

Verharzung ein und konnte ich aus diesem Product trotz wiederholten Reinigungsversuchen keinen krystallisirten Körper erhalten.

Den restirenden Theil unterwarf ich deshalb noch einer Sublimationsprobe, wobei kleine gelbe Nadelchen an der Wand des Trichters sich festsetzten. Aus Alkohol krystallisirten sie in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 65°. Eine qualitative Prüfung zeigte Chlor an, was zum Schlusse berechtigen könnte, dass das *m*-Toluolazochlor-

benzol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} = \text{N} - C_6H_4Cl \\ \diagdown \\ \text{1} \end{matrix}$, vorliege. Eine quantitative Analyse

dieses Körpers, sowie eine Wiederholung der Reaction mit Phosphor-pentachlorid konnte wegen Mangel an Substanz und Zeit nicht mehr ausgeführt werden.

Zürich. Techn. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

68. Ferd. Tiemann: Ueber schwefelhaltige Umwandlungsproducte der Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1890 vom Verfasser.]

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel¹⁾ oder Thionylchlorid²⁾ auf trockenes Ammoniak entsteht der nach der empirischen Formel N_2S_2 zusammengesetzte Schwefelstickstoff; ternäre Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel und Wasserstoff sind meines Wissens bis jetzt nicht bekannt.

Aus den Amidoximen lassen sich ohne Schwierigkeit Substanzen gewinnen, welche Stickstoff gebunden an Schwefel enthalten. Ich habe versucht, daraus ternäre Verbindungen abzuspalten, welche aus Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff bestehen. Diese Versuche haben nicht zu dem angestrebten Ziele geführt, wohl aber eine Anzahl organischer Verbindungen kennen gelehrt, in deren Molekülen ein Rest des dem Hydroxylamin NH_2OH entsprechend zusammengesetzten hypothetischen Hydrosulfamins NH_2SH angenommen werden muss.

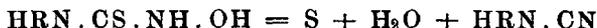
¹⁾ Fordas und Gélis Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 71 und LXXX. 258.

²⁾ Michaelis, Zeitschrift für Chemie VI, 640.

Bemerkenswerth ist die zersetzende Einwirkung, welche das Hydroxylamin und viele seiner Derivate auf manche schwefelhaltige Substanzen ausüben.

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass das Hydroxylamin sich an Senföle unter Bildung eines nach der allgemeinen Formel $\text{HRN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ zusammengesetzten Hydroxylthioharnstoffs addirt und sich demnach gegen Senföle genau wie Ammoniak und andere substituirte Ammoniake verhält.

Die Hydroxylthioharnstoffe sind im hohen Grade unbeständig und werden, für sich allein oder in Lösungen erhitzt, unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel und Abspaltung von Wasser nach der Gleichung:



in ein monosubstituirtes Cyamid umgewandelt.

Ueber die nämliche Beobachtung hat auch E. Fischer ²⁾ berichtet.

Das Endproduct der in Lösung und bei erhöhter Temperatur erfolgenden Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle ist mithin eine schwefelfreie organische Verbindung. Die betreffenden Versuche hat Hr. Dr. L. Voltmer im hiesigen Laboratorium ausgeführt und in einer folgenden Mittheilung näher beschrieben.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man ein Derivat des Hydroxylamins, das Benzenylamidoxim, oder andere Amidoxime auf Schwefelkohlenstoff einwirken lässt. In diesem Falle bilden sich Verbindungen, in welchen Stickstoff gebunden an Schwefel anzunehmen ist. Ich habe eine hierauf bezügliche kurze Mittheilung ³⁾ bereits vor einiger Zeit gemacht.

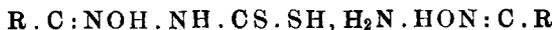
Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak in Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht bekanntlich nach der Gleichung:



dithiocarbaminsaures Ammoniak.

Analog verhalten sich die monosubstituirtten Ammoniake der aliphatischen Reihe, während bei der Wechselwirkung zwischen Schwefelstoff und aromatischen Monaminen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff alsbald disubstituirtte Thiocarbamide von der allgemeinen Formel $\text{RHN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ resultiren.

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoxime durfte man mithin erwarten, dass entweder Substitutionsproducte des dithiocarbaminsauren Ammoniaks von der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 1939.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1935.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2394. Siehe auch L. H. Schubart *ibid.* XXII, 2411.

oder Substitutionsproducte des Thioharnstoffs von der Formel:



entstehen würden.

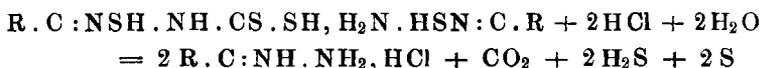
Versuche, welche Hr. G. Crayen mit dem Benzenylamidoxim ausgeführt hat, zeigen, dass die Reaction in dem zuerst in's Auge gefassten Sinne verläuft, dass aber die sich bildenden substituirten dithiocarbaminsauren Ammoniake gleichzeitig den Sauerstoff der darin vorhandenen Oximidogruppen gegen Schwefel austauschen, so dass bei der in alkoholischer Lösung erfolgenden Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoxime nach der Gleichung:



schwefelhaltige Körper entstehen, welche man als dithiocarbamid-sulfimsaure Amidosulfime bezeichnen kann und aus denen die den Amidoximen $R.C:NOH.NH_2$ entsprechenden Verbindungen der Schwefelreihe, die Amidosulfime, $R.C:NSH.NH_2$, abzuschneiden sein sollten. Aus den Amidosulfimen durfte man hoffen, das dem Hydroxylamin $H_2N.OH$ entsprechende Hydrosulfamin $H_2N.SH$ zu gewinnen.

Diese Hoffnungen haben sich bis jetzt nicht verwirklicht; aus den bislang angestellten Versuchen geht vielmehr mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Amidosulfime $R.C:NSH.NH_2$ und das Hydrosulfamin $H_2N.SH$ im freien Zustande nicht beständig sind.

Die dithiocarbamid-sulfimsauren Amidosulfime sind äusserst zersetzliche Substanzen. Unter der Einwirkung von wässriger Salzsäure zerfallen sie nach der Gleichung:



in chlorwasserstoffsäure Amidine, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Diese Umsetzung erfolgt glatt und gestattet eine bequeme Umwandlung der Amidoxime in die in salzsaurer Lösung beständigen Amidine.

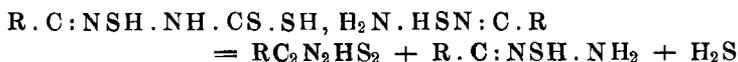
Wenn man die dithiocarbamid-sulfimsauren Amidosulfime für sich oder in Lösung erhitzt, so bilden sich sehr beständige schwefelhaltige Verbindungen, welche die am leichtesten fassbaren Producte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Amidoxime sind. Zu dieser Körperklasse gehören die beiden schwefelhaltigen Verbindungen, welche L. H. Schubart durch Erhitzen von Benzenylamidoxim bezw. *p*-Homobenzenylamidoxim mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge erhalten und loc. cit. beschrieben hat.

Die Bildung dieser Substanzen lässt sich unter den von L. H. Schubart inne gehaltenen Bedingungen durch die bereits früher¹⁾ von mir mitgetheilte Gleichung:

$$R.C:NOH.NH_2 = RCN_2H_3O + CS_2 = R.C_2N_2HS_2 + H_2O$$

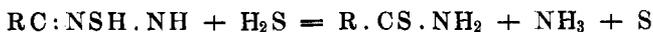
veranschaulichen; d. h. bei Anwesenheit von Alkali findet eine Condensation von Amidoxim und Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Wasser statt. Neben den mit der Formel $RC_2N_2HS_2$ zusammengesetzten beständigen Verbindungen treten aber auch in diesem Falle Zerfallproducte auf, wie man sie bei der inneren Condensation von dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfimen erhält.

Versucht man, sich über letzteren Process durch Aufstellung einer Gleichung Rechenschaft zu geben, so gelangt man zu dem folgenden Ausdruck:



d. h. neben dem Körper $RC_2N_2HS_2$ sollten sich bei der inneren Condensation der dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfime ein Amidosulfim und Schwefelwasserstoff bilden.

Thatsächlich hat ein Amidosulfim als Product einer derartigen Condensation bislang nicht nachgewiesen werden können; an Stelle desselben treten immer ein Thioamid, Ammoniak und freier Schwefel auf, welche Körper unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus dem hypothetischen Amidosulfim, wie die Gleichung:



zeigt, leicht entstehen können.

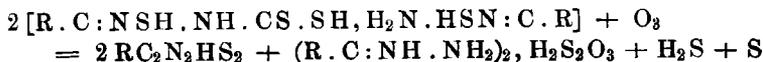
Wenn man fertig gebildete dithiocarbamidossulfimsaure Amidosulfime mit Alkalilauge behandelt, so werden sie vollständig zersetzt; Thioamide treten dabei in nur kleiner Menge und die beständigen Verbindungen von der Formel $RC_2N_2HS_2$ in noch geringerer Menge auf. Als Hauptproduct wird Amidin gebildet.

Dieser Befund zeigt, dass Amidoxime und Schwefelkohlenstoff im Sinne der mitgetheilten Gleichung sich bei Anwesenheit von Alkali unter Wasserabspaltung direct zu den Körpern von der Formel $RC_2N_2HS_2$ vereinigen können, und dass der Bildung der letzteren nicht unter allen Umständen die Bildung von dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfimen vorausgeht.

Erhitzt man die dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfime bei Zutritt der Luft längere Zeit zum Schmelzen, so werden nur kleine Mengen von Thioamiden gebildet. Die Producte der ersten Reactionsphase nehmen unter diesen Bedingungen aus der Luft Sauerstoff auf und neben den schwefelhaltigen beständigen Verbindungen von der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2394.

Formel $\text{RC}_2\text{N}_2\text{HS}_2$, Schwefel und Schwefelwasserstoff kann aus der Schmelze Amidinthiosulfat isolirt werden, welche Zersetzung die Gleichung:



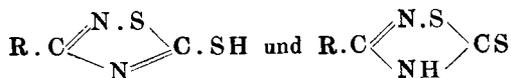
veranschaulicht.

Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft liefern mithin Schwefelwasserstoff und Amidosulfim Amidinthiosulfat; man ersieht aus der obigen Gleichung, dass dem thatsächlichen Befunde entsprechend bei dieser Zerlegung neben der letzteren Verbindung freier Schwefel und Schwefelwasserstoff auftreten müssen.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass die Deutung der beobachteten Zersetzungen der dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfime keinerlei Schwierigkeiten bietet.

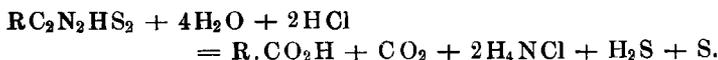
Wie sind nun die nach der Formel $\text{RC}_2\text{N}_2\text{HS}_2$ zusammengesetzten Verbindungen constituirt?

Nach ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Bildungsweise kommen die beiden folgenden Formeln:



in Betracht.

Die betreffenden Verbindungen sind, wie mehrfach betont wurde, äusserst beständig; von concentrirter Salzsäure werden sie erst unter Druck und bei einer Temperatur von 150° zerlegt; als Spaltungsproducte sind eine organische Säure, $\text{R}.\text{CO}_2\text{H}$, Kohlensäure, CO_2 , Salmiak, H_4NCl , Schwefelwasserstoff, H_2S , und freier Schwefel constatirt worden, über deren Bildung die nachfolgende Gleichung Aufschluss giebt:



Diese Zerfallproducte stehen mit beiden Formeln im Einklang.

Der Verbindung $\text{R}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{S} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CS}$ entspricht in der Sauerstoffreihe die Verbindung $\text{R}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CO}$.

Eine nach dem letzteren Typus zusammengesetzte Substanz ist das von E. Falck ¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und von Carbonylchlorid u. s. f. auf Benzenylamidoxim darge-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2467 und XIX, 1481.

stellte Benzenylimidoximcarbonyl $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown NH \end{array} CO$. Ich hatte erwartet, dass dieser Körper Tautomerie zeigen, ja vornehmlich im

Sinne der Formel $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C.OH$ reagiren würde. Er ist daher in der zuerst citirten Abhandlung von E. Falek als Benzenylazoximcarbinol bezeichnet worden. Die Bemühungen, in der Substanz eine Hydroxylgruppe nachzuweisen, sind indessen bislang gescheitert; man muss daher bezüglich ihrer Constitution vorläufig bei der zuerst erwähnten Auffassung stehen bleiben und sie dementsprechend Benzenylimidoximcarbonyl nennen.

Anders liegen die Verhältnisse in der Schwefelreihe.

Die Körper von der Formel $RC_2N_2HS_2$ verlieren wie andere organische Sulphydrate (Mercaptane) unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln leicht Wasserstoff, indem 2 Moleküle zu einem Disulfide zusammentreten, aus welchem die ursprünglichen Verbindungen durch Reduktionsmittel ohne Schwierigkeit wieder regenerirt werden können.

Aus diesem Verhalten ergibt sich für die nach dem Typus $RC_2N_2HS_2$ zusammengesetzten Verbindungen die Constitutionsformel:



Sie sind, wie ersichtlich, den Azoximen, $R.C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C.R$, analog zusammengesetzt und daher als Azosulfimcarbosulphydrate und ihre Oxydationsproducte $RC \begin{array}{l} \diagup N.S \\ \diagdown N \end{array} C.S.S.C \begin{array}{l} \diagup S.N \\ \diagdown N \end{array} CR$ als Azosulfimcarbodisulfide zu bezeichnen.

Die Azosulfimcarbosulphydrate zeigen deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften; der Wasserstoff in dem Schwefelwasserstoffrest SH derselben lässt sich unter gleichen Bedingungen wie in anderen Mercaptanen durch Metalle und Alkyle ersetzen, indem Salze von der

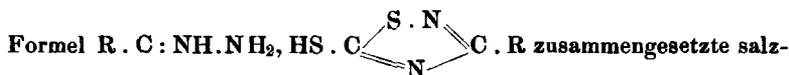
Formel $R.C \begin{array}{l} \diagup N.S \\ \diagdown N \end{array} C.S.M$ ¹⁾ und Aether von der Formel

$R.C \begin{array}{l} \diagup N.S \\ \diagdown N \end{array} CS.Alk.$ ²⁾ entstehen.

¹⁾ M bezeichnet ein einwerthiges Metall.

²⁾ Alk. bezeichnet ein Alkyl.

In einem Falle ist es sogar gelungen, aus den Zersetzungsproducten eines dithiocarbamidofimsauren Amidosulfims eine nach der



artige Verbindung eines Azosulfimcarbosulhydrats mit einem Amidin zu isoliren.

Eine hierunter abgedruckte Mittheilung des Hrn. G. Crayen handelt von der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylamidoxim und *p*-Homobenzenylamidoxim.

Wenn man äquimolekulare Mengen von Benzenylamidoxim und Phenylsenföls zusammenschmilzt, so entsteht, wie Paul Krüger¹⁾ zuerst beobachtet hat, Benzenylphenylthiouramidoxim, $C_6H_5C : NOH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Analog zusammengesetzte Thiouramidoxime sind im hiesigen Laboratorium wiederholt dargestellt worden.

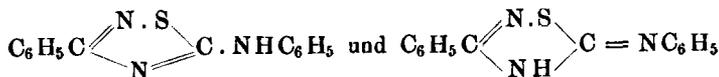
Die Thiouramidoxime sind wie die in dieser Mittheilung zuerst besprochenen Hydroxythioharnstoffe leicht zersetzliche Verbindungen. Wenn man Lösungen der Thiouramidoxime erhitzt, so erfolgt nach einiger Zeit Abscheidung von Schwefel und gleichzeitig entstehen gewöhnlich unerquickliche, harzige Zersetzungsproducte.

Das Benzenylphenylthiouramidoxim wird indessen in eine sehr beständige schwefelhaltige Verbindung umgewandelt, wenn man es in Chloroformlösung mit überschüssigem Phenylsenföls erhitzt. Die beständige schwefelhaltige Verbindung ist nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3S$ zusammengesetzt; sie entsteht aus dem Benzenylphenylthiouramidoxim, wie die Gleichung:



zeigt, einfach durch Abspaltung von Wasser. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass die Zersetzung in diesem Sinne nur bei Anwesenheit von Phenylsenföls glatt verläuft. Unter diesen Umständen treten gleichzeitig alle die Producte auf, welche bei der Wechselwirkung zwischen Wasser und Phenylsenföls entstehen können; Anilin, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Diphenylthioharnstoff und Triphenylguanidin sind als hierher gehörige Zersetzungsproducte des Phenylsenföls nachgewiesen worden.

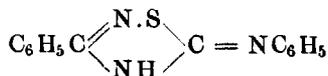
Die nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3S$ zusammengesetzte Verbindung ist ein inneres Condensationsproduct des Benzenylphenylthiouramidoxims. Versucht man, auf Grund der mitgetheilten Bruttoformel und unter Berücksichtigung ihrer Bildungsweise die Constitution der betreffenden Substanz zu deuten, so bieten sich die folgenden beiden Formeln:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1060.

von vornherein als die wahrscheinlichsten dar. Bei dem Erhitzen für sich allein zerfällt der Körper unter Bildung von Benzonitril, bei dem Digeriren mit Salzsäure im Einschussrohr bei 150—160° wird er in Benzoëssäure, Salmiak, Anilin, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kohlensäure zerlegt; das Auftreten aller dieser Zersetzungsproducte ist bei Annahme der einen wie der anderen Formel leicht verständlich.

Wäre die Verbindung nach der zweiten Formel

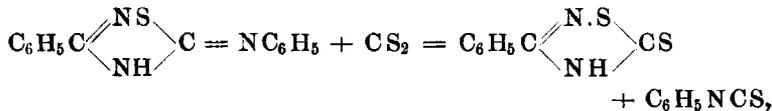


zusammengesetzt, so sollte daraus beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure unter Bildung des Körpers $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NS} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CO}$ Anilin abzuspalten sein, was nicht der Fall ist.

Wässrige Salzsäure wirkt, wie soeben erläutert wurde, erst bei höherer Temperatur und unter Druck ein und veranlasst alsdann den bereits erwähnten vollständigen Zerfall.

Eine Verbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NS} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5$

sollte bei dem Digeriren mit Schwefelkohlenstoff unter Druck nach der Gleichung:



also unter Bildung von Phenylsenföl zerlegt werden. Von der Verbindung,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.S} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CS}$, welche gleichzeitig entstehen müsste, durfte man

erwarten, dass sie durch Verschiebung des Wasserstoffatoms der Imidgruppe alsbald in das von G. Crayen untersuchte, äusserst beständige und leicht zu fassende Benzenylazosulfimcarbosulphydrat,

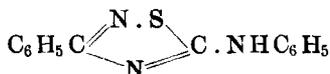
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NS} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C.SH}$ übergehe.

Schwefelkohlenstoff greift indessen die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht an; selbst nicht Spuren von Phenylsenföl und Benzenylazosulfimcarbosulphydrat haben als Producte einer eingetretenen Reaction dabei aufgefunden werden können.

Die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ verhält sich dagegen genau wie andere organische Verbindungen, in deren Molekül ein einwerthiger Anilinrest, $\text{NH C}_6\text{H}_5$, vorhanden ist. Sie zeigt deutlich basische

Eigenschaften und löst sich daher leicht in Säuren, nicht aber in Alkalien auf. Sie giebt ein Nitroso- und ein gut krystallisirendes Acetylderivat. Brom bewirkt alsbald die Substitution des Parawasserstoffatoms im Anilinrest.

Alle diese Umwandlungen sind bei Annahme der Formel:



für die betreffende Substanz leicht verständlich; sie ist demnach als Benzenylazosulfimcarboanilid zu bezeichnen.

Diese Auffassung wird weiter gestützt durch eine bemerkenswerthe Condensation, welche das Benzenylparatolylthiouramidoxim



bei kurzem Erhitzen wenig über seinen Schmelzpunkt erleidet. Die Verbindung giebt dabei ihren gesammten Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff ab, und es entsteht gleichzeitig ein neuer Körper, dessen grosse Beständigkeit ihn als einen Azoximabkömmling charakterisirt. Derselbe ist nach der Formel:



zusammengesetzt und daher als Benzenylazoximcarboparatoluidid zu bezeichnen.

Es ist interessant, dass die zuerst erörterte, bei Anwesenheit von Phenylsenföf erfolgende Condensation einen Azosulfimabkömmling und die zweite, welche ohne Zusatz einer leicht zersetzlichen Schwefelverbindung von Statten geht, ein Azoximderivat liefert. Ich beabsichtige, die Bedingungen, unter denen man zu der einen oder anderen Körperklasse gelangen kann, durch weitere Versuche noch genauer festzustellen. Leider verläuft, wie schon bemerkt wurde, die Zersetzung der meisten Thiouramidoxime wenig glatt; so ist es z. B. bis jetzt nicht gelungen, aus dem Benzenylallylthiouramidoxim,



ein gut charakterisirtes Condensationsproduct zu erhalten.

Die auf die Condensation der Thiouramidoxime bezüglichen Versuche hat Hr. Dr. Hermann Koch ausgeführt und in einer folgenden Mittheilung beschrieben.