

der bei der Benzylirung des Acetoxims nach Japp und Klingemann entstehenden festen Körpers anzuklären.

Die Analyse desselben stimmt nicht auf die Zusammensetzung des β -Benzyläthers. Mit Hrn. Köster studire ich weiter die Umlagerungen bei den Benzilmonoximen und Benzildioximen¹⁾.

Bis jetzt sind die Resultate in bester Uebereinstimmung mit der von Hantzsch und Werner begründeten Stereochemie des Stickstoffs.

Für seine werthvolle Unterstützung auch bei diesem Theile meiner Untersuchung sage ich Hrn. Dr. Eduard Voit meinen Dank.

Leipzig. Universitätslaboratorium von Hrn. Prof. W. Ostwald.

553. Fred. W. Rothschild: Ueber einige Harnstoffderivate der Amidozimmtsäuren.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium DCCCIII.)

(Eingegangen am 13. November.)

In der Reihe der Harnstoffderivate und Thioharnstoffderivate der aromatischen Säuren fehlten bisher die Abkömmlinge der Zimmtsäure.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Hofmann habe ich es unternommen, einige dieser Körper darzustellen, und sollen die Ergebnisse meiner Versuche im folgenden niedergelegt werden.

o-Uramidozimmtsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Setzt man zu der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der *o*-Amidozimmtsäure eine wässrige Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat, so scheidet sich sofort ein dicker Krystallbrei von hellgelb gefärbten mikroskopischen Nadeln aus.

Dieser Krystallbrei wurde abfiltrirt und durch Waschen mit kaltem Wasser von dem gebildeten Chlorkalium befreit. Die Ausbeute betrug circa 90 pCt. der berechneten Menge. Zur Reinigung wurde der Körper in kleinen Portionen aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Er ist geschmacklos. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt er einen indolartigen Geruch. Seine wässrige Lösung reagirt sauer. In Ammoniak wie auch in heisser Salzsäure ist er löslich.

¹⁾ In Fortsetzung der Versuche von E. Günther und mir. *Annal. d. Chem.* 252, 44.

Elementaranalyse:

Ber. für (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃)		Gefunden	
C	58.25	57.39	— pCt.
H	4.85	5.09	— »
N	13.59	—	13.32 »

o-Thiouramidozimmtsäure, NH₂.CS.NH.C₆H₄.CH:CH.COOH.

Um diese Verbindung zu erhalten, stellte ich zuerst die *o*-Rhodanamidozimmtsäure, CNSH.H₂N.C₆H₄.CH:CH.COOH, dar. Dieselbe entsteht wenn man zu einer möglichst concentrirten kalten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der *o*-Amidozimmtsäure die Lösung einer äquimolecularen Menge von Rhodankalium hinzufügt. Nach kurzer Frist schiessen allmählich büschelförmige Aggregate scharf ausgeprägter, prismatischer Krystalle an, die einen geringen Stich ins Braune zeigen. Diese werden abfiltrirt und zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt circa 45 pCt. der berechneten Menge. Die Verbindung schmilzt unter Gasentwicklung bei 152° und erzeugt auf dem Platinblech einen indolartigen Geruch. Sie hat einen stark sauren Geschmack, löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol und in heissem Wasser und lässt sich aus letzterem umkrystallisiren. Ihre Lösung röthet Lakmus und liefert mit Eisenchlorid die für rhodanwasserstoffsäure Salze charakteristische Rothfärbung.

Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und lieferte alsdann folgende Zahlen:

Ber. für (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S)		Gefunden	
C	54.05	53.89	— pCt.
H	4.50	4.61	— »
S	14.41	—	14.75 »

Die Umwandlung dieses Rhodanids in die entsprechende Thiouraminsäure wurde dadurch erzielt, dass man ungefähr ein Gramm, fein pulverisirt, einer Temperatur von 110—120°, während 18 Stunden aussetzte. Nach dem Ausziehen mit siedendem Alkohol blieb ein rein weisser Körper ungelöst zurück, der mit Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr lieferte. Die Schwefelbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz erwies, dass die erwünschte Verbindung, die *o*-Thiouramidozimmtsäure vorlag.

Ber. für (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S)		Gefunden	
S	14.41	14.73	pCt.

Der Körper besitzt einen bitteren Geschmack, und seine Lösung röthet Lakmus. Im Capillarröhrchen erbitzt, sintert er allmählich zusammen und schmilzt dann bei 236—239°. In heissem Eisessig sowie auch in Ammoniak ist er leicht löslich. Durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung lässt er sich entschwefeln.

o-Allylthiouramidozimmtsäure,
 $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH : COOH$.

Ein Gramm Orthoamidozimmtsäure wurde mit einem Ueberschuss von Allylsenföl im geschlossenen Rohr bei 100° anderthalb Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten stellte der Röhreninhalt eine weisse krystallinische Masse dar, die, um sie vom anhaftenden Senföl zu befreien, mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug circa ein Gramm. Zur Analyse krystallisirte ich die Verbindung aus sehr wenig heissem Eisessig unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung um. Der Körper stellt weisse Nadeln dar, welche bei $204-208^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Er ist geschmacklos; in Alkalien leicht, in Alkohol etwas löslich. Seinen Schwefel giebt er an Silberoxyd ab.

Elementaranalyse:

	Ber. für $(C_{13}H_{14}N_2O_2S)$	Gefunden	
C	59.54	58.73	— pCt.
H	5.34	5.53	— »
S	12.21	—	11.57 »

o-Phenylthiouramidozimmtsäure,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Ein Gramm *o*-Amidozimmtsäure wurde mit einem Ueberschuss von Phenylsenföl auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Die gelbe Amidozimmtsäure hatte sich vollständig in eine weisse krystallinische Masse verwandelt. Zur Reinigung wurde dieselbe vom überschüssigen Phenylsenföl abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und, um noch anhaftende Spuren von Phenylsenföl völlig zu entfernen, auf einer Thonplatte ausgebreitet. Aus einem Gramm der *o*-Amidozimmtsäure erhält man ein Gramm der neuen Verbindung. Zur Analyse wurde dieselbe aus Eisessig umkrystallisirt und der nunmehr rein weisse Körper wiederum mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Elementaranalyse:

	Ber. für $(C_{16}H_{14}N_2O_2S)$	Gefunden	
C	64.42	63.74	— pCt.
H	4.69	4.79	— »
S	10.73	—	10.76 »

Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt der Körper stechende Dämpfe; er schmilzt unter Gasentwicklung zwischen 235° und 237° und ist sowohl in Natronlauge und Ammoniak wie auch in Salzsäure löslich. Durch alkalische Blei- oder Silberlösung wird er entschweifelt mit Platinchlorid verbindet er sich unter Bildung eines in heissem Wasser und in Alkohol löslichen Doppelsalzes. Er besitzt keinen Geschmack.

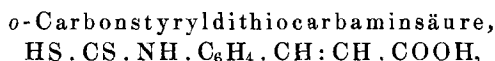
Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die
o-Amidozimmtsäure.

In der Erwartung, zu dem Dicarbonstyrylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH})_2$, zu gelangen, erhitzte ich zwei Gramm *o*-Amidozimmtsäure mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zwei Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr. Beim Erkalten war der zum Theil harzige Röhreninhalt mit zu Büscheln vereinigten Nadeln reichlich durchsetzt; dieselben, etwa 2.5 g, wurden durch Waschen mit Petroläther von den harzigen Nebenproducten befreit, mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse:

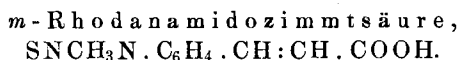
Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}_2)$		Gefunden		
C	50.20	49.39	—	— pCt.
H	3.76	4.13	—	— »
N	5.85	—	6.39	— »
S	26.77	—	—	25.83 »

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass die Reaction nicht im erwarteten Sinne verlaufen, sondern dass sich zu einem Molekül der Amidozimmtsäure ein Molekül Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich unter Bildung von



hinzu addirt hat.

Die neue Verbindung, welche weisse mikroskopische Prismen darstellt, schmilzt bei $185\text{--}187^\circ$. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Auch in Ammoniak ist sie löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Bleioxyd in alkalischer Lösung wird sie entschweifelt.



Anstatt Rhodankalium auf das salzsaure Salz der *m*-Amidozimmtsäure einwirken zu lassen, musste man, um die Rhodanamidosäure zu erhalten, freie *m*-Amidozimmtsäure und wässrige Rhodanwasserstoffsäure in Anwendung bringen; der Grund hierfür lag in der überaus grossen Löslichkeit der neuen Verbindung, welche es unmöglich machte, sie vom gleichzeitig gebildeten Chlorkalium zu trennen.

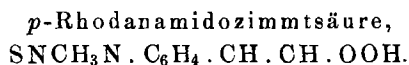
Eine berechnete Menge in Wasser suspendirten Kupferrhodanürs wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. In der auf diese Weise bereiteten wässrigen Lösung der Rhodanwasserstoffsäure wurde eine

äquimolekulare Menge *m*-Amidozimmtsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute war quantitativ. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus sehr wenig heissem Alkohol und Trocknen im Vacuum war der Körper analysenrein.

Elementaranalyse:

	Ber. für (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S)	Gefunden	
C	54.05	54.28	— pCt.
H	4.50	4.95	— »
N	12.77	—	12.60 »

Die neue Verbindung schmilzt bei 148—149°. Auf dem Platinblech erhitzt, liefert sie Dämpfe, die zum Husten reizen. Sie hat einen sehr sauren Geschmack, röthet Lakmus und giebt mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. In Wasser und in heissem Eisessig löst sie sich. In Ammoniak ist sie ebenfalls löslich und wird aus dieser Lösung mittelst Salzsäure gefällt. Alkohol löst den Körper auch in der Kälte reichlich auf.



Lässt man möglichst concentrirte kalte wässrige Lösungen molecularer Mengen von Rhodankalium und von dem salzsauren Salze der *p*-Amidozimmtsäure auf einander einwirken, so scheidet sich unter Abspaltung von Chlorkalium das erwartete Rhodanid nach wenigen Augenblicken in Form eines aus mikroskopischen, hell gelbbraun gefärbten Nadeln bestehenden Krystallbreies aus. Dieser wird abfiltrirt und zur Entfernung des Chlorkaliums mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ, und zwar ist der Körper analysenrein. Mit Eisenchlorid liefert er die für Rhodanide charakteristische Rothfärbung. In heissem Wasser ist der Körper leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Ber. für (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S)	Gefunden	
C	54.05	53.80	— — pCt.
H	4.50	4.78	— — »
N	12.60	—	12.52 — »
S	14.41	—	— 14.01 »

Ebenso wie die Orthoverbindung besitzt der Körper einen stark sauren Geschmack, und seine Lösung röthet Lakmus. Die geringe Färbung der Verbindung lässt sich durch Behandeln mit Thierkohle nicht entfernen. In Alkohol und Anilin löst sich der Körper in der

Kälte, auch in kaltem Wasser ist er ziemlich leicht löslich. Plötzlich erhitzt, zersetzt er sich unter Gasentwicklung. Im Capillar-Röhrchen jedoch ist er bei 272° noch nicht geschmolzen. Er liefert ferner ein weisses Silbersalz.

Es wurde nun versucht, dieses Rhodanid; ganz analog der entsprechenden Orthoverbindung, in das gewünschte Harnstoffderivat überzuführen. Stellt man den Versuch mit minimalen Mengen an, so wandelt sich thatsächlich der vorher in Alkohol leicht lösliche Körper schon beim Erhitzen auf 100—110° in einen sogar in heissem Alkohol unlöslichen gelben Körper. Wendet man jedoch eine grössere Menge, ja sogar nur ein Gramm zum Versuch an, so bedarf es schon einer ungleich längeren Zeit und einer bedeutend gesteigerten Temperatur, um die Umwandlung zu vollziehen. Hierbei scheint auch eine theilweise Zersetzung vor sich zu gehen, weshalb denn ein anderer Weg eingeschlagen wurde, um die Atomwanderung zu erzielen.

Eine wässerige Lösung des Rhodanids wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand dann noch einige Stunden bei 100° erhalten. Schon hatte sich die Umwandlung vollzogen — der Körper war sogar in heissem Wasser nicht mehr löslich. Die schwach gelb gefärbte Verbindung wurde mit siedendem Wasser ausgekocht, gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Schwefelbestimmung bestätigte, dass die erwünschte Thiouramidosäure vorlag:

Ber. für (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S)	Gefunden
S 14.41	14.52 pCt.

Die neue Verbindung ist vollkommen geschmacklos. Durch Silber- oder Bleioxyd in alkalischer Lösung wird sie mit Leichtigkeit entschwefelt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Gasentwicklung, im Capillar-Röhrchen jedoch ist sie bei 273° noch nicht geschmolzen.

Versuche, die *m*-Rhodanamidozimmtsäure in den entsprechenden Thioharnstoff zu verwandeln, wie auch die darauf hienzielenden Versuche, die *m*- und die *p*-Uramidozimmtsäuren zu erhalten, sind mangels Materials und Zeit noch nicht abgeschlossen.