukt, Schmelzpunkt 170—171^o, erhalten.

Um aus dem Phenylthiocarbaminsäureäther den Phenylcarbaminthioäther zu erhalten, wendet man daher besser chromsaures Kali und Schwefelsäure als Oxydationsmittel an.

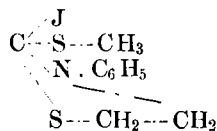
Bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenylthiocarbaminsäureäthers gegen Jodmethyl. Gerade wie sich die Sulfoharnstoffe mit Alkylhalogenen vereinigen, so verbindet sich auch schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen ein Molekül Jodmethyl mit dem Aether und bildet damit eine schön krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung, die bei 149^o schmilzt.

Eine Jodbestimmung ergab:

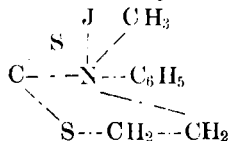
Berechnet	Gefunden
für $C_9H_9NS_2, JCH_3$	
J 37.68	37.5 pCt.

In diesem Falle aber kann sich kein jodwasserstoffsäures Salz mehr gebildet haben. Es kann hier nicht, wie das beim Sulfoharnstoff, wenn man dessen Constitution als $C \begin{matrix} \nearrow N C_6 H_5 \\ \nearrow N C_6 H_5 \\ \searrow SH \end{matrix}$ annimmt, mög-

lich ist, mittelst Jodmethyl durch den Austausch des Wasserstoffatoms gegen Methyl die neue Base gebildet werden. Es muss hier entweder, wie das schon von Wallach¹⁾ für die Addition von Bromäthyl zu Thiacetanilid angenommen wurde, die doppelte Bindung des Schwefels gelöst werden, indem die Verbindung:



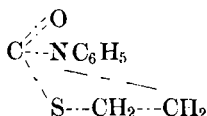
entsteht, oder es könnte, wie dies bei den Ammoniumverbindungen der Fall ist, der Stickstoff unter dem Einfluss des Jodmethyls fünfwerthig geworden und ein Ammoniumjodid:



entstanden sein.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1594.

Die Umsetzungen des Körpers zeigen, dass die erstere Auffassung die richtige ist. Bei allen Zersetzungen tritt Mercaptan auf; die Methylgruppe spaltet sich demnach stets in Verbindung mit dem Schwefel ab. Der Körper geht, wenn er mit Silberoxyd geschüttelt wird, sofort in den oben beschriebenen Phenylcarbaminthioäthylenäther,



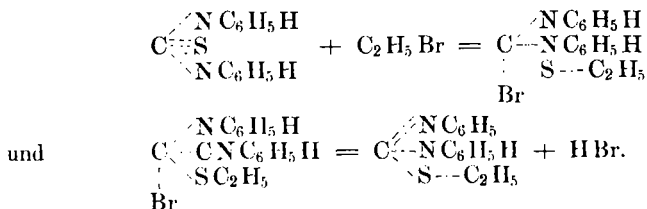
(Schmelz. 79°), über, beim Digeriren mit Kaliumhydroxyd bildet sich unter Mercaptanentwicklung Jodkalium und derselbe Aether. Wird die Substanz mit Anilin zusammengebracht, so entsteht ganz glatt Mercaptan, jodwasserstoffsäures Anilin und die ursprüngliche Base (Schmelzp. 136°), welche aus Sulfo-carbanilid mittels Aethylenbromid gewonnen wurde.

Wird die Jodverbindung anstatt mit Anilin mit anderen Alkylaminen versetzt, so treten die betreffenden Imidreste an den Kohlenstoff, und es entstehen eine Reihe von homologen Imidocarbaminthioäthern (bei Anwendung von Methylamin und Aethylamin flüssige Basen), über welche ich nächstens Näheres mitzutheilen gedenke.

Was die Frage der Constitution der Sulfoharnstoffe anlangt, für welche von verschiedenen Seiten, unter Berücksichtigung der Löslichkeit derselben in Alkalien, sowie der Bildung der halogenwasserstoffsäuren Salze von leicht Mercaptan absaltenden Basen unter dem Einfluss von Alkylhaloiden, eine von den Oxyharnstoffen verschiedene

Constitution $\begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \text{C} \cdots \text{N H}_2 \\ \diagdown \\ \text{S} \cdots \text{H} \end{array}$ als wahrscheinlich angenommen wird, so scheint

mir doch die Annahme richtiger, dass der Schwefel in doppelter Bindung vorhanden ist und die Bildung der Basen nach der Addition durch darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich geht.



Jedenfalls geht aus der oben geschilderten Reaktion hervor, dass die doppelte Bindung des Schwefels durch Anlagerung von Methyljodid leicht gelöst wird, auch in Verbindungen, in welchen ein Schwefelwasserstoffrest nicht angenommen werden kann. Im Uebrigen

liegen, wie mir scheint, die Verhältnisse für die Thio- und Oxyharnstoffe genau so, wie für die Thio- und Oxamide, und wer die Constitution der letzteren als eine analoge annimmt, muss dies wohl auch für die ersteren.

Das Studium der Sulfoharnstoffe der Toluidinreihe mit Rücksicht auf ihr Verhalten gegen Jodalkyle habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bielschowski unternommen und hoffe darüber in Kürze Weiteres mittheilen zu können.
