

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.

Wenn sich eine dem Benzenylamidoxim entsprechend zusammengesetzte schwefelhaltige Base, das Benzenylamidosulfim, bildet, so darf man von vornherein erwarten, dass Schwefelkohlenstoff darauf unter Bildung entweder eines substituirten dithiocarbaminsauren Ammoniaks oder eines substituirten Thioharnstoffs einwirkt.

Die hierunter mitgetheilten, bei der Analyse der Substanz erhaltenen Zahlen, zeigen, dass die erste Annahme zutrifft.

Elementaranalyse:

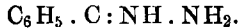
	Theorie:		Versuch:		
C ₁₅	180	47.37	47.70	—	—
H ₁₆	16	4.20	4.61	—	—
N ₄	56	14.75	—	14.66	—
S ₄	128	33.68	—	—	33.57
	380	100.00			

Das benzenyldithiocarbamidossulfimsaure Benzenylamidossulfim schmilzt unter Zersetzung bei 134—136°. Der eintretenden Zersetzung wegen lässt sich der Schmelzpunkt nicht scharf ermitteln.

Der Körper löst sich schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol. Aus heissen Lösungsmitteln ihn umzukrystallisiren, ist nicht möglich, da er durch Erwärmen schnell zerlegt wird. In Benzol, Ligroin, Aether ist er so gut wie unlöslich; er wurde deshalb durch Auswaschen mit diesen Lösungsmitteln für die Zwecke der Analyse gereinigt. Die Mutterlauge von den beschriebenen Krystallen enthält Thiobenzamid und das weiter unten beschriebene Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat.

Die nachstehenden Zersetzungen des benzenyldithiocarbamidossulfimsauren Benzenylamidossulfims sind bemerkenswerth:

Bildung von Benzenylamidin,



Wenn man benzenyldithiocarbamidossulfimsaures Benzenylamidossulfim mit Salzsäure übergiesst, so entwickeln sich reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, und gleichzeitig erfolgt Abscheidung von Schwefel. Die salzsaure Lösung liefert beim Eindampfen prachtvolle, prismatische Krystalle von Benzenylamidinchlorhydrat.

Die Umwandlung verläuft glatt und gestattet eine bequeme Darstellung des Benzenylamidins.

Elementaranalyse des salzsauren Benzenylamidins:

	Theorie		Versuch		
C ₇	84	53.67	53.59	—	—
H ₉	9	5.75	6.03	—	—
N ₂	28	17.91	—	17.59	—
Cl	35.5	22.68	—	—	22.43
	156.5	100.81			

Auch das Platindoppelsalz des Benzenylamidinchlorhydrats wurde behufs genauer Charakterisirung der Base dargestellt und analysirt:

Ber. für $(C_7H_5N_2, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 30.00	29.94 pCt.

Das Benzeuylamidin wurde aus der concentrirten Lösung seines salzsauren Salzes durch Natronlauge als Oel abgeschieden. Das Oel wurde mit Aether ausgezogen und erstarrte nach dem Abdunsten des Aethers unter der Luftpumpe zu Krystallen, welche bei 80° schmelzen¹⁾.

Bei der beschriebenen Zersetzung durch Salzsäure hätte statt des Benzenylamidins das Chlorhydrat des im obigen Salze enthaltenen Benzenylamidiosulfims entstehen sollen. Diese Verbindung scheint indessen weder als Chlorhydrat noch im freien Zustande beständig zu sein, denn auch bei der Zersetzung des benzenyldithiocarbamidiosulfimsauren Benzenylamidiosulfims durch Natronlauge erhält man unter Schwefelabscheidung reichliche Mengen von Benzenylamidin.

Zersetzung des benzenyldithiocarbamidiosulfimsauren Benzenylamidiosulfims durch Erhitzen bei Zutritt der Luft.

Beim Erhitzen des bei $134-136^\circ$ schmelzenden Körpers auf 100° unter freiem Zutritt der Luft trat Spaltung ein. Es entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, und den Rückstand bildete ein dickes Oel, welches nach dem Erkalten allmählich zu einer festen Masse erstarrte.

Aether zieht aus der gepulverten Masse kleine Mengen von Thio-benzamid aus. Behandelt man den Rückstand mit Alkohol, so geht ein Oel in Lösung, welches bei dem Versetzen mit Salzsäure reichliche Mengen von dem gut krystallisirenden, hierunter näher beschriebenen Benzenylazosulfimcarbonylsulfhydrat liefert. Ungelöst bleibt eine weisse, krystallinische Substanz, welche aus dem Thiosulfat des Benzenylamidins $(C_6H_5C:NH.NH_2)_2, H_2S_2O_3$ besteht. Das letztere löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Aceton in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 222° gefällt.

Analyse des Benzenylamidinthiosulfats:

	Berechnet für		Gefunden		
C_{14}	168	47.46	47.26	—	—
H_{18}	18	5.08	5.36	—	—
N_4	56	15.82	—	16.34	—
S_2	64	18.08	—	—	18.18
O_3	48	13.56	—	—	—
	354	100.00			

¹⁾ Siehe auch Pinner und Klein, diese Berichte XI, 6.

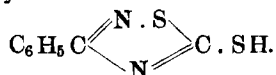
Das Benzenylamidinthiosulfat zerfällt unter der Einwirkung von Salzsäure in schwefelige Säure, Schwefel und Benzenylamidinchlorhydrat. Bleinitrat fällt aus der wässerigen Lösung des Benzenylamidinthiosulfats Bleithiosulfat.

Bleibestimmung im Bleithiosulfat.

Ber. für PbS_2O_3	Gefunden
Pb 64.89	64.49 pCt.

Die Bildung des Thiosulfats eines anderen Amidins, des Phenyläthénylamidins $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}:\text{NH}.\text{NH}_2$, hat Bernthsen¹⁾ beobachtet.

Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat,



Diese Substanz bildet sich sowohl auf dem soeben erläuterten Wege als auch bei der directen Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisch-alkalische Lösungen des Benzenylamidoxims²⁾. Sie ist saurer Natur und wird aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt. Sie ist in Aether weniger löslich als das Thiobenzamid, was eine Trennung der beiden, häufig nebeneinander entstehenden Körper gestattet.

Das Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat krystallisirt aus siedendem Alkohol oder kochendem Eisessig beim Erkalten in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 162° . In Wasser ist es nahezu unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure und Benzol wird es aufgenommen und aus der ersten Lösung durch Wasser, aus der zweiten durch Ligroin unverändert abgeschieden. Auch Aceton löst die Substanz.

Elementaranalyse:

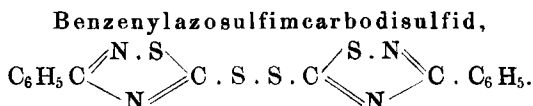
		Theorie	Versuch		
			I.	II.	III.
C_8	96	49.48	49.23	—	—
H_6	6	3.09	3.47	—	—
N_2	28	14.43	—	14.52	—
S_2	64	33.00	—	—	32.76
		194	100.00.		

Das Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat ist eine sehr beständige Verbindung, wird indessen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verkohlt und zerfällt, wenn man es im Einschlussrohr bei 150° mit starker Salzsäure digerirt, unter Bildung von Benzoësäure, Kohlensäure, Salmiak, Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 321.

²⁾ Siehe H. L. Schubart, Diese Berichte XXII, 2441.

Das Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat liefert wohlcharakterisirte Metallsalze, von denen das Quecksilbersalz durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Wie andere Mercaptane wird es durch Oxydationsmittel in ein Disulfid übergeführt.

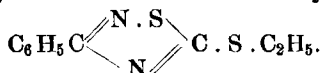


Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat mit verdünnter Salpetersäure, Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Das dabei sich bildende Disulfid ist chemisch völlig indifferent, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Von Benzol wird es leichter aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol erhält man es in concentrisch gruppirten, bei 120° schmelzenden Nadeln. Durch Natriumamalgam und Alkohol wird das Disulfid in das bei 162° schmelzende Sulphhydrat zurückverwandelt.

Elementaranalyse:

C ₁₆	192	49.74	49.71	—	—
H ₁₀	10	2.59	2.87	—	—
N ₄	56	14.51	—	14.85	—
S ₄	128	33.16	—	—	32.64
	386	100.00.			

Benzenylazosulfimcarbosulfäthyläther,

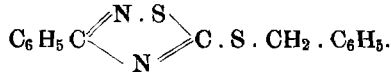


Beim Digeriren äquimolekularer Mengen von Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat, Jodäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung entsteht ein beim Abdunsten des Alkohols zurückbleibendes Oel, welches, mit Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels unter der Luftpumpe erstarrt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 49°. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Aceton, etwas schwerer in Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch	
C ₁₀	120	54.05	54.01	—	—
H ₁₀	10	4.50	4.96	—	—
N ₂	28	12.61	—	12.77	—
S ₂	64	28.84	—	—	28.72
	222	100.00.			

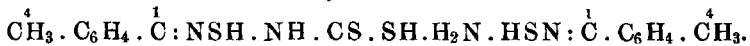
Benzenylazosulfimcarbosulfobenzyläther.



Derselbe wird in genau gleicher Weise aus Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat, Benzylchlorid und Natriumalkoholat dargestellt. Er schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 79° und zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Benzenylazosulfimcarbosulfäthyläther.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	C ₁₅	180	63.38	62.99	—
H ₁₂	12	4.23	4.52	—	—
N ₂	28	9.86	—	9.78	—
S ₂	64	22.53	—	—	22.36
	284	100.00.			

p-Homobenzenyldithiocarbamidossulfimsaures *p*-Homobenzenylamidossulfim,

p-Homobenzenylamidoxim wird mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff übergossen und nur soviel Alkohol hinzugefügt, als unbedingt nöthig ist, um das Amidoxim bei mittlerer Temperatur in Lösung zu halten. Das Gemisch wird am Rückflusskühler 5—6 Stunden im gleichmässigen Sieden erhalten, wobei Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen. Bei zu raschem und zu starkem Erhitzen oder beim Stossen der Flüssigkeit wird nur eine geringe oder gar keine Ausbeute erzielt; bei richtiger Handhabung des Versuches verläuft indessen der Process wie beim Benzenylamidoxim, und es scheidet sich allmählich, oft allerdings erst nach mehrtägigem Stehen, ein gelber Körper aus, dessen Analysen auf die oben angegebene Formel stimmen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	C ₁₇	204	50.00	49.78	—
H ₂₀	20	4.90	5.31	—	—
N ₄	56	13.72	—	13.64	—
S ₄	128	31.38	—	—	31.65
	408	100.00.			

Das *p*-homobenzenyldithiocarbamidossulfimsaure *p*-Homobenzenylamidossulfim zersetzt sich beim Erhitzen alsbald, einen Schmelzpunkt des Salzes anzugeben ist deshalb nicht möglich. Die Verbindung ist ungemein unbeständig und lässt sich nicht umkrystallisiren. Unter

den beschriebenen Bedingungen ihrer Bildung scheidet sie sich in nahezu reinem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff analysenrein erhalten.

Bei dem Erhitzen und durch chemische Agentien wird das *p*-homobenzenyldithiocarbamidossulfimsaure *p*-Homobenzenylamidossulfim genau analog dem benzenyldithiocarbamidossulfimsauren Benzenylamidossulfim zerlegt.

Bildung von *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrat,



Das soeben beschriebene schwefelhaltige Salz geht bei dem Versetzen mit Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sowie Abscheidung von Schwefel in *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrat über, welches bei dem Einengen der filtrirten sauren Lösung in schönen, wasserhellen, bei 212° schmelzenden Prismen auskrystallisirt.

Elementaranalyse:

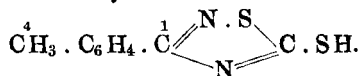
	Theorie		Versuch		
C ₈	96	56.47	56.27	—	—
H ₁₁	11	6.47	6.93	—	—
N ₂	28	16.47	—	16.53	—
Cl	35.5	20.59	—	—	20.44
	170.5	100.00.			

Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid das um 225° schmelzende Platindoppelsalz des *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrats.

Platinbestimmung in demselben:

	Berechnet	Gefunden
für (C ₈ H ₁₀ N ₂ , HCl) ₂ PtCl ₄		
Pt	28.65	28.77 pCt.

p-Homobenzenylazosulfimcarbosulphhydrat,



Diese Substanz lässt sich ausser auf dem von L. H. Schubart angegebenen Wege ¹⁾ in reichlicher Menge auch aus den Mutterlaugen von *p*-homobenzenyldithiocarbamidossulfimsauren *p*-Homobenzenylamidossulfim gewinnen, wenn man dieselben mit Salzsäure ansäuert. Das soeben erwähnte schwefelhaltige Salz liefert auch beim Erhitzen für sich allein *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulphhydrat. Das letztere ist in diesem Falle durch Behandeln der Schmelze mit Säuren, Auf-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2441.

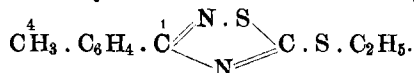
nehmen des ungelösten Rückstandes in Alkalilauge und Ausfällen mit Säuren am schnellsten zu isoliren.

Das *p*-Homobenzylazosulfimcarbosulphhydrat besitzt stark ausgesprochene saure Eigenschaften, bildet mit Basen Salze, löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Aceton, leicht in heissem Alkohol sowie siedendem Eisessig und schmilzt bei 166°. Es lässt sich am besten aus Alkohol umkrystallisiren, dem man einige Tropfen Eisessig hinzugefügt hat.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₉	108	51.93	51.87	—	—
H ₈	8	3.85	4.05	—	—
N ₂	28	13.46	—	13.33	—
S ₂	64	30.76	—	—	30.52
	308	100.00			

p-Homobenzylazosulfimcarbosulfäthyläther,

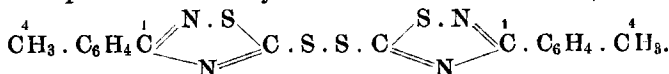


Dieser Aether bildet sich leicht, wenn man äquimolekulare Mengen von *p*-Homobenzylazosulfimcarbosulphhydrat, Natriumalkoholat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Einengen und Erkalten der von dem ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich der Aether in grossen, durchsichtigen Tafeln aus, die, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 37° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Aether, Aceton und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₁	132	55.93	55.66	—	—
H ₁₂	12	5.09	5.25	—	—
N ₂	28	11.86	—	11.75	—
S ₂	64	27.12	—	—	26.89
	236	100.00			

p-Homobenzylazosulfimcarbodisulfid,



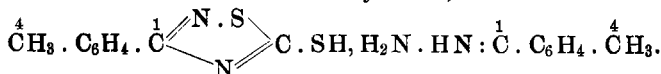
Beim Uebergiessen des *p*-Homobenzylazosulfimcarbosulphhydrats mit abgerauchter Salpetersäure tritt eine heftige Reaction ein indem sich das entsprechende Disulfid bildet, welches in Alkohol, Aether und Wasser so gut wie unlöslich, sich dadurch rein gewinnen lässt, dass man es in warmem Benzol löste und aus dieser Lösung mit ab-

solitem Alkohol fällt. Man erhält es so in feinen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkte 169°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₈	216	52.17	52.45	—	—
H ₁₄	14	3.39	3.53	—	—
N ₄	56	13.53	—	13.71	—
S ₄	128	30.92	—	—	30.72
	414	100.01			

p-Homobenzenylamidinsalz des *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulphydrats,



Endlich wurde in dieser Reihe noch ein Körper beobachtet, der besonders geeignet erscheint, die saure Natur des *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulphydrats zu zeigen. Derselbe schied sich beim Verdunsten der vom *p*-homobenzenyldithiocarbamidösulfimsauren *p*-Homobenzenylamidösulfim abfiltrirten Mutterlauge an der Luft in wasserhellen, ziemlich grossen, sehr gut ausgebildeten, bei 172° schmelzenden Krystallen aus. Beim Behandeln mit Salzsäure zerfällt der Körper glatt in salzsaures *p*-Homobenzenylamidin und *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulphydrat, woraus sich seine Zusammensetzung und chemische Natur ergibt.

Mit der obigen Formel stehen auch die nachfolgenden Ergebnisse der Elementaranalyse im Einklang:

	Theorie		Versuch		
C ₁₇	204	59.65	59.90	—	—
H ₁₈	18	5.26	5.34	—	—
N ₄	56	16.38	—	16.34	—
S ₂	64	18.71	—	—	19.09
	342	100.00			

Das soeben beschriebene Salz lässt sich leicht aus seinen Componenten erhalten. Ich habe zu dem Ende äquimolekulare Mengen von *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulphydrat und *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrat in Alkohol gelöst, die äquivalente Menge Natriumalkoholat, ebenfalls in alkoholischer Lösung, hinzugefügt, kurze Zeit erwärmt, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und den Alkohol vorsichtig auf dem Wasserbade abgedunstet. Es schied sich dabei das *p*-Homobenzenylamidinsalz des *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulphydrats in schönen Krystallen aus, welche genau die soeben angegebenen Eigenschaften zeigten.