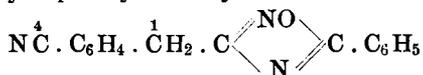


p-Cyanphenyläthethylazoximbenzenyl,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Verbindung bei sechsstündigem Erhitzen mit Wasser; man erhält dabei, wie schon erwähnt, allerdings nur geringe Ausbeuten, da unter den angegebenen Bedingungen das Benzoyl-*p*-cyanphenyläthethylamidoxim grösstentheils anderweitig zersetzt wird. Es wurden bei verschiedenen Versuchen aus 20 g des Ausgangsmaterials nur etwa 3 g an Azoxim erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₆	192	73.56	73.41	—
H ₁₁	11	4.21	4.40	—
N ₃	42	16.09	—	16.28
O	16	6.14	—	—
	261	100.00		

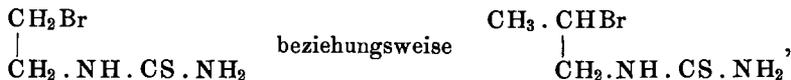
Der Körper wird von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, nicht aber von Ligroin gelöst. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, wird aber kaum davon aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105°.

533. S. Gabriel: Umlagerung der Allylharnstoffe in isomere Basen.

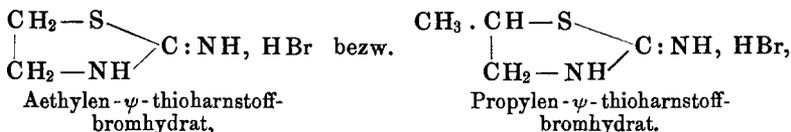
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Juli.)

Wenn man Rhodankalium mit dem bromwasserstoffsäuren Salz des Bromäthylamins¹⁾ bezw. des β -Brompropylamins²⁾ zusammenbringt, so gewinnt man nicht die bromirten Thioharnstoffe:



sondern die mit ihnen isomeren Salze:

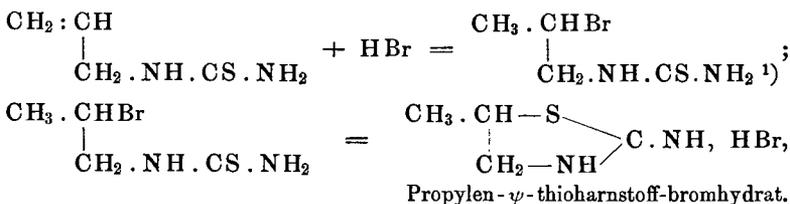


¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1140.

²⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung von Ph. Hirsch.

Die Bildung dieser Körper lässt sich am einfachsten erklären durch die Annahme, dass in der ersten Phase der Reaction jene bromalkyilirten Thioharnstoffe zwar auftreten, aber alsbald nach Uebergang in eine Pseudoform eine Umlagerung in die genannten Bromhydrate erleiden.

Die Annahme einer intermediären Bildung bromalkyilirter Harnstoffe musste nun eine wesentliche Stütze finden, wenn es gelang, Harnstoffe mit einem ungesättigten Radical (z. B. den Allylthioharnstoff) durch Anlagerung von Bromwasserstoff in das Bromhydrat eines Alkylen- ψ -thioharnstoffs überzuführen; bei dem Allylthioharnstoff z. B. müsste die Reaction folgendermaassen verlaufen:



Die Versuche haben nun in der That ergeben, dass sich Allylthioharnstoff mit der grössten Leichtigkeit in dem angedeuteten Sinne durch Digestion mit rauchender Bromwasserstoffsäure (oder mit rauchender Salzsäure) umsetzen lässt.

Bei dem Allylharnstoff kann man die analoge Umsetzung ebenfalls, aber nicht so vollständig, erzielen.

Das nämliche Verhalten zeigen, wie vorauszusetzen war, auch die Substitutionsproducte des Allylthioharnstoffs; Versuche in dieser Richtung sind in der weiter unten mitgetheilten Arbeit des Hrn. Bernhard Prager beschrieben.

I. Umlagerung des Allylthioharnstoffs.

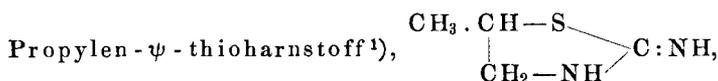
Wird 1 g Allylthioharnstoff (Schmp. 74°) mit 2 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure oder noch bequemer mit 3 ccm rauchender, roher Salzsäure (s. G. = 1.17) 1 Stunde in einer Druckflasche auf 100° erhitzt

1) Da Allylaminbromhydrat, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HBr, durch rauchende Bromwasserstoffsäure in β -Brompropylaminbromhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HBr (nicht in γ -Brompropylaminbromhydrat, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HBr, vergl. diese Berichte XXI, 2675) übergeht, so konnte man durch Analogie schliessen, dass die Anlagerung von HBr an Allylthioharnstoff zu $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CSNH}_2$ (nicht zu $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$) führen würde; bewiesen wird die erste Art der Anlagerung durch die demnächst erscheinende Untersuchung des Hrn. Hirsch, denn er erhielt aus β -Brompropylaminbromhydrat und Rhodankalium bzw. Kaliumcyanat Verbindungen, welche mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen, aus Allylthioharnstoff bzw. Allylharnstoff bereiteten Körpern identisch sind.

und dann die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein Syrup, welcher beim Reiben zu einem Krystallbrei gesteht und sich leicht in Wasser löst. Beim Uebergießen des Syrups mit 33-procentiger Kalilauge hebt sich ein dickes Oel an die Oberfläche, welches man mit Benzol ausschütteln kann; nach dem Verjagen des Benzols bleibt es als eine farblose, dicke Flüssigkeit zurück, welche in der Wärme einen unangenehmen, deutlich basischen Geruch besitzt und sich bei der Destillation unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Ammoniak völlig zersetzt. Nach dem Trocknen bei 90° ergab es bei der Analyse folgende Werthe:

	Ber. für C ₄ H ₉ N ₂ S	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41.38	41.58	—	—, pCt.
H	6.90	7.09	—	— »
N	24.14	—	23.46	— »
S	27.59	—	—	27.80 »

Die Base ist also isomer mit dem Allylthioharnstoff und kann im Hinblick auf die weiter unten beschriebenen Umsetzungen als



bezeichnet werden. Der Körper löst sich, ähnlich den früher genannten Pseudothioharnstoffen mit so stark alkalischer Reaction in Wasser auf, dass man die Lösung titriren kann; so wurden zur Neutralisation:

von	verbraucht	berechnet
0.9263 g Base	7.7	8.0 ccm normale Salzsäure,
2.3599 g »	19.9	20.3 ccm » » .

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein Platinsalz, (C₄H₉N₂S)₂H₂PtCl₆ als orangegelbe Fällung, welche aus warmem Wasser in derben Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates anschießt:

Ber. für (C ₄ H ₉ N ₂ S) ₂ PtCl ₆		Gefunden
Pt	30.27	30.43 pCt.

Das Goldsalz der Base krystallisirt aus warmem Wasser in gelben gezackten Nadeln.

Das Pikrat ist eine schwerlösliche, aus heissem Wasser krystallisirbare Verbindung, welche unter vorangehendem Erweichen bei 198—200° schmilzt.

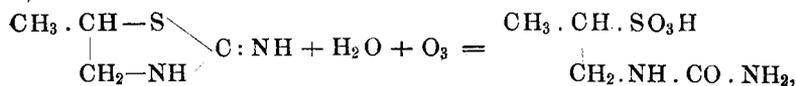
¹⁾ Dieser Name ist statt der längeren Bezeichnung β -Methyläthylen- ψ -thioharnstoff (vergl. die Nomenclatur in diesen Berichten XXII, 1145) gewählt.

Um die oben angegebene Constitutionsformel zu beweisen, wurde die

Oxydation der Base nach der bereits früher ¹⁾ angewandten Methode vorgenommen. Zu dem Ende löste man 3.5 g Base in ca. 200 ccm Wasser auf, neutralisirte die Flüssigkeit mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser hinzu, wobei sich eine gelbe klümprige Fällung abschied. Nun wurde das Ganze im Kolben auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Fällung verschwunden und eine klare, vom überschüssigen Brom röthlich gefärbte Flüssigkeit entstanden war. Nach dem Verdunsten der letzteren verblieb ein Syrup, welchen man in sehr wenig heissem Wasser löste und dann über Nacht stehen liess: dabei gestand die Lösung zu einem Brei farbloser, quadratischer Nadelchen, deren Menge nach dem Absaugen und Auswaschen mit ca. 80procentigem Alkohol etwa 2.4 g betrug. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in dem gleichen Gewichte heissen Wassers mit stark saurer Reaction und scheiden sich beim Erkalten in farblosen Krystallkrusten ab. Ihre Analyse ergab:

	Ber. für C ₄ H ₁₀ N ₂ SO ₄	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	26.37	26.80	—	
H	5.50	5.78	—	»
N	15.38	—	15.20	»

Der Körper ist also nach folgender Gleichung aus dem Propylen- ψ -thioharnstoff entstanden:

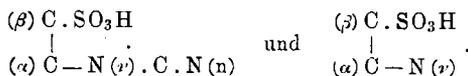


d. h. als β -Methyltaurocarbaminsäure ²⁾ aufzufassen. Die Oxydation des Propylen- ψ -thioharnstoffs ist mithin analog derjenigen des Aethylen- ψ -thioharnstoffs ³⁾ verlaufen, welche zur Taurocarbaminsäure geführt hatte.

Um die Methyltaurocarbaminsäure in das zugehörige β -Methyltaurin zu zerlegen, schliesst man 5 g Säure mit 20 g krystallisiertem Baryt und 20 ccm Wasser in eine Verbrennungsröhre ein und erhitzt 5 Stunden lang auf 140—150°. Die stark nach Ammoniak riechende

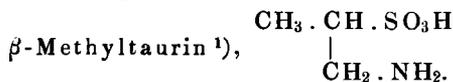
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1142.

²⁾ Im Anschluss an die Nomenclatur für die ψ -Thioharnstoffe (diese Berichte XXII, 1145) ist die Stellung der Substituenten in der Taurocarbaminsäure und im Taurin durch kleine Buchstaben im Sinne folgender Schemata bezeichnet:



³⁾ Diese Berichte XXII, 1143.

Lösung wird alsdann heiss mit Kohlensäure gesättigt, vom Baryumcarbonat abfiltrirt, von geringen Mengen gelösten Baryts durch etwas Schwefelsäure befreit und schliesslich auf ein kleines Volumen eingengt: darnach schießen beim Erkalten der Flüssigkeit wasserklare, rhombische Täfelchen an, welche sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lassen, beim Erhitzen auf Platinblech sich aufblähen und eine schaumige, schwerverbrennliche Kohle hinterlassen. Sie bestehen, wie die beiden Analysen zeigen, aus dem erwarteten

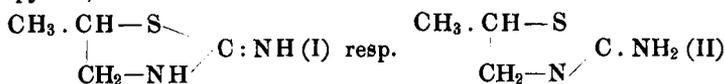


Ber. für C ₃ H ₉ NSO ₃		Gefunden	
		I.	II.
C	25.89	26.29	— pCt.
H	6.47	6.64	— „
S	23.02	—	23.44 „

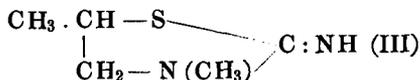
Somit ist die Methyltaurocarbaminsäure unter dem Einflusse des Barytwassers nach der Gleichung $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_9\text{NSO}_3 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ zerfallen.

Oxydation des methylirten Propylen- ψ -thioharnstoffs.

Aehnlich wie für den Aethylen- ψ -thioharnstoff kommen für den Propylen- ψ -thioharnstoff die 2 Formeln



in Betracht. Die Formel I musste den Vorzug verdienen, wenn der Nachweis gelang, dass durch Methylierung des Propylen- ψ -thioharnstoffs eine Monomethylverbindung von der Constitution



entsteht.

Zu dem Ende wurde zunächst das Jodmethylat des Propylen- ψ -thioharnstoffs, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ bereitet; es scheidet sich in farblosen, derben Prismen aus, wenn man eine Mischung von Base und Methylalkohol in etwa gleichen Gewichtsmengen mit Methyljodid unter Kühlung versetzt und die Mischung langsam verdunsten lässt. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit einem Gemisch von Holzgeist und Aether gewaschen, schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 171—172° und ergaben bei der Analyse:

Jod 49.36 pCt.; berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{SJ}$: 49.22 pCt.

¹⁾ Siehe Note ²⁾ auf Seite 2987.

Uebergiesst man das Jodmethylat mit starker Kalilauge, so hebt sich die methylierte Base als dickes Oel an die Oberfläche und kann durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen werden. Die Base riecht beim Erwärmen stark aminartig, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben stark alkalische Reaction. Zur Oxydation wurden 15 g Base in 300 ccm Wasser gelöst, mit Bromwasserstoff neutralisirt, mit 2 L Bromwasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das anfänglich ausgeschiedene, braune Oel wieder völlig in Lösung gegangen war. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft und der verbliebene braune Syrup (20 g) in 15 ccm heissem Wasser gelöst, wonach sich beim Erkalten kurze, farblose, schief abgesechnittene Prismen (A) von rhomboëderähnlichem Aussehen (ca. 3 g) absetzen, von denen weiter unten die Rede sein wird. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung wird wieder eingedampft und der entstandene Syrup (11 g) mit 15 ccm Wasser und 30 g krystallisirtem Barythydrat 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Den Rohrinhalt, welcher viel Ammoniak enthält, befreit man durch Kohlen-säure resp. Schwefelsäure vom gelösten Baryt, dampft das Filtrat ein, löst den verbliebenen Syrup in ca. 40 ccm absolutem Alkohol und lässt die Lösung über Nacht stehen, wonach sich farblose Krystalldrusen (3 g) abcheiden. Letztere enthalten, selbst wenn man sie aus 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt, sehr erhebliche Mengen Bromkalium¹⁾ zurück, von denen man sie zweckmässig durch Platinchlorid befreit. Die vom überschüssigen Platin durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, welcher aus 96 procentigem, heissem Alkohol in farblosen, abgeflachten Säulen anschießt. Dieselben sind äusserst wasserlöslich, ertheilen dem Wasser schwach saure Reaction, schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 220—223° und bestehen den Analysen zufolge aus:

	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$	
β - <i>v</i> -Dimethyltaurin,		
	$\text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$	
Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSO}_3$	I. II.	
C 31.37	31.75 —	pCt.
H 7.19	7.64 —	»
S 20.92	— 21.62	»

Durch die Bildung eines Dimethyltaurins ist die Formel III (s. oben) für den Methylpropylen- ψ -thioharnstoff nachgewiesen und die Formel I für den Propylen- ψ -thioharnstoff wahrscheinlich gemacht: trafe nämlich

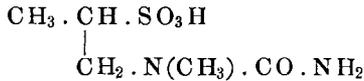
¹⁾ Das Kalium rührt von dem zur Abscheidung der Base aus dem Jodmethylat benutzten Kaliumhydrat oder aus dem Digestionsrohr her.

für letzteren die Formel II zu, so würde das Methylproduct voraussichtlich die Constitution

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{S} \\ | \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{N} \quad \quad \quad \text{C} \cdot \text{NHCH}_3 \end{array}$$

und bei der Oxydation β -Methyltaurin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, neben Methylamin geliefert haben.

Die weiter oben erwähnten Krystalle (A) lassen sich aus wenig warmem Wasser umkrystallisiren, geben eine stark sauer reagierende Lösung, beginnen über 200° zu sintern, schmelzen zwischen 230 bis 240° zu einer trüben Flüssigkeit unter Schäumen zusammen und bestehen offenbar aus Dimethyltaurocarbaminsäure,



(Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4$: 16.32 pCt., gefunden 16.71 pCt. Schwefel).

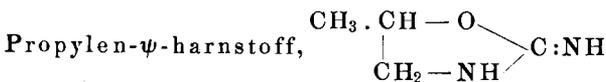
II. Umlagerung des Allylharnstoffs.

Während eine wässrige oder schwach salzsaure Lösung von Allylharnstoff durch wässrige Pikrinsäure nicht gefällt wird, scheidet sich sofort ein schwer lösliches Pikrat ab, wenn man Allylharnstoff (1 g) mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure (5 ccm) 2—3 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup eindampft und darauf mit 1procentiger Pikrinsäurelösung vermischt.

Das Pikrat lässt sich aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln erhalten, schmilzt bei 185—186° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$:

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_8$	I.	II.
C	36.47	37.09	36.67 pCt.
H	3.34	3.65	3.63 »
N	21.28	21.88	— »

Es liegt also das Pikrat einer mit dem Allylharnstoff isomeren Base vor, welche mit der aus β -Brompropylaminbromhydrat und Kaliumcyanat erhaltlichen identisch ¹⁾ ist und daher als

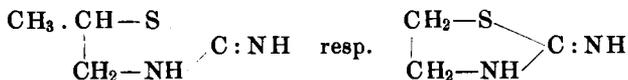


zu bezeichnen ist.

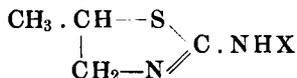
¹⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung von Ph. Hirsch.

III. Umlagerung aromatischer Allylthioharnstoffe.

Die in der folgenden Abhandlung mitgetheilte Untersuchung des Herrn Bernhard Prager lässt ersehen, dass aromatische Allylthioharnstoffe der Formel: $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{NH} . \text{CS} . \text{NHX}$ sich mittelst starker Salzsäure in isomere ψ -Thioharnstoffe umlagern: während aber den aus Allylthioharnstoff bezw. β -Brompropylamin resp. aus Bromäthylamin erhältlichen ψ -Thioharnstoffen nach dem Verhalten ihrer Methylverbindungen zu urtheilen die Diimidformel:



zukommt, ist den aus aromatischen Allylthioharnstoffen erhältlichen ψ -Thioharnstoffen aus analogen Gründen die Amidformel:



zuzuschreiben.

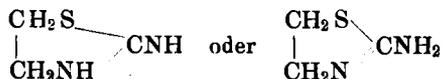
534. B. Prager: Ueber aromatisch substituirte Pseudothioharnstoffe.

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

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung über »Umlagerung der Allylharnstoffe in isomere Basen« theile ich die Ergebnisse einiger Versuche mit, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel angestellt habe.

Dem aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium erhaltenen Aethylen- ψ -thioharnstoff¹⁾ kann, wie sich aus seinem Oxydationsproducte und den Spaltungsproducten des letzteren ergibt, nur die Constitution:



zukommen. Die Einwirkung von Jodmethyl, welche zu dem Körper $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{S} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CNH}$ führte, sprach aber für die erstere, d. i. die Diimidformel. Auch dem Propylen- ψ -thioharnstoff, welchen man entweder

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1142.