

Mittheilungen.

231. A. W. von Hofmann und S. Gabriel: Ueber das Product der Einwirkung des Jods auf Thiobenzamid.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 6. Mai.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine¹⁾ von uns eine sehr schön krystallisirende Verbindung beschrieben, welche aus dem Thiobenzamid durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung nach folgender Gleichung hervorgeht:

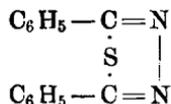


Eine ganz analoge Beobachtung ist einige Zeit später von Wanstrat²⁾ an dem Thiocuminamid sowie an dem Amidothiobenzamid, ferner von Bernthsen³⁾ an dem Thiamid der Phenylelessigsäure gemacht worden, denn auch diese Forscher gewannen Verbindungen, welche aus 2 Molekülen Thiamid unter Austritt von einem Atom Schwefel und vier Atomen Wasserstoff entstanden waren.

Es handelt sich also offenbar um eine allgemeine Reaction, zum mindesten der aromatischen Thiamide.

Um so wünschenswerther erschien es demnach, die Constitution der erhaltenen Producte zu ermitteln, über welche in der erstgenannten Abhandlung vorbehaltlich weiterer Untersuchungen nur eine Ansicht ausgesprochen worden ist.

Nach dieser Auffassung könnte die Anordnung der Atome in dem aus Thiobenzamid gewonnenen Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ durch folgendes Schema



wiedergegeben werden, welches denn auch in den späteren Arbeiten benutzt worden und in Beilstein's Handbuch⁴⁾ übergegangen ist.

Wir haben die Versuche zur Aufklärung der Constitution des Körpers $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ wieder aufgenommen und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt.

1) A. W. Hofmann, diese Berichte II, 645.

2) Wanstrat, ebend. VI, 332.

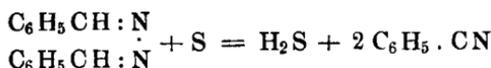
3) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 310.

4) Beilstein, Hdbch. d. org. Chemie. 2. Aufl., II. Bd. 829.

Zunächst unternahmen wir, die oben angedeutete Constitutionsformel des Schwefelkörpers zu erweisen, indem wir es versuchten, denselben auf anderem Wege aus Verbindungen von bekannter Constitution herzustellen.

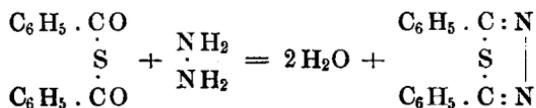
Zu dem Ende erhitzen wir Benzalazin, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$, welches man nach Curtius und Jay¹⁾ mit der grössten Leichtigkeit aus Benzaldehyd und Hydrazin erhält, mit Schwefel und zwar in der Hoffnung, die Wasserstoffatome der beiden Methenylgruppen durch ein Atom Schwefel zu ersetzen: führte dieser Versuch zu der gewünschten Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, so war die oben angenommene Constitution erwiesen.

In der That entwich beim Erwärmen von 3 Theilen Benzalazin mit 1 Theil Schwefel auf 200° reichlich Schwefelwasserstoff, bei etwa 240° wurde die Gasentwicklung recht lebhaft; als nun nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen bis auf 230° das Product mit Dampf behandelt wurde, ging reichlich Benzotrinitril in die Vorlage über; in dem bräunlichen, nicht flüchtigen Antheil war aber die gesuchte Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ nicht aufzufinden. Man darf also annehmen, dass die Reaction grösstentheils gemäss der Gleichung



verlaufen ist.

Bei einem zweiten Versuch gingen wir gleichfalls von einer Verbindung aus, welche zwei direct mit einander verknüpfte Stickstoffatome enthält, und zwar wählten wir die einfachste derartige Verbindung, das Hydrazin. Letzteres vereinigt sich bekanntlich mit Aldehyden unter Wasseraustritt zu Azinen; da nun Säureanhydride zuweilen auch die Reactionen der Aldehyde zeigen, so brachten wir Thiobenzoesäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ²⁾ mit Hydrazin in alkoholischer Lösung zusammen in der Hoffnung, eine Reaction im Sinne der Gleichung



eintreten zu sehen. Allein ohne Erfolg: die Mischung zeigte bald den Geruch des Schwefelwasserstoffs, und der so leicht krystallisirende,

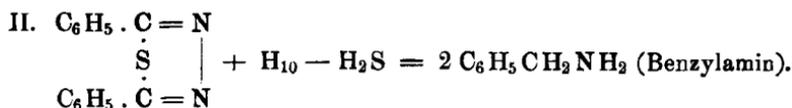
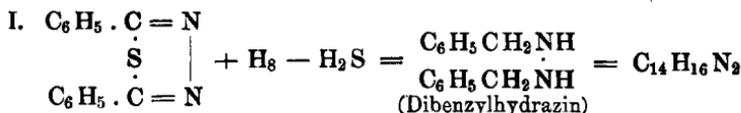
¹⁾ Curtius und Jay, Journ. f. pr. Chem. 39, 27.

²⁾ Engelhard, Latschinow und Malyscheff, Zeitschrift für Chemie 1863, 357.

Bereits früher ist nämlich beobachtet worden, dass der Schwefelkörper durch die genannten Agentien nach der Gleichung:



reducirt wird, indem neben Schwefelwasserstoff eine einsäurige Basis entsteht. Man sollte aber unter Zugrundelegung der mehrfach angeführten Constitutionsformel eher eine der folgenden Reactionen erwarten:



Demgegenüber hat der Eine von uns bereits constatirt, dass die Reduction mit Zink und Salzsäure selbst bei längerer Andauer nicht bis zum Benzylamin¹⁾ führt, also eine Reaction im Sinne der Gleichung II nicht statthat. Wohl aber hielten wir es für nicht ausgeschlossen, dass gemäss der Gleichung I Dibenzylhydrazin entstehen könnte; letzteres bildet nämlich nach Curtius und Jay (l. c.) ein Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, welches sich von dem bei der Reduction erhaltenen Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, nur um zwei Wasserstoffatome unterscheidet. Allerdings stimmen die damals ausgeführten Analysen, welche nicht veröffentlicht worden sind und daher nachträglich hier eingeschaltet werden mögen:

| | Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ | Gefunden | | Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ |
|----|--|----------|-------|--|
| | | I. | II. | |
| C | 68.15 | 67.99 | — | 67.60 Cpt. |
| H | 6.09 | 6.31 | — | 6.84 > |
| Cl | 14.41 | — | 14.74 | 14.29 > |

sehr gut auf die wasserstoffärmere, damals adoptirte Formel; trotzdem haben wir der grösseren Sicherheit halber die Reduction noch einmal wiederholt.

Bei dieser Wiederholung ist das seiner Zeit nur sehr kurz skizzirte Reducionsverfahren in einigen Punkten abgeändert worden, so dass es sich empfiehlt, den Verlauf der Operation mit wenigen Worten zu schildern.

¹⁾ Eine Reduction bis zum Benzylamin lässt sich aber, wie wir gefunden haben, mit Leichtigkeit herbeiführen, wenn man eine alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit metallischem Natrium versetzt.

Man löst 8 g der Schwefelverbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ in 200 ccm 96 procentigen Alkohols, fügt 60 ccm. Salzsäure ($d = 1.13$) hinzu, und wirft in das erkaltete, zu einem Krystallbrei erstarrte Gemisch ohne weitere Kühlung Zinkstreifen, welche den ganzen Brei durchsetzen. Nach 24stündigem Stehen ist unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung eine klare Lösung entstanden, welche man vom Zink abgiesst und durch Kochen vom Alkohol befreit. Nach dem Verjagen des Alkohols scheiden sich Oeltropfen aus, welche ein Zinkdoppelsalz der neuen Base darstellen, nach längerem Stehen krystallinisch erstarren und alsdann aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt werden können. Man bringt aber die öligen Abscheidungen durch Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure unter Erwärmen wieder in Lösung, übersättigt das Ganze mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinkoxydes und schüttelt nun das von Oeltröpfchen durchsetzte Gemisch mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird event. filtrirt und dann verdunstet, wobei etwa 5 g einer dickflüssigen Base (a) hinterbleiben. Zur Reinigung löst man die letztere in etwa 15 bis 20 ccm 15 procentiger Salzsäure unter Erwärmen auf und lässt die Flüssigkeit erkalten. Dabei scheidet sich ein Chlorhydrat in schön ausgebildeten, farblosen, glasglänzenden Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei $222-225^{\circ}$ schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

| Ber. für $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$ | | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$ |
|--------------------------------------|-------|----------|--------------------------------------|
| C | 68.15 | 68.50 | 67.60 pCt. |
| H | 6.09 | 6.27 | 6.84 » |
| Cl | 14.41 | 14.77 | 14.29 » |

Hierdurch hat sich die bereits früher aufgestellte Formel der Base $C_{14}H_{14}N_2$ durchaus bestätigt, und es liegt nicht etwa salzsaures Dibenzylhydrazin¹⁾ $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$. vor, welches übrigens bereits bei 140° , d. h. etwa 80° niedriger als die oben analysirte Substanz, schmilzt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrates $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$ mit Ammoniak, so fällt die Base als zähes Oel aus, welches erst nach mehrtägigem Stehen erstarrt, während die überstehende Flüssigkeit sich mit irisirenden Blättchen erfüllt²⁾. Ist man einmal im Besitz der erstarrten Substanz, so kann man mit ihrer Hülfe die oben erwähnte Rohbase (a) zum Erstarren bringen und alsdann durch Umkrystallisiren aus warmem Aether direct reinigen. Die so gereinigte Base schießt in Blättchen an und schmilzt bei $77-78^{\circ}$, während früher der Schmelzpunkt zu 71° angegeben worden ist.

¹⁾ Curtius und Jay, loc. cit.

²⁾ A. W. Hofmann, loc. cit.

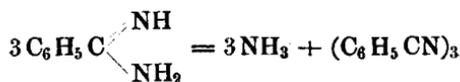
einer klaren Lösung ein zähes Harz enthielt, liess sich durch Wasserdampf Benzylchlorid abblasen. Somit waren als Spaltungsproducte der Base $C_{14}H_{14}N_2$ im Wesentlichen ausser Ammoniak noch Benzylchlorid und Benzoëssäure entstanden; hiernach lag es nahe zu vermuthen, dass die beiden Reste $C_6H_5 \cdot C$ nicht im Sinne der Formel I und II den anderen Atomen des Moleküls gegenüber gleichartige Bindung aufweisen, sondern verschiedene Function besitzen.

Zur weiteren Aufklärung trug wesentlich der folgende Versuch bei, welcher das Verhalten der Base bei höherer Temperatur kennen lehrt.

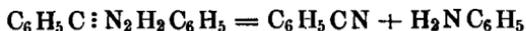
Die Base wurde im Siedekölbchen etwa 5 Minuten lang bis zum gelinden Sieden erhitzt, wobei die Temperatur des Dampfes etwa 210° erreichte und etwas Ammoniak entwich; alsdann destillirte man das Product: zunächst ging zwischen $200-250^\circ$ ein farbloses Oel (A) über, während im Kölbchen eine grünliche Flüssigkeit verblieb, die erst jenseits der Grenze des Quecksilberthermometers destillirte, um in der Vorlage zu einer Krystallmasse (B) zu erstarren.

Das Oel (A) war ein Gemenge: als es mit verdünnter Salzsäure übergossen wurde, ging ein Theil in Lösung, der andere liess sich mit Dampf abblasen und erwies sich als Benzonnitril; der säurelösliche Antheil bestand aus Benzylamin. Das schwerflüchtige Product B schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei $227-229^\circ$, zeigte also annähernd den Schmelzpunkt des reinen Kyaphenins (Schmp. 231°).

Dieser Zerfall der Base erinnert an das Verhalten der Amidine in der Hitze; so zerlegt sich z. B. Benzenylamidin nach Pinner und Klein ¹⁾ bei der Destillation nach der Gleichung:



in Ammoniak und Kyaphenin, und zerfällt Phenylbenzenylamidin nach Bernthsen ²⁾ bei der Sublimation theilweise nach der Gleichung:



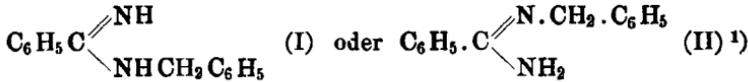
in Benzonnitril und Anilin.

Da nun die in Rede stehende Base $C_{14}H_{14}N_2$ als Zersetzungsproduct neben dem Nitril Benzylamin geliefert hat, wird man sie als

¹⁾ Pinner und Klein, diese Berichte XI, 6.

²⁾ Bernthsen, Lieb. Ann. 184, 351.

benzylirtes Benzenylamidin, $C_6H_5C:N_2H_2(CH_2C_6H_5)$, d. i.:



auffassen dürfen.

Um diese Anschauung zu prüfen, wurde ein benzylirtes Amidin aus dem entsprechenden Oximidoäther und zwar wie folgt dargestellt:

1.8 g salzsaurer Benzimidoäther, welchen man mit grösster Leichtigkeit nach Pinner's²⁾ Vorschrift erhält, wurde in 6 ccm lauwarmem Alkohol gelöst, dann die Lösung abgekühlt und die zu einem Krystallbrei gestandene Flüssigkeit unter Kühlung mit 2 g Benzylamin versetzt; das Gemisch wurde allmählich dünnflüssig und nach einer halben Stunde völlig klar. Alsdann begann die Abscheidung von prächtig ausgebildeten Krystallen, welche man nach 4 Stunden abfiltrirte und auf Thon strich. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, zeigte das Product den Schmelzpunkt $222-225^\circ$, schmolz also bei derselben Temperatur wie das oben erwähnte Chlorhydrat $C_{14}H_{14}N_2HCl$; in der That ist es mit letzterem identisch, denn mit Ammoniak wird aus beiden dieselbe bei $77-78^\circ$ schmelzende Base $C_{14}H_{14}N_2$ abgeschieden.

Eine von Hrn. Dr. Emil Rosenthal ausgeführte Verbrennung der synthetisch erhaltenen Base ergab:

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$ | Gefunden |
| C 80.00 | 80.26 pCt. |
| H 6.67 | 6.98 » |

Somit ist die durch Reduction des Schwefelkörpers dargestellte Base $C_{14}H_{14}N_2$ Benzylbenzenylamidin.

Versucht man nun auf Grund dieses Befundes eine Constitutionsformel für den Schwefelkörper $C_{14}H_{10}N_2S$ aufzustellen, welcher 4 Wasserstoffatome weniger als die Base $C_{14}H_{14}N_2$, also jedenfalls das Skelett



¹⁾ Die monoalkyilirten Amidine $X \cdot C:N_2H_2R$ ($R = \text{Alkyl}$), welche theoretisch in 2 Modificationen: $XC(NH)(NHR)$ und $XC(NR)(NH_2)$ existiren sollten, sind nur in einer Modification bekannt, welcher bald die erste, bald die zweite Formel zugeschrieben wird: so fasste Bernthsen das Phenylbenzenylamidin anfangs als $C_6H_5C(NC_6H_5)NH_2$ auf, später gab er der Formel $C_6H_5C(NH)(NH C_6H_5)$ den Vorzug, während M. Kobbert (Lieb. Ann. 265, 134) sich für die erste Formel entscheidet.

Bildungsweise und Verhalten der Alkylamidine sprechen eben für beide Formeln: es liegt also offenbar ein Fall sogenannter Tautomerie vor.

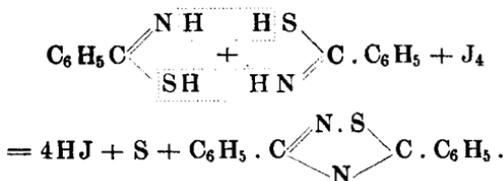
Die Entstehung des Schwefelkörper aus dem Schwefelkörper $C_{14}H_{10}N_2S$ erklärt sich am einfachsten, wenn man in der Benzylverbindung den Rest $(NHCH_2C_6H_5)^1$ (Formel I) annimmt.

²⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 1652.

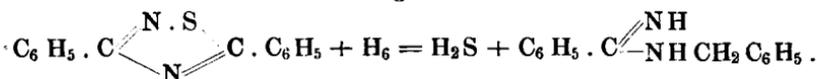
enthält, so gelangt man ungezwungen zu der Formel



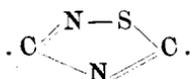
Die Entstehung einer so gegliederten Verbindung aus dem Thio-benzamid unter dem Einflusse des Jods erklärt sich im Sinne folgender Zeichen:



Die Bildung eines benzylirten Benzenylamidins bei der Reduction dieser Schwefelverbindung ist leicht verständlich:



Auch der weiter oben beschriebene Zerfall der Schwefelverbindung unter dem Einflusse der Salzsäure ist mit der angegebenen Constitution wohl in Einklang zu bringen. Es sind nämlich in jüngster Zeit einige Verbindungen bekannt geworden, welche denselben fünfgliedrigen Ring

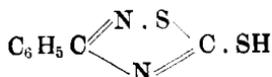


aufweisen und ein ähnliches Verhalten zeigen. Diese Körper hat Herr F. Tiemann¹⁾ in Gemeinschaft mit den Herren L. H. Schubart, G. Crayen und H. Koch dargestellt.

So ist z. B. Benzenylazosulfimcarbonanilid



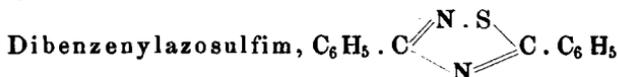
aus Benzenylamidoxim und Phenylsenföl in kochender Chloroformlösung, ferner Benzenylazosulfimcarbonosulphydrat



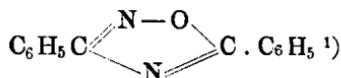
u. A. aus Benzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff bereitet worden. Alle diese Körper zerfallen, wenn man sie mit Salzsäure auf hohe Temperatur erhitzt, unter Abscheidung von Schwefel, und noch ist es nicht gelungen, das ihnen allen zu Grunde liegende geschwefelte Hydroxylamin (Hydrosulfamin) zu isoliren.

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte XXIV, 369.

Unter Benutzung der von Hrn. F. Tiemann vorgeschlagenen Nomenclatur könnte man die in Rede stehende Schwefelverbindung: $C_{14}H_{10}N_2S$



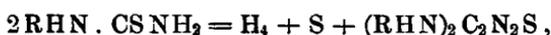
nennen, d. h. als geschwefeltes Dibenzenzylazoxim



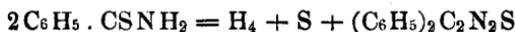
betrachten.

Nachdem es gelungen ist, die Constitution der aus dem Thio- benzamid durch Jodlösung erhaltlichen Schwefelverbindung aufzu- klären, liegt es nahe, die gewonnene Ansicht auf Körper zu über- tragen, welche gleichfalls unter dem Einflusse des Jods oder sonstiger wasserstoffentziehender Mittel aus anderen, den aromatischen Thiamiden nahestehenden Körpern, z. B. den Thioharnstoffen hervorgehen.

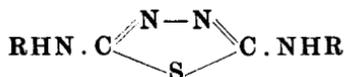
D. S. Hector²⁾ hat nämlich vor einiger Zeit gezeigt, dass aromatische Thioharnstoffe durch Jodlösung, Salpetrigsäure oder am bequemsten durch Wasserstoffsperoxyd nach folgender Gleichung umgesetzt werden:



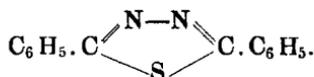
welche also das vollkommene Analogon der Umbildung des Thio- benzamids:



darstellt. Der genannte Autor nennt die aus den aromatischen Thio- harnstoffen erhaltenen Schwefelkörper Oiazthiole in der Voraussetzung, dass ihnen wahrscheinlich die Constitution



zukommt; sie würden also denselben fünfgliedrigen aus C_2 , N_2 und S be- stehenden Ring enthalten, welcher in dem aus Thiobenzamid darge- stellten Körper $C_{14}H_{10}N_2S$ ursprünglich angenommen worden ist:

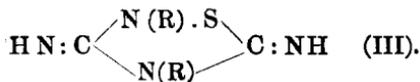
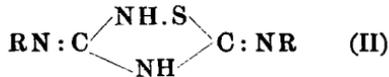
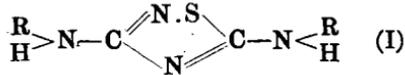


Letztere Formel ist aber durch vorliegende Untersuchung be- seitigt.

¹⁾ F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte XVII, 1696.

²⁾ D. S. Hector, diese Berichte XXII, 1176; XXIII, 357.

Nimmt man nun an, dass auch die von Hector erhaltenen Körper Azosulfime sind, so hat man bei den aus monosubstituirten Thioharnstoffen darstellbaren Körpern die Wahl zwischen den drei Formeln:



Diese drei Möglichkeiten reduciren sich aber auf eine einzige, sobald man von einem disubstituirten Thioharnstoff ausgeht; und zwar wird ein symmetrischer disubstituirter Thioharnstoff eine der Formel II oder III entsprechende Verbindung, welche an Stelle der Imidwasserstoffe Radicale enthält, ergeben; aus einem asymmetrischen disubstituirten Thioharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NXY}$ sollte dagegen eine Verbindung,



entstehen, in welcher also die Bindungsverhältnisse der den Ring bildenden Atome durchaus analog den im Dibenzenylazosulfim angenommenen sind, und welcher demnach zur Vergleichung mit dem letzteren besonders geeignet erscheint.

Da Hector eine derartige Verbindung nicht selber dargestellt hat, so haben wir sie nach seinem Verfahren bereitet, zunächst um zu sehen, ob sie bei der Reduction mit Zink und Salzsäure eine ähnliche Aufspaltung erfährt, wie das Dibenzenylazosulfim.

Als Ausgangsmaterial sollte anfangs Piperidinthioharnstoff vom Schmp. 92° dienen, welcher nach W. Gebhard's¹⁾ Angaben beim Eindampfen einer wässriger Lösung von Piperidinsulfat und Rhodankalium entstehen soll; wir fanden aber, dass die bei 92° schmelzende Verbindung nicht der Schwefelharnstoff, sondern das rhodanwasserstoffsäure Salz des Piperidins ist, da seine wässrige Lösung die Reaction der Rhodanwasserstoffsäure zeigt und auf Zusatz von Kali Piperidin abscheidet.

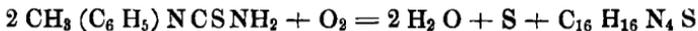
Wir stellten uns nunmehr nach der Vorschrift desselben Autors Methylphenylthioharnstoff $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCSNH}_2$ vom Schmp. 107° aus Methylanilin dar.

¹⁾ W. Gebhard, diese Berichte XVII, 3041.

7.5 g dieses Thioharnstoffs wurden mit 50 cc conc. Salzsäure (1.13) versetzt, auf dem Wasserbade in Intervallen von etwa 5 Minuten mit 3 mal 25 ccm 3 procentiger Wasserstoffhyperoxydlösung vermischt und kurze Zeit gekocht. Die entstandene gelbliche Emulsion befreit man durch Kochen von Alkohol; dabei senkt sich ein schweres gelbliches Oel zu Boden, dessen Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Wenn durch weitere Verdünnung mit Wasser nicht mehr Trübung eintritt, lässt man das Ganze über Nacht stehen und giesst alsdann die wässrige Flüssigkeit von dem krystallinisch erstarrten, unlöslichen Product ab. Dasselbe löst sich beim Erwärmen mit etwa 15 procentiger Salzsäure unter Hinterlassung von Schwefel; die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, wobei ein zähes Harz ausfällt. Letzteres führt man nach dem Abgießen der wässrigen Schicht durch Erwärmen mit Alkohol in Lösung über; beim Erkalten derselben scheiden sich glasglänzende Krystallkörner aus, welche bei 94—95° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

| Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S | | Gefunden | |
|---|-------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| N | 18.92 | 19.28 | — pCt., |
| S | 10.81 | — | 10.53 , |

Der Körper ist also, wie erwartet, gemäss der Gleichung



entstanden.

Zur Reduction wurde die neue Verbindung (3 g) in je 30 ccm Alkohol und concentrirter Salzsäure aufgenommen, mit Zinkschnitzeln versetzt und unter Kühlung mit kaltem Wasser über Nacht stehen gelassen. Es entwich reichlich Schwefelwasserstoff. Die klare Lösung wurde nunmehr von Zink abgossen, mit etwas Salzsäure versetzt, durch Kochen von Alkohol befreit, dann verdünnt, mit Kali übersättigt, bis das Zinkoxyd wieder gelöst war, und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben blieb ein farbloses Oel (1.4 g) zurück. Aus ihm konnte durch Wasserdampf Methylanilin abgeblasen werden, während der nicht flüchtige, weit geringere Antheil harzig erschien und durch Lösen in Alkohol krystallisirt erhalten werden konnte. Zur Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.

Diese Versuche sollen später wiederholt werden; sie lassen aber bereits erkennen, dass die aus den Thioharnstoffen erhältlichen Producte bei der Reduction nicht blos den Schwefel abgeben, sondern gleichzeitig — zum mindesten theilweise — tiefgreifend zerlegt werden, wie die Entstehung des Methylanilins beweist.