- I. 0,1808 g, mit HNO_3 u. AgNO_3 im Rohre erhitzt, gaben 0,1260 AgCl .
 II. 0,0722 g, ebenso, gaben 0,0500 AgCl .
 III. 0,1728 g gaben 12,6 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 725,1 mm Druck.
 IV. 0,2469 g gaben 17,7 ccm feuchtes Stickgas bei $16,5^\circ$ und 726 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden			
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3]_2 \cdot \text{OH}$		I.	II.	III.	IV.
Cl	17,03	17,23	17,13	—	—
N	6,71	—	—	8,04	7,93

Im Farbstoffe wurden ferner gefunden: Salzsäure nebst geringen Mengen von Natrium und Zink, die als Verunreinigungen von der Fabrikation herstammen, denn die Zahlen stimmen nicht auf eine Doppelverbindung.

Dem Firnblau kommt also folgende Formel zu:

Als Verunreinigungen finden sich im Handelsproducte Kochsalz und Zinkchlorid.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

(Eingelaufen am 31. März 1897.)

Zur Kenntniss der Säureamide;

von *A. Hantzsch*.

Die vorliegenden Versuche sind erstens durch meine Untersuchungen über die Isomerie der Verbindungen $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ¹⁾ (sogen. Nitramid und untersalpetrige Säure), zweitens durch

¹⁾ Hantzsch und L. Kaufmann, diese Annalen **229**, 317.

meine Untersuchungen über die Isomerie der Nitrokörper²⁾ veranlasst worden. Wie ich wahrscheinlich gemacht zu haben glaube, dürfte das Nitramid wohl kaum das wirkliche Amid der Salpetersäure $\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2$ darstellen, sondern einer hydroxylhaltigen Formel und zwar derselben Formel $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OH}$ wie die untersalpetrige Säure entsprechen, ihr also stereoisomer sein. Von den verschiedenen Stützpunkten für diese Ansicht sei hier nur der Umstand hervorgehoben, dass sich das säureähnliche sogen. Nitramid von allen unzweifelhaft echten, nicht sauer reagirenden Säureamiden wesentlich unterscheidet. In weiterer Verfolgung dieses Unterschiedes sind diese Differenzen durch Versuche über den Grad der sauren Natur und Salzbildungsfähigkeit der echten Säureamide noch deutlicher hervorgetreten.

Zweitens sollten im Anschlusse an die Erfahrungen über die Natur der Nitrokörper und ihrer Salze die analogen Verhältnisse auch bei Säureamiden studirt werden. Denn wie, wenigstens bei einigen aromatischen Nitrokörpern, die zwei Structurisomeren:

$\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ echter Nitrokörper, indifferent,

$\text{R}\cdot(\text{CHNO})\cdot\text{OH}$ Isonitrokörper, sauer,

isolirt werden können, so wären auch zwei structurisomere Säureamide denkbar:

$\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ echtes Säureamid,

$\text{R}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{NH}$ Isosäureamid,

von welchen wohl der Analogie nach das erstere indifferent, und das letztere, als „Imidocarbonsäure“, allein sauer, d. i. salzbildend wäre. Damit im Zusammenhange steht endlich die Frage, ob, selbst bei Abwesenheit der zwei Isomeren, die Salze der Säureamide nicht auch wie z. B. die Salze des Nitrourethans von der Isoform sich ableiten, also das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten. Analoges hat natürlich für die Thioamide bzw. für die Gruppierungen $\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ und $\text{C}(\text{SH})\cdot\text{NH}$ Geltung.

Zu diesen Versuchen diente als Material eine ganze Reihe verschiedener Säureamide, nämlich vor allen Benzolsulfamid (zum

²⁾ Hantzsch und O. W. Schultze, Ber. d. deutsch. chem. Ges.

genauen Vergleiche mit „Nitramid“), und Ortho-, Meta- und Paranitrobenzolsulfamid, für deren Ueberlassung ich Herrn Limpricht auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, Benzulfanilid, dann Benzamid, Orthonitrobenzamid, Formanilid, Nitracet-Paratoluid, Dinitracetanilid, Phtalimid, Trichloracetamid, Acetbromamid; sodann von Thioamiden, Thiobenzanilid, Thioformanilid und endlich Thioharnstoff.

Für einige dieser Amide sind vorher noch einige Bemerkungen über ihre Bereitungsweise zu machen.

Benzbromamid, $C_6H_5.CO.NHBr$, nach den Angaben von Linebarger³⁾ durch directe Bromirung mit freiem Brom darzustellen, ist mir nicht gelungen; das Benzamid blieb bei verschiedenen Versuchen stets unverändert. Ich will die Richtigkeit dieser Angaben bei geeigneten Bedingungen nicht bezweifeln; jedenfalls wird es aber sicherer und bequemer nach A. W. Hofmann's Methode durch Bromirung in alkalischer Lösung (5 g Benzamid, 7 g KOH, 6,7 g Br in 70 g H_2O gelöst), Fälln mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus heissem Benzol in weissen Tafeln gewonnen, die den von Linebarger angegebenen Schmelzpunkt $130-133^0$ besitzen. Zur Darstellung des *Thiobenzanilids* aus Benzanilid und Phosphorpentasulfid ist zu bemerken, dass das aus frisch destillirtem Pentasulfid zu gewinnende Präparat aus der alkalischen Lösung zweckmässig nicht durch Salzsäure, sondern durch Essigsäure ausgefällt wird. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation erhält man es durch Fälln der alkoholischen Lösung mit Wasser vom scharfen Schmelzp. 96^0 .

Völlig resultatlos verliefen alle Versuche, irgend welche Amide der jedenfalls sehr starken Trichlormethylsulfonsäure darzustellen. Das Trichlormethylsulfonchlorid, $CCl_3.SO_2.Cl$, ist, wie schon aus der Arbeit von Mc. Gowan⁴⁾ zum Theil hervorgeht, von ausserordentlicher Stabilität. Es scheidet sich z. B. aus der Lösung in siedendem Wasser unverändert ab, lässt sich aus kochendem, verdünntem Alkohol ohne Aenderung seines Schmelz-

³⁾ Americ. Journ. **18**, 217.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. **30**, 286.

punktes von 136° umkrystallisiren, und reagirt mit Ammoniak und Aminen anscheinend gar nicht. So konnte ich ebenso wenig wie Mc. Gowan das Trichlormethylsulfamid erhalten; aber auch sein angebliches „Trichlormethylsulfonanilid“ erwies sich, nach seiner Vorschrift bereitet, als ein Anilinsalz, denn es reagirt sauer und spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung Anilin ab. Es ergab ferner nur 28,4 pC. Chlor, während das Trichloranilid 38,8 enthalten sollte. Trotz der vollständig angegebenen und auf die Formel $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ stimmenden Analyse Mc. Gowan's kann also das Product nicht dieser Formel entsprechen, sondern dürfte *dichlormethylsulfonsaures Anilin*, $\text{CHCl}_2\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, sein: berechnet $\text{Cl} = 27,5$ pC.; gefunden 28,4 pC.; denn die Dichlormethylsulfonsäure tritt bei Metamorphosen der Trichlorsäure häufig auf; sie dürfte auch mit der sogen. Dichloroxymethylsulfinsäure $\text{CCl}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ ⁵⁾ identisch sein, zumal die unter diesem Namen beschriebene Säure eine mit der Gruppe $\text{CCl}_2\cdot\text{OH}$ kaum vereinbare Beständigkeit besitzt.

Vergleich der echten Säureamide mit sogen. Nitramid.

Nitramid ist nach meinen mit L. Kaufmann ausgeführten Untersuchungen zwar nicht eine starke, aber doch eine ausgesprochene Säure von etwa gleicher Grössenordnung wie die isomere untersalpetrige Säure. Es reagirt dementsprechend sehr deutlich sauer und vermag, in Bestätigung der Angaben Thiele's, auch ein Ammonsalz zu bilden. Es wurden daher die oben angeführten Säureamide auf ihre Natur als Säuren und auf ihre Fähigkeit Salze zu bilden untersucht. Dieselben reagiren erstens, was ja für die meisten derselben bekannt ist, völlig neutral; einschliesslich des Benzolsulfamids und der Nitrobenzolsulfamide⁶⁾. Letzterer Umstand erscheint deshalb beachtenswerth, weil be-

⁵⁾ Mc. Gowan, Journ. f. pract. Chem. **30**, 288.

⁶⁾ Die Bromamide röthen allerdings Lackmus schwach. Da sie es aber rasch darauf bleichen, sind diese Reactionen wohl nicht dem Amid als solchen eigen, sondern auf Zersetzungsproducte (HOBr) zurückzuführen.

kanntlich schon Benzolsulfonsäure $C_6H_5SO_3H$ ebenso stark ist wie Salpetersäure NO_3H , und weil ihre Nitroderivate zum mindesten auch gleich stark sein müssen. Man sollte also auch erwarten, dass die Amide dieser Sulfonsäuren zum mindesten ebenso stark sauer wie „Nitramid“ sein müssten, wenn eben letzteres wirklich Salpetersäureamid wäre. Allein, entsprechend ihrer neutralen Reaction, ist auch ihre Leitfähigkeit ausserordentlich gering.

Nach den von Herrn Dr. Ley freundlichst ausgeführten Bestimmungen ergab sich für *Benzolsulfamid*, und zwar, um dieselbe Temperatur wie bei meinen Messungen für Nitramid zu haben, bei 0° :

$$\text{für } v = 64: \mu = 0,16,$$

also ein so minimaler Werth, dass weitere Messungen bei grösseren Verdünnungen zwecklos gewesen wären.

Ein ganz ähnliches Resultat ist für die Leitfähigkeit von Formanilid⁷⁾ von Th. Ewan gefunden worden. Zu den von dem genannten Forscher ausgeführten Berechnungen von Dissociationsconstanten sowie zu den obigen Zahlen der Leitfähigkeit für Benzolsulfamid ist jedoch zu bemerken, dass alle derartigen Werthe für sehr schlecht leitende, an der Grenze der Nicht-Elektrolyte stehende Stoffe, falls sie nur nach der üblichen Ostwald'schen Methode ohne Beachtung ganz besonderer Vorsichtsmassregeln ermittelt worden sind, eine sehr geringe Genauigkeit besitzen und sehr häufig nicht den wirklichen Werth der Leitfähigkeit der „äusserst“ schwachen Säure darstellen. Denn abgesehen von der alsdann ziemlich ins Gewicht fallenden Leitfähigkeit des Wassers wird die beobachtete Leitfähigkeit beeinflusst bzw. vergrössert durch kaum vermeidliche Spuren von Verunreinigungen, wie Absorption von Ammoniak und Kohlensäure aus der Luft, durch die Beschaffenheit bzw. Veränderung der Elektroden durch Aufnahme oder Abgabe von Substanz u. a. m. Die minimalen Leitfähigkeitswerthe der Säureamide sind also so zu deuten, dass ihr Dissociations-

⁷⁾ Journ. chem. Soc. 1896, 96.

grad von Null nur sehr wenig verschieden ist, und dass sie sich also auch in dieser Hinsicht sehr weit vom „Nitramid“ entfernen, welches immer noch eine ausgesprochene Säure mindestens von der Grössenordnung der Kohlensäure ist.

Es ist auch darauf aufmerksam zu machen, dass durch die Farbenreactionen der Indicatoren, auch des Lackmus, wenigstens *qualitativ* sehr geringe Mengen von Wasserstoffionen bzw. umgekehrt auch von Hydroxylionen noch schärfer nachgewiesen werden, als durch die Leitfähigkeit. So reagirt bekanntlich Quecksilberchlorid deutlich sauer, leitet aber äusserst schlecht; auch umgekehrt ist, wie nachher gezeigt werden wird, Quecksilberacetamid zwar von deutlich alkalischer Reaction, aber sogar ein noch viel schlechterer Leiter. Für den vorliegenden Fall ergibt sich daraus der Schluss: Wenn die Säureamide, auch z. B. die Nitrobenzolsulfamide, völlig neutral reagiren, so sind sie, auch ohne dass ihre Leitfähigkeit bestimmt zu werden brauchte, als Säuren nahezu vom Dissoziationsgrade Null.

Ein weiterer Unterschied zwischen „Nitramid“ und allen echten Säureamiden besteht gegenüber Ammoniak. Ersteres ergibt, ebenso wie die vermuthlich stereoisomere untersalpetrige Säure, in ätherischer Lösung durch Einleiten trocknen Ammoniaks, sofort eine Fällung des Ammonsalzes (dessen leichter Zerfall in N_2O , H_2O und H_3N als specielle und secundäre Reaction mit der Leichtigkeit seiner Bildung nichts zu thun hat). Dagegen ist kein einziges echtes Säureamid (auch nicht das Nitrobenzolsulfamid) durch Ammoniakgas in ätherischer oder alkoholischer Lösung, auch nicht bei starker Abkühlung, in ein Ammonsalz überzuführen — was wiederum ein Zeichen der minimalen Acidität der echten Säureamide ist.

Die *Versuche zur Isolirung der beiden structurisomeren Formen* $R.CO.NH_2$ und $R.COII:NH$ sind ganz erfolglos geblieben, trotzdem die bei der Isolirung der zwei structurisomeren Nitrokörper gesammelten Erfahrungen und Methoden auf die verschiedensten Säureamide übertragen wurden. Ja, es liess

sich sogar niemals auch nur ein Anzeichen von vorübergehender Existenz einer labilen Nebenform beobachten, gleichviel ob die Säureamide aus ihrer Salzlösung durch Kohlen-, Essig- oder Salzsäure, selbst weit unter 0° , ausgefällt wurden. Auch mit Eisenchlorid, und, was wichtiger erscheint, mit Phenylisocyanat reagierten weder die freien Amide noch ihre Salze.

Ob die von Gattermann beschriebenen⁸⁾ zwei Modificationen des p-Nitracetoluids, von denen die normale Form gelb, die labile Form weiss ist, in Zusammenhang mit diesen beiden Structurtypen stehen, konnte nicht entschieden werden, da die letztere schon beim Lösen in allen indifferenten Lösungsmitteln in die letztere übergeht, und da beide gegen Phenylisocyanat indifferent sind.

Dass aber trotz der Unmöglichkeit, die beiden Structurisomeren zu isoliren, die Salze der Amide selbst dann auf den Hydroxylytypus $R.C(OH):NH$ bezogen werden könnten, wenn die freien Amide wirklich nach der Formel $R.CO.NH_2$ constituirt sind, dass also die Isomerisation der für tautomer gehaltenen Atomgruppierungen nur wegen ihrer grossen Umlagerungsgeschwindigkeit direct nicht beobachtet werden könnte, dafür liefern unter anderem die Nitroparaffine ein Beispiel: denn das Nitromethan ist sicher $CH_3.NO_2$, das Nitromethannatrium ebenso sicher $CH_2NO.ONa$ ⁹⁾; trotzdem lassen sich die zwei Isomeren nicht isoliren, weil der Uebergang der einen Form in die andere ausserordentlich rasch verläuft.

Für die *Constitution der Säureamidsalze* als $R.COMe:NH$ spricht Folgendes: Wie Tafel¹⁰⁾ gefunden hat, liefern die Silbersalze durch Jodmethyl Imidoäther $R.COCH_3:NH$. Obgleich nun aus Alkylierungen bekanntlich nicht die Constitution tautomerer Complexe bestimmt werden kann, so ist danach doch

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1733.

⁹⁾ Hantzsch und O. W. Schultze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2263.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 103 und 1550.

eben die Existenz einer hydroxylhaltigen Form sicher nachgewiesen. Combinirt man hiermit die Thatsache, dass nach Cohen und Archedeacon¹¹⁾ das Benzamid (wie der Benzoëäther) mit Natriumäthylat ein Additionsproduct erzeugt, welches nach meiner Meinung die Formel

besitzt, so werden hiernach wohl auch wässrige Alkalien primär ein analoges Additionsproduct

liefern; und aus beiden kann durch Austritt von Wasser, bezw. Alkohol nur das Salz $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CONa}:\text{NH}$, nicht das Salz $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NHNa}$ hervorgehen. Ich glaube deshalb, dass mindestens die Salze der Amide (und natürlich auch Natriumurethan u. a.) das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten, genau wie die Salze der sogenannten primären Nitrosamine (die Antidiazotate), der sogen. primären Nitramine und der Nitroparaffine, dass also auch im vorliegenden Falle nicht durch Einführung eines Säureradicals in das Molekül des Ammoniaks direct eine säureähnliche Substanz $(\text{RCO})\text{NH}_2$ entsteht, sondern erst durch deren Umstellung in eine hydroxylhaltige Form $(\text{R.CO})\text{NH}$, wie ich dies besonders in meiner Arbeit „Ueber die Isomerie der Verbindungen $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ “ entwickelt habe¹²⁾.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. 1896, 94.

¹²⁾ Diese Annalen **292**, 340. Der obige Satz gilt natürlich nur für solche Verbindungen, bei denen die intramolekulare Beweglichkeit des Sauerstoffs durch Existenz einer tautomeren Hydroxylform nachgewiesen worden ist, also z. B. für sogenannte primäre Nitrosamine und Nitramine (Nitramid), für Nitroparaffine, Säureamide u. a.; er gilt natürlich keineswegs nothwendig auch für nicht als tautomer erkannte Substanzen, wie z. B. für die Imidosulfonate $\text{Me.N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ und natürlich gar nicht für sauerstofffreie Verbindungen, wie z. B. MeN_3 . Die Existenz direct an Stickstoff gebundener Metallatome sollte also durchaus nicht gelehnet werden.

Abweichend von allen echten Salzen der Säureamide verhalten sich dagegen die *Quecksilbersäureamide* nicht nur wegen ihrer leichten Bildung, grossen Stabilität in wässriger Lösung, Löslichkeit in indifferenten organischen Flüssigkeiten, sondern auch hinsichtlich ihres Leitvermögens.

Quecksilberacetamid, $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$, ist nämlich trotz seiner deutlich alkalischen Reaction nicht nur in minimalem Betrage hydrolytisch gespalten, sondern sogar ein noch viel schlechterer Leiter als Quecksilberchlorid.

Die von Herrn Dr. Ley mit reinem Präparat vom Schmelzpunkt 198° ausgeführte Bestimmung ergab bei 0° :

Bei $v_{64}: \mu = 0,23$, also etwa ebenso gering, als die des Benzolsulfamids oder des Sublimats.

Da nun alle echten Salze der Säureamide in wässriger Lösung zufolge später ausführlich mitzutheilenden Leitfähigkeitsbestimmungen sehr weitgehend in Amid und Base hydrolysirt sind, und Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren (im Gegensatz zu den Quecksilberhaloïden) normale Elektrolyte sind, so sollte eine Verbindung

Ferner sei mit Bezug auf die soeben erschienene Arbeit von Sabanejeff „Ueber Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen“ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 285) (Existenz von NH_2OH , H_3PO_2 neben NH_3 , H_3PO_3 u. a.) bemerkt, dass allerdings diese Art anorganischer Structurisomerie zwischen Elektrolyten nicht geleugnet werden sollte, ja sogar schon längst bekannt ist; z. B. bei den complexen Salzen der Platin- und Kobaltreihe (Jørgensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 179; Cossa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 462 u. a. O.); ja dass dieselbe auch zufolge der Existenz von Sulfimidammonium $(\text{SO}_2\text{N})\text{NH}_4$ neben Sulfamid $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ (W. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 607) zwischen einem Elektrolyten und einem Nichtelektrolyten besteht. Es sollte mit Bezug auf die Isomerie von $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ und $\text{RN}_2\text{O}_2\text{H}$ nur gesagt sein: Structurisomerie bei anorganischen Säuren (bezw. Basen), also bei solchen Körpern, welche nicht kohlenstoffhaltige isomere Ionen bilden, ist bisher noch nie mit Sicherheit aufgefunden worden.

als Salz einer äusserst schwachen Säure eigentlich in wässriger Lösung gar nicht bestehen, sondern Quecksilberoxyd abscheiden. Quecksilberacetamid, bezw. alle derartige Quecksilberamidverbindungen, werden also wohl der seit Jahren üblichen Formel

und nicht der neuerdings vorgeschlagenen obigen Structur entsprechen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde endlich dem Nachweise einer allfälligen Isomerie beim *Thioharnstoff* zugewandt, da sie nach verschiedenen Literaturangaben möglich erscheinen konnte. So soll geschmolzener und sofort wieder erstarrter Thioharnstoff nach Praetorius¹³⁾ bei 149°, also 23° tiefer wie ursprünglich schmelzen. Bei Nachprüfung dieser Angabe ist zunächst zu berichtigen, dass reiner, von Rhodanammonium freier Thioharnstoff nicht nach den älteren Angaben bei 167°, noch nach den neueren bei 172°, sondern constant bei 180° schmilzt. Wird nun reiner Thioharnstoff rasch bis auf 180° erhitzt und sofort abgekühlt, so schmilzt die Substanz jetzt allerdings gegen 149°, allein sie ist zum grössten Theile in Rhodanammonium zurückverwandelt. Denn sie enthielt zufolge der Volhard'schen Methode¹⁴⁾ etwas über 70 pC. Rhodanammonium, also nur noch etwa 30 pC. Thioharnstoff. Auffallend ist nur, dass nach Volhard's Angabe, welche ich durchaus bestätigen konnte, umgekehrt beim Erhitzen von Rhodanammonium auf circa 180° nur etwa 15—16 pC. Thioharnstoff gebildet werden. Es müssen also besondere Ursachen (vielleicht gewisse bezw. verschiedene Nebenproducte) vorhanden sein, welche es bedingen, dass sich nicht derselbe Gleichgewichtszustand unter scheinbar gleichen Bedingungen herstellt, gleichviel ob man vom Rhodanammonium oder vom Thioharnstoff ausgeht. — Endlich schien eine Angabe betreffend der Salze des Thioharnstoffs merkwürdig zu sein, und

¹³⁾ Journ. f. pract. Chem. **21**, 141.

¹⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. **9**, 13.

vielleicht im Zusammenhange mit der Frage seiner Isomerisation zu stehen. Nach Reynolds und Claus soll zwar das Nitrat, nicht aber das Chlorid durch directe Einwirkung der betreffenden Säuren auf Thioharnstoff, sondern nur indirect entstehen, nämlich durch Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Diese Angabe ist jedoch unrichtig und nur durch die Leichtlöslichkeit des Chlorids veranlasst worden. Man erhält dieses Salz nämlich mit Leichtigkeit direct, wenn man die alkoholische Lösung des Thioharnstoffs mit Salzsäuregas sättigt und dann mit Aether fällt. Das stark sauer reagirende Chlorhydrat lässt sich mit Alkali wie freie Salzsäure titrieren und regenerirt unter allen Umständen nur den ursprünglichen Thioharnstoff. Auch alle anderen Versuche zur Isolirung der zwei Isomeren

waren erfolglos.

Meine negativen Versuche zur Isolirung der zwei tautomeren Säureamide und Thioamide schliessen natürlich deren Existenz und Entdeckung, vielleicht bei complicirteren Molekülen, nicht aus. Es ist sogar darauf aufmerksam zu machen, das Freund und Hempel¹⁵⁾ die Isomerie zwischen CS.NH und CSH.N in einem Falle höchst wahrscheinlich gemacht haben (Phenylsulfotetrazolin und Phenyltetrazolthiol) und dass wir Marckwald¹⁶⁾ den Nachweis einer ähnlichen Thatsache bei Derivaten des Methylphenylthiosemicarbazids verdanken. Diese beiden, bisher wohl einzigen Beispiele betreffen allerdings ziemlich complicirte und vor allem ringförmige Verbindungen.

Meinem Privatassistenten Herrn Dr. M. Schmiedel statte ich auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung meinen besten Dank ab.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 74.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1914.