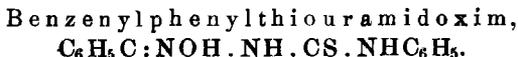


71. Hermann Koch: Ueber Condensationsproducte aus Thiouramidoximen.

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



Paul Krüger ¹⁾ hat die Einwirkung von Phenylsenföhl auf Benzenylamidoxim in der Kälte untersucht und dabei das Benzenylphenylthiouramidoxim erhalten. Dieser Körper wurde in der von Krüger angegebenen Weise, nur unter Anwendung eines Lösungsmittels, nämlich Chloroform, dargestellt. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt der reinen Verbindung etwas höher, als von Krüger beobachtet wurde, nämlich nicht bei 163° sondern bei 172° liegt. Der Körper wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so schliesslich rein weiss erhalten. Wahrscheinlich war derselbe, wie er Krüger vorlag, noch mit Spuren Senföls verunreinigt, da diese geringe Gelbfärbung und einen niedrigeren Schmelzpunkt hervorrufen. Um ganz sicher zu gehen, dass nicht etwa eine andere Substanz in Frage kam, wurden folgende Analysen gemacht:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	61.99	61.80	62.22
H ₁₃	13	4.80	4.89	4.84
N ₃	42	15.50	—	—
O	16	5.90	—	—
S	32	11.81	—	—
	271	100.00		

Das Benzenylthiouramidoxim wird bei Anwesenheit von Phenylsenföhl durch Erhitzen zu Benzenylazosulfimcarboanilid condensirt, welcher Vorgang von F. Tiemann in einer vorhergehenden Mittheilung erläutert worden ist.

Benzenylazosulfimcarboanilid,



Ein Molekül Benzenylamidoxim wurde mit zwei Molekülen Phenylsenföhl in Chloroformlösung etwa 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit macht sich eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar, welche nach 10—15stündigem Kochen nachlässt, so dass man alsdann die Reaction als beendet ansehen kann. Beim Erkalten lässt die Chloroformlösung einen Körper

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1060.

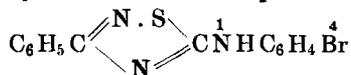
fallen, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether. Von concentrirten Säuren wird der Körper beim Erhitzen ziemlich leicht aufgenommen, von Alkalien dagegen kaum; seine Natur ist daher mehr basisch als sauer. Eisessig löst die Verbindung leicht. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Blättchen, welche bei 174° schmelzen. Beim Sublimiren spaltet sie Benzonitril ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C ₁₄	168	66.40	65.83	66.43	—	—
H ₁₁	11	4.35	4.56	4.72	—	—
N ₃	42	16.60	—	—	16.58	—
S	32	12.65	—	—	—	12.57
	253	100.00				

Um Aufschluss über die Constitution der beschriebenen Verbindung zu erhalten, wurde sie mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr während 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Schwefelwasserstoff in Strömen. Das Reactionsgemisch wurde zunächst filtrirt, und dann der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen. Es blieb dabei reiner Schwefel zurück, während sich aus der wässrigen Lösung beim Erkalten Benzoëssäure ausschied, welche durch den Schmelzpunkt 121°, Sublimirbarkeit und Geruch identificirt wurde. In dem ursprünglichen Filtrat, also in der salzsauren Lösung, wurde salzsaures Anilin nachgewiesen. Aus der salzsauren Lösung wurde das Anilin durch Kalilauge frei gemacht, mit Aether ausgezogen und nach dem Abdunsten des Aethers mit Chlorkalk nachgewiesen. Ausserdem fand sich noch Chlorammonium vor. Die Zersetzungsproducte waren also Schwefel, Schwefelwasserstoff, Benzoëssäure, Anilin und Chlorammonium. Die angeführten Zersetzungsproducte stehen mit der Auffassung der beschriebenen Verbindung als Benzenylazosulfimcarboanilid im Einklang.

Benzenylazosulfimcarbo-*p*-bromanilid,



Benzenylazosulfimcarboanilid wurde in Eisessig gelöst und dann die äquivalente Menge Brom, ebenfalls in Eisessiglösung, in der Kälte eingetropft. Nach dem Zusatz der ersten Tropfen Brom färbte sich die Flüssigkeit gelb. Diese Färbung verschwand jedoch sofort beim Umschütteln. Man kann also an der Färbung erkennen, ob man die genügende Menge Brom hinzugesetzt hat. Arbeitet man mit concentrirten

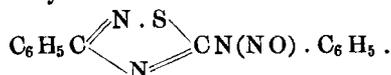
Lösungen, so scheidet sich das Reactionsproduct sofort aus. Die Hauptmenge erhält man jedoch erst auf Zusatz von vielem Wasser. Gereinigt wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol; er wird hierbei in weissen Blättchen erhalten, die bei höherer Temperatur verkohlen, ohne zu schmelzen. In Wasser, Säuren und Alkalien ist die Substanz unlöslich, von Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol wird sie leicht aufgenommen. Eisessig löst den Körper auch.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₄	168	50.60	51.03	—	—
H ₁₀	10	3.01	3.85	—	—
N ₃	42	12.65	—	12.91	—
Br	80	24.10	—	—	23.72
S	32	9.64	—	—	—
	<hr/>				
	332	100.00			

Die bromirte Verbindung wurde mit concentrirter Salzsäure 4 Stunden im Einschlussrohr auf 150—160° erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde nach dem Oeffnen der Röhre filtrirt, und aus dem festen Rückstand mit heissem Wasser die Benzoëssäure ausgezogen, es blieb alsdann Schwefel zurück. Aus dem ursprünglichen salzsauren Filtrat wurde Bromanilin mittelst Kalilauge freigemacht und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand während mehrerer Stunden mit Eisessig gekocht. Auf Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung fiel eine Verbindung aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 165° schmolz, also Parabromacetanilid war. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der vorstehend beschriebenen Spaltung charakterisiren die Substanz als Benzenylazosulfimcarbo-*p*-bromanilid.

Benzenylazosulfimcarbonitrosoanilid,



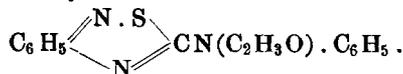
Um weiter nachzuweisen, dass das Benzenylazosulfimcarboanilid thatsächlich eine Imidgruppe enthält, wurde versucht, ein Nitroso-derivat darzustellen. Man löst das Azosulfim in wenig Eisessig und setzt die äquivalente Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, allmählich in der Kälte hinzu. Es scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter Körper aus, der aber erst durch Neutralisiren vollständig ausfällt. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig. In Wasser ist er fast unlöslich. Derselbe ist sehr schwer zu reinigen, weil er sich sehr leicht zersetzt. Um ihn einigermaßen analysenrein zu erhalten, muss man von ganz reinem Azosulfim ausgehen, da er sonst als gelbrothe Schmiere

erhalten wird, die absolut nicht zu reinigen ist. Krystallisirt man den Körper vorsichtig aus Eisessig um, so wird er in gelben Nadeln erhalten, die bei 119° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt er sich. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt er die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	59.57	59.22	—
H ₁₀	10	3.55	3.98	—
N ₄	56	19.86	—	19.17
S	32	11.35	—	—
O	16	5.67	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	282	100.00		

Benzenylazosulfimcarboacetanilid,

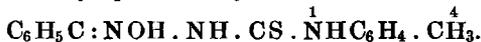


Wenn man Benzenylazosulfimcarboanilid mit der fünffachen Gewichtsmenge von Essigsäureanhydrid etwa zwei Stunden lang kocht und alsdann das Reactionsproduct in Sodalösung giesst, so scheidet sich ein Oel ab, das alsbald krystallinisch erstarrt. Der Körper schmilzt bei 196°, ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Gereinigt wurde die Substanz durch Fällen mit Wasser aus Eisessiglösung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	65.08	65.40	—
H ₁₃	13	4.41	4.72	—
N ₃	42	14.24	—	14.44
S	32	10.85	—	—
O	16	5.42	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	295	100.00		

Benzenylparatolythiouramidoxim,



Man schmilzt *p*-Tolylsenöl mit einem Ueberschuss von Benzenylamidoxim vorsichtig auf dem Uhrglase zusammen, so dass eine homogene, flüssige Masse entsteht. Reibt man diese Masse etwa 15 Minuten lang mit dem Glasstabe, so wird sie allmählich dickflüssiger und schliesslich ganz fest. Ist die Masse erstarrt, so pulvert man sie und zieht sie mit concentrirter Salzsäure aus, um das überschüssige Amidoxim zu entfernen. Nach dem Auswaschen löst man den Körper in

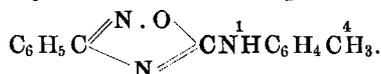
Benzol und fällt ihn mit Ligroïn. Hat man ihn auf diese Weise wiederholt gereinigt, so schmilzt er bei 67°. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und in Aceton. Sie ist unlöslich in Ligroïn und Wasser, in heissen Alkalien und Säuren kaum löslich.

Das gebildete Benzenylparatolythiouramidoxim ist in Lösungen äusserst zersetzlich, in alkoholischer, ätherischer und Chloroformlösung scheidet es schon nach kurzer Zeit Schwefel ab und scheint nur in Benzollösung haltbar zu sein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₅	180	63.16	63.71	—	—
H ₁₃	15	5.26	5.77	—	—
N ₃	42	14.74	—	14.59	—
S	32	11.23	—	—	10.92
O	16	5.61	—	—	—
	285	100.00			

Benzenylazoximcarbo-*p*-toluidid,



Schmilzt man das *p*-Tolylsenföl mit dem Benzenylamidoxim auf dem Uhr glase zusammen und erhitzt etwas stärker, so dass Gasentwicklung eintritt, und behandelt man die durch Reiben erstarrte Masse im Uebrigen genau wie bei der Darstellung von Benzenylparatolythiouramidoxim angegeben, so erhält man durch Fällen mit Ligroïn aus Benzollösung einen bei 135° schmelzenden Körper. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton wird dieser leicht aufgenommen. Aus heissem Alkohol krystallisirt er unzersetzt in Blättchen. Der Körper ist sehr beständig, er enthält keinen Schwefel mehr und ist durch Schwefelwasserstoffabspaltung aus dem zunächst gebildeten Thiouramidoxim hervorgegangen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	71.71	71.41	—
H ₁₃	13	5.18	5.52	—
N ₃	42	16.73	—	16.73
O	16	6.38	—	—
	251	100.00		

Man gelangt mithin auf trockenem Wege leicht zum Thiouramidoxim und zu dem schwefelfreien Condensationsproduct desselben, wegen man bei den Arbeiten in Lösungen fassbare Producte nicht er-

hält. Bringt man nämlich Benzenylamidoxim und *p*-Tolylsenföf in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein Theil des Schwefels aus, und bei dem Verdampfen des Alkohols resultiren schwefelhaltige Schmierer, aus denen ich krystallinische Verbindungen bislang nicht habe isoliren können.

Benzenylallylthiouramidoxim,
 $C_6H_5C:NOH.NH.CS.NHC_3H_5$.

Wenn man Allylsenföf und Benzenylamidoxim auf dem Ubrglase zusammenschmilzt und das Product nach dem Erstarren mit concentrirter Salzsäure behandelt, so erhält man nach dem Auswaschen einen Körper, welcher in Benzol löslich ist und durch Ligroin in feinen, seidenweichen, bei 71° schmelzenden Nadeln gefällt wird. Mit Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien gekocht, zersetzt sich der Körper unter Schwefelabscheidung; theilweise wird hierbei auch Allylsenföf abgespalten. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich.

Die beschriebene Verbindung wird durch die hiernach abgedruckten Ergebnisse der Elementaranalyse als Benzenylallylthiouramidoxim charakterisirt.

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	56.17	55.75	—
H ₁₃	13	5.53	5.81	—
N ₃	42	17.87	—	17.78
S	32	13.62	—	—
O	16	6.81	—	—
	235	100.00		

Das Benzenylallylthiouramidoxim unter Abspaltung von Wasser oder Schwefelwasserstoff glatt zu condensiren, gelang nicht, da es sich beim Erhitzen in Lösungen unter nur theilweiser Abscheidung des Schwefels zersetzt. Erhitzt man aber das trockene Gemisch von Amidoxim und Allylsenföf auf dem Ubrglase etwas stärker, so entsteht ein unerquickliches Harz.

Dasselbe geschieht, wenn man Benzenylamidoxim und Allylsenföf in Lösungen auf einander einwirken lässt; wie bei der gleichen Behandlung des *p*-Tolylsenföfs scheidet sich auch in diesem Falle nach kurzer Zeit Schwefel ab.