

369. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle.

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

(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle, über welche E. Fischer in einer vorhergehenden Mittheilung berichtet, ist vor einiger Zeit auch im hiesigen Laboratorium untersucht worden. In Uebereinstimmung mit den in dem Würzburger chemischen Institut gemachten Beobachtungen hat sich gezeigt, dass auf Senföle das Hydroxylamin unter geeigneten Bedingungen zunächst immer im Sinne der Gleichung:



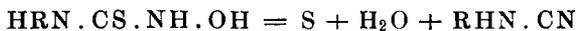
unter Bildung eines monosubstituirten Hydroxylthioharnstoffs d. h. also in analoger Weise wie das Ammoniak und andere substituirte Ammoniake einwirkt.

Die erwähnten monosubstituirten Hydroxylthioharnstoffe bilden sich, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur die Senföle in einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin möglichst fein vertheilt und damit einige Stunden in Berührung lässt. Die Hydroxylaminlösung kann für diesen Zweck durch Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Natriumcarbonats oder Alkalihydrats bereitet werden. Aus den aromatischen Senfölen lassen sich auf diese Weise verhältnissmässig beständige Hydroxylthioharnstoffe z. B.:

1. aus Phenylsenföl der Phenylhydroxylthioharnstoff, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ (Schmp. 106°);
2. aus *o*-Toluylsenföl der *o*-Toluylhydroxylthioharnstoff, $\text{HC}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3}\overset{(2)}{\text{N}} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ (Schmp. 92°) und
3. aus α -Naphtylsenföl der α -Naphtylhydroxylthioharnstoff, $\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ (Schmp. 116°)

erhalten. Die Hydroxylthioharnstoffe der aliphatischen Reihe scheinen im Allgemeinen leichter zersetzlich zu sein; es ist z. B. bislang nicht gelungen, aus dem Allylsenföl den Allylhydroxylthioharnstoff $\text{HC}_3\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ im analysenreinen Zustande zu gewinnen.

Die monosubstituirten Hydroxylthioharnstoffe zersetzen sich, wenn man sie für sich allein oder in Lösungen erhitzt, unter momentaner Abscheidung von Schwefel und Abspaltung von Wasser gemäss der Gleichung:



in ein monosubstituirtes Cyanamid.

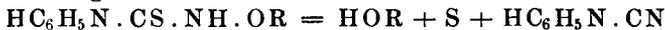
Man kann sich dieses Verhaltens zuweilen mit Vortheil bedienen, um Glieder der zuletzt erwähnten Körperklasse darzustellen; selbstverständlich braucht man dazu die in der ersten Phase der Reaction gebildeten Hydroxylthioharnstoffe nicht zu isoliren. Auf diesem Wege sind einige noch nicht beschriebene monosubstituirte Cyanamide, nämlich *o*-Toluylocyanamid (Schmp. 77°) und α -Naphtylocyanamid (Schmp. 133°) leicht erhalten worden.

Weit beständiger als die Hydroxylthioharnstoffe sind diejenigen Thioharnstoffe, welche sich bei der Addition von α -Alkyläthern des Hydroxylamins an Senföle bilden.

Es sind neuerdings im hiesigen Institut

1. Phenylmethoxylthioharnstoff, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_3$
(Schmp. 116°);
2. Phenyläthoxylthioharnstoff, $\text{HC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
(Schmp. 103°);
3. Phenylbenzyloxylthioharnstoff, $\text{HC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
(Schmp. 115°)

dargestellt und genauer untersucht worden. Die genannten Körper zerfallen erst bei längerem Kochen ihrer wässrigen Lösung gemäss der Gleichung:



in einen Alkohol, Schwefel und Phenylcyanamid.

E. Fischer constatirt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylisocyanat $\text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ ein Körper von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ entsteht, welcher die Elemente von 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Hydroxylamin enthält.

Die Wechselwirkung von Phenylisocyanat und freiem Hydroxylamin ist im hiesigen Institut nicht studirt worden. Wohl aber haben wir beobachtet, das α -Benzyloxylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2$ auf Phenylisocyanat Molekül für Molekül, also in durchaus regelmässiger Weise unter Bildung von

Phenylbenzyloxylharnstoff, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
(Schmp. 106°).

einwirkt. Die zuletzt erwähnte Verbindung ist sehr beständig und wird erst bei längerem Kochen mit Salzsäure unter Rückbildung von salzsaurem α -Benzyloxylamin zerlegt.

Die im Vorstehenden besprochenen Versuche hat Hr. L. Voltmer ausgeführt, welcher demnächst einen Auszug aus seiner Dissertation in dieser Zeitschrift veröffentlichen und darin die betreffenden Körper weiter charakterisiren wird.