

444. Louis H. Schubart: Ueber die Einwirkung  
von Schwefelkohlenstoff auf die Kaliumverbindung des  
*p*-Homobenzenylamidoxims.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLIV.]

(Eingegangen am 1. October.)

Eine sehr eigenartige Umsetzung des *p*-Homobenzenylamidoxims habe ich beobachtet, als ich das Kaliumsalz desselben in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff in Wechselwirkung brachte.

Wenn man *p*-Homobenzenylamidoxim in alkoholischer Kalilauge löst, die äquimolekulare Menge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und das Gemisch etwa drei Stunden am Rückflusskühler digerirt, so hinterbleibt beim Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne ein Rückstand, welcher von Alkalilauge aufgenommen wird. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung einen gelben Körper, welcher durch Lösen in Benzol von beigemengtem Schwefel befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben, bei 165° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt.

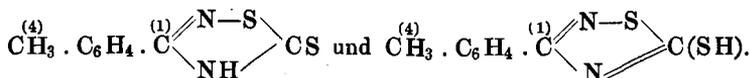
Die Elementaranalyse hat Werthe gegeben, welche auf die Formel  $C_9H_8N_2S_2$  stimmen.

	Theorie		Versuch		
C <sub>9</sub>	108	51.93	52.11	—	—
H <sub>8</sub>	8	3.85	4.30	—	—
N <sub>2</sub>	28	13.46	—	13.90	—
S <sub>2</sub>	64	30.76	—	—	30.45
	208	100.00			

Die Bildung der Substanz aus *p*-Homobenzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff lässt sich mithin durch die Gleichung:



veranschaulichen; der neue Körper ist also aus dem *p*-Homobenzenylamidoxim durch Austritt von 1 Molekül Wasser und Eintritt der Elemente von 1 Molekül Schwefelkohlenstoff entstanden. Versucht man nunmehr sich über die Atomgruppierung im Molekül dieser Verbindung Rechenschaft zu legen, so gelangt man zunächst zu den folgenden beiden Formeln:



Nach der ersten Formel würde die Substanz ein *p*-Homobenzenylimidoximcarbonyl  $\overset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C} \begin{array}{l} \diagup N-O \\ \diagdown NH \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} CO$  sein, in welchem der Sauerstoff vollständig durch Schwefel ersetzt ist.

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkalilauge und wird daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Die zweite Formel würde der sauren Natur des Körpers besser Rechnung tragen.

Solange die Umsetzungen desselben nicht weiter als bislang erforscht sind, nehme ich davon Abstand, die neue Substanz mit einem besonderen Namen zu belegen, glaube indessen schon heute darauf aufmerksam machen zu sollen, dass die Substitution des im *p*-Homobenzenylamidoxim am Stickstoff haftenden Sauerstoffs durch Schwefel sehr bemerkenswerth ist.

Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Benzenylamidoxim durch Schwefelkohlenstoff in alkoholisch alkalischer Lösung in analoger Weise umgewandelt wird; es entsteht daraus unter gleichen Bedingungen eine nach der Formel:  $C_8H_6N_2S_2$  zusammengesetzte Verbindung, welche aus absolutem Alkohol in schönen gelben, bei  $160^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt.

Schwefelbestimmung:

Ber. für $C_8H_6N_2S_2$	Gefunden
S 32.99	32.83 pCt.

Weitere Versuche werden im hiesigen Laboratorium angestellt, um den Verlauf der erwähnten Reaction und die chemische Natur ihrer Producte völlig aufzuklären.

#### 445. Ernst Oppenheimer: Ueber Xylylamidoxim und Abkömmlinge desselben <sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLV.]

(Eingegangen am 1. October.)

Die nachstehende Untersuchung ist ausgeführt worden, um festzustellen, ob auch ein im Benzolkern mehrfach methylirtes Benzonitril unter der Einwirkung von Hydroxylamin noch leicht in das entsprechende Amidoxim übergeht und um die inzwischen aufgefundenen Reactionen der Amidoxime weiter auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

Ich bin dabei von dem Nitril der Xylylsäure, der ( $\alpha$ )-*o-p*-Dimethylbenzoesäure ausgegangen, welches nach der Formel  $C_6H_3(\overset{1}{CN})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{CH_3})$  zusammengesetzt und mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ohne

<sup>1)</sup> Auszug aus der im Winter-Semester 1886/87 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.