

69. Ludwig Voltmer: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin, Aethoxylamin und Benzyloxylamin auf Senföle ¹⁾.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1890 von Hrn. Tiemann.]

Es ist bereits von R. Schiff ²⁾ beobachtet worden, dass Senföle bei der Einwirkung von Hydroxylamin unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden. Der genannte Autor hat indessen die dabei eintretende Reaction nicht weiter aufgeklärt.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Tiemann habe ich diese Vorgänge eingehender studirt und festgestellt, dass das Hydroxylamin sich in erster Phase der Reaction an die Senföle einfach addirt unter Bildung hydroxylierter substituirtur Thioharnstoffe. Diese zerfallen unter Abscheidung von Schwefel in substituirt Cyanamide und Wasser.

Phenylhydroxylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.OH$.

Dieser Körper bildet sich durch Addition von 1 Mol. Hydroxylamin an 1 Mol. Phenylsenfö. Behufs Erzielung guter Ausbeuten sind die nachstehenden Bedingungen innezuhalten: Man lässt das Phenylsenföl mit der wässrigen Lösung des durch Soda in Freiheit gesetzten Hydroxylamins zunächst bei Zimmertemperatur 20—30 Minuten stehen. Sobald sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine Haut bildet, zertheilt man durch kräftiges Schütteln des Kölbchens das Oel zu feinen Tröpfchen in der Flüssigkeit. Ueberlässt man so das Ganze bei einer Temperatur möglichst unter 0° sich selbst, so hat sich nach 10 bis 20 Stunden fast alles Oel in eine Krystallmasse verwandelt, welche man durch Absaugen von etwas unverändertem Phenylsenföl trennt. Man gewinnt die Substanz durch sorgfältiges Waschen mit Chloroform als weisses Krystallpulver.

Durch Umkrystallisiren ist dieser Körper in Folge seiner grossen Zersetzlichkeit nicht zu reinigen. In Wasser und Chloroform ist er fast unlöslich, von Alkohol und Aether wird er dagegen auch in der Kälte ziemlich leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung dunkelviolett bis tief grün. Die Substanz hat nur saure Eigenschaften; es gelang allerdings nicht, ein Metallsalz derselben zu isoliren, doch löst sie sich mit Leichtigkeit in Kalilauge und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Sie schmilzt bei 106° unter Gasentwicklung.

¹⁾ Auszug aus der der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation. Berlin, November 1889.

²⁾ Diese Berichte IX, 574.

Elementaranalyse:

Theorie			Gefunden				
C ₇	84	50.00	50.30	49.52	—	—	—
H ₈	8	4.76	5.34	4.90	—	—	—
N ₂	28	16.67	—	—	16.05	16.69	—
S	32	19.05	—	—	—	—	18.77
O	16	9.52	—	—	—	—	—
168		100.00					

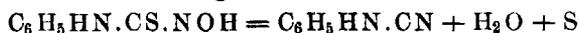
Darstellung von Phenylcyanamid aus Phenylhydroxylthioharnstoff.

Lässt man die beschriebene Einwirkung des Hydroxylamins auf Phenylsenföhl unter Erwärmen vor sich gehen, so erhält man unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel ein dunkles Oel, dessen Bestandtheile höchst schwierig zu isoliren sind.

Fertig gebildeter Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet schon bei längerem Aufbewahren Zersetzung unter Schwefelabscheidung. Die Umwandlung des Phenylhydroxylthioharnstoffs in Phenylcyanamid erfolgt am glattesten, wenn man die erstere Verbindung in möglichst wenig Alkohol löst und die Lösung auf dem Wasserbade schnell zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich aller Schwefel aus. Man kühlt ab und filtrirt. Hat man nicht zu lange erhitzt, so ist das bei dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Oel durch Reiben auf dem Uhrglase leicht zum Krystallisiren zu bringen. Es besteht aus Phenylcyanamid. Die Silberverbindung desselben wurde analysirt:

Theorie für C ₇ H ₅ N ₂ Ag	Gefunden
Ag 48.0	48.1 pCt.

Auch durch vorsichtiges Schmelzen wird der Phenylhydroxylthioharnstoff nach der Gleichung:



in Phenylcyanamid übergeführt. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe bewirken ein Aufschäumen der Schmelze.

Phenyläthoxylthioharnstoff, C₆H₅NH.CS.NH.OC₂H₅.

Beständiger als der Phenylhydroxylthioharnstoff ist der Phenyläthoxylthioharnstoff, welcher sich leicht aus Phenylsenföhl und Aethoxylamin bereiten lässt.

Das hierzu verwendete Aethoxylamin (Aethylhydroxylamin) wurde nach dem Verfahren von Tiemann¹⁾ und Krüger aus Benzenylamidoximäthyläther dargestellt. Die wässrige Lösung des mit Soda

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 737.

in Freiheit gesetzten Aethoxylamins wirkt auf Phenylsenföl in derselben Weise wie die des Hydroxylamins ein; doch kann man in diesem Falle die Reaction bei Zimmertemperatur vor sich gehen lassen. Nach 12 Stunden ist alles Senföl in ein weisses, krystallinisches Pulver umgewandelt. Der Phenyläthoxylthioharnstoff krystallisirt aus warm gesättigter alkoholischer Lösung beim Verdunsten in ziemlich grossen, platten Prismen, welche stark lichtbrechend sind und bei 103° ohne Zersetzung schmelzen.

Ausser in Alkohol und Kalilauge ist diese Substanz auch in Chloroform leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser und in Säuren. Ihre Lösungen geben mit Eisenchloridlösung keine Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden		
C ₉	108	55.1	—	54.8	—
H ₁₂	12	6.1	—	6.6	—
N ₂	28	14.3	—	—	14.0
S	32	16.3	—	—	—
O	16	8.2	—	—	—
	196	100.00			

Der Phenyläthoxylthioharnstoff bleibt, in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, lange unverändert; aber beim Kochen seiner Lösungen spaltet er sich in Phenylecyanamid, Alkohol und Schwefel gemäss folgender Gleichung:



Aus Phenylsenföl und Methoxylamin (Methylhydroxylamin) wurde nach demselben Verfahren Phenylmethoxylthioharnstoff erhalten, welcher aus Alkohol in glänzenden, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es standen mir leider von Methoxylamin nur sehr geringe Mengen zu Gebote; ich habe daher von der Analyse und weiteren Untersuchung des daraus erhaltenen Phenylmethoxylthioharnstoffs Abstand nehmen müssen.

Phenylbenzylloxylthioharnstoff,



Das zur Bereitung dieses Körpers angewandte Benzylhydroxylamin wurde nach V. Meyer und Janny¹⁾ aus dem Benzyläther des Acetoxims gewonnen. Die durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base wurde als solche mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl zusammengebracht. Unter spontaner Erwärmung erstarrte das Oel nach wenigen Augenblicken zu einer festen Krystallmasse. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz in schönen Prismen,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 175.

welche bei 115° schmelzen. Durch die Einwirkung der Wärme spaltet sie sich analog dem Aethylkörper.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Theorie		Gefunden	
C ₁₄	168	65.12	65.25	—
H ₁₄	14	5.42	5.75	—
N ₂	28	10.86	—	—
S	32	12.40	—	12.52
O	16	6.20	—	—
	258	100.00		

o-Tolylhydroxylthioharnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{CS} \cdot \overset{2}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{OH}$.

Zur Darstellung dieses Körpers, empfiehlt es sich, das *o*-Tolylsenföhl in etwa der vierfachen Menge Chloroform zu lösen und mit der wässerigen Hydroxylaminlösung zu übergießen. Lässt man dann an einem kalten Orte stehen, so scheidet sich die Substanz in dem Chloroform in langen, haarfeinen Nadeln ab. Durch Waschen mit Chloroform erhält man sie analysenrein.

Theorie für C ₈ H ₁₀ N ₂ SO		Gefunden
N	15.4	15.8 pCt.

Der Körper schmilzt bei 92° und zersetzt sich meist schon beim Trocknen; er ist fast unlöslich in Chloroform und Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Kalilauge. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Bei längerem Stehen und beim Erwärmen seiner Lösungen scheidet sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält:

o-Tolylcyanamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{H} \cdot \overset{2}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{CN}$,

welches sich auf folgende Weise noch bequemer aus *o*-Tolylsenföhl bereiten lässt.

Die alkoholisch-wässerige Hydroxylaminlösung wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge *o*-Tolylsenföhl versetzt und geschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt Trübung und eine so heftige Reaction ein, dass der Alkohol zuweilen in's Sieden geräth. Um die Bildung von Nebenproducten möglichst zu vermeiden, empfiehlt es sich, etwas zu kühlen. Um die Reaction zu Ende zu führen, kocht man die Flüssigkeit einmal auf. Ist der *o*-Tolylhydroxylthioharnstoff vollständig zersetzt, so tritt die oben erwähnte Farbenreaction mit Eisenchlorid nicht mehr ein. Man kühlt, filtrirt den Schwefel ab, fügt zu der Lösung Aether und schüttelt mit nicht zu concentrirter Kalilauge tüchtig aus. In dem Aether bleibt hauptsächlich Monotolylharnstoff zurück, während Tolylcyanamid von der Kalilauge aufgenommen und

daraus durch Essigsäure gefällt wird. Behufs vollständiger Reinigung wird das *o*-Tolylcyanamid in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Eiswasser gefällt.

Stickstoffbestimmung:

Theorie für $C_8H_8N_2$		Gefunden
N	21.2	21.3 pCt.

Aus der alkoholischen Lösung fällt alkoholische Silberlösung, ein weisses, am Licht sich dunkelfärbendes Silbersalz.

Silberbestimmung:

Theorie für $C_8H_7N_2Ag$		Gefunden
Ag	45.8	45.3 pCt.

Das *o*-Tolylcyanamid ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 77° .

Es löst sich glatt in Kalilauge und ziemlich leicht in Säuren, doch wird es beim Erhitzen mit Salzsäure verändert. Bei der Darstellung schon geht ein kleiner Theil durch Addition von Wasser in Monotolylharnstoff über; derselbe schmilzt bei 189° . Seine Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse controlirt.

o-Tolylbenzylthioharnstoff,



bildet sich direct beim Zusammenbringen des *o*-Tolylsenföls mit freiem Benzylhydroxylamin unter Wärmeentwicklung. Die aus Alkohol gewonnenen Krystalle, welche bei 125° schmelzen, stimmen in Aussehen und Verhalten mit dem Phenylbenzylthioharnstoff nahezu überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	66.18	66.50	—
H_{16}	16	5.88	6.33	—
N_2	28	10.29	—	10.40
S	32	11.76	—	—
O	16	5.89	—	—
	<u>272</u>	<u>100.00</u>		

α -Naphtylhydroxylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$.

Die concentrirte wässrige Lösung des Hydroxylaminchlorhydrats und der Soda werden mit der concentrirten ätherischen Auflösung des α -Naphtylsenföls in einem Kölbchen übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 1—2 Tagen ist der Harnstoff in der ätherischen Flüssigkeit mit fast quantitativer Ausbeute abgeschieden. Aus Alkohol unkrystallisirt, bildet er schön perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 116° .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	60.6	61.0	—
H ₁₀	10	4.6	4.9	—
N ₂	28	12.8	—	12.7
S	32	14.6	—	—
O	16	7.4	—	—
	218	100.0		

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid dunkelblaue bis grüne Färbungen. Die Substanz ist in Wasser, Chloroform und Säuren unlöslich.

 α -Naphtylcyanamid, C₁₀H₇NH.CN.

Die alkalische Lösung des α -Naphtylhydroxylthioharnstoffs wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Verdünnen vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt. Der Niederschlag wird mit Chloroform, welches unveränderten Thioharnstoff nicht löst, ausgezogen. Die durch nochmaliges Lösen in Kalilauge und Fällen rein erhaltene Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden	
C ₁₁	132	78.57	78.28	—
H ₈	8	4.77	5.07	—
N ₂	28	16.66	—	16.44
	168	100.00.		

Die durch ammoniakalische Silberlösung gefällte, weisse Silberverbindung ergab folgenden Silbergehalt.

	Theorie für C ₁₁ H ₇ N ₂ Ag	Gefunden
Ag	39.27	39.16 pCt.

Das in feinen, verfilzten Nadelchen krystallisirende α -Naphtylcyanamid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und in Kalilauge. Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge eine schön blaue Fluorescenz.

Obwohl die Substanz in Säuren nur schwer ohne Veränderung in Lösung zu bringen ist, glaube ich sie dennoch ihres relativ niedrigen Schmelzpunktes und ihrer übrigen Eigenschaften wegen als nicht polymerisirtes α -Naphtylcyanamid ansprechen zu dürfen. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht sie in einen, in feinen Nadeln krystallisirenden, bei 209—210° schmelzenden Körper über, der gegen Alkalien und verdünnte Säuren indifferent ist.

α -Naphtylbenzyloxythioharnstoff

Der aus Naphtylsenföl und freiem Benzylhydroxylamin gewonnene Thioharnstoff gleicht in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Phenylproduct. Er schmilzt bei 132—133°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden
C ₁₈	216	70.13	70.28
H ₁₆	16	5.20	5.55
N ₂	28	9.09	—
S	32	10.39	—
O	16	5.19	—
	308	100.00.	

Allylsenföl und Hydroxylamin.

Das Additionsproduct des Hydroxylamins an Allylsenföl konnte nicht isolirt werden. Doch bestätigte sich auch hier das allgemeine Zutreffen der aufgefundenen Reaction zwischen Senfölen und Hydroxylamin. Beim Zusammenbringen und Erwärmen beider Körper in alkoholischer Lösung trat eine heftige Reaction ein, bei welcher sich wie immer der Schwefel des Senföls abschied. Beim Eindampfen ergab sich ein Oel von den Eigenschaften des Allylcyanamids, welches aber wegen seiner schlechten Krystallisationsfähigkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

Phenylbenzyloxyharnstoff, $C_6H_5NH.CO.NH.OCH_2.C_6H_5.$

Der von Dresler und Stein¹⁾ dargestellte Hydroxylharnstoff $H_2N.CO.NH.OH$ ist eine leicht veränderliche und schwer zu fassende Verbindung. Ich habe mich bemüht, ein Derivat desselben zu erhalten, von welchem man grössere Beständigkeit erwarten durfte, und bin dazu auf folgendem Wege gelangt.

Wenn man äquimolekulare Mengen von Carbanil und Benzylhydroxylamin zusammenbringt, so erwärmt sich das Gemisch äusserst heftig und die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen Krystallmasse. Dieselbe besteht aus Phenylbenzyloxyharnstoff, welchen man durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin rein erhält.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden	
C ₁₄	168	69.42	69.3	—
H ₁₄	14	5.78	6.1	—
N ₂	28	11.58	—	11.9
O ₂	32	13.22	—	—
	242	100.00.		

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CL, 241.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; etwas löslich in heissem Wasser, aber fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin. Sie bildet bis centimeterlange Nadeln, welche bei 106° schmelzen. Der Phenylbenzyloxyharnstoff ist sehr beständig und wird erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Benzyloxyamin zerlegt. Diese Beständigkeit ist dem unter gleichen Bedingungen leicht erfolgenden Zerfall der entsprechend zusammengesetzten Verbindung der Schwefelreihe gegenüber bemerkenswerth.

70. G. Crayen: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylamidoxim und *p*-Homobenzenylamidoxim.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December von Hr. Tiemann.]

Um die Bildung und chemische Constitution einiger von L. H. Schubart¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkalische Amidoximlösungen erhaltener schwefelhaltiger Amidoximderivate weiter aufzuklären, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Benzenyldithiocarbamidossulfimsaures Benzenylamidossulfim,



Wenn man Benzenylamidoxim mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff übergiesst und soviel verdünnten Alkohol hinzufügt, dass beinahe alles Amidoxim in Lösung geht, Schwefelkohlenstoff dagegen zum grösseren Theil ungelöst bleibt, dieses Gemenge 3—4 Stunden am Rückflusskühler zu gelindem Sieden erhitzt und alsdann das Reaktionsgemisch längere Zeit sich selbst überlässt, so scheidet sich am 2.—5. Tage ein schwefelhaltiges Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims in dicken Krystallschuppen aus, welches sauerstofffrei ist. Unter den von mir innegehaltenen Bedingungen erfolgt allem Anschein nach zunächst ein Austausch des im Benzenylamidoxim vorhandenen Sauerstoffs gegen Schwefel. Wenn die Reaction so verläuft, muss sich gleichzeitig Kohlenoxysulfid bilden. Die Producte der Zersetzung dieser Verbindung durch heisses Wasser, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, traten in grosser, leicht nachweisbarer Menge im Verlauf des Versuches auf.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2441.