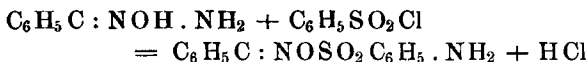


661. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ. Laborat. No. DCCCLXXV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor Kurzem¹⁾ hat Georg Goldberg im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzenylamidoxim studirt. Dabei konnte sich gemäss der Gleichung:

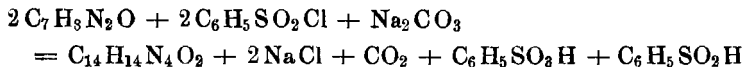


ein Phenylsulfonsäurederivat des Benzenylamidoxims bilden.

G. Goldberg hat dargethan, dass Benzolsulfonsäurechlorid in wässriger Lösung das freie Benzenylamidoxim und auch das Natriumsalz desselben nur langsam angreift, dass aber eine von deutlicher Wärmeentwicklung begleitete Reaction eintritt, wenn man das aus einer alkoholischen Lösung durch Aether gefällte und im luftverdünnten Raume gut getrocknete Natriumsalz des Benzenylamidoxims in Chloroform suspendirt und darauf die äquimolekulare Menge von Benzolsulfonsäurechlorid einwirken lässt. An Stelle des Natriumsalzes des Benzenylamidoxims kann man auch ein Gemisch aus aequivalenten Mengen Benzenylamidoxim und scharf getrockneter Soda anwenden. Die anfangs unter Aufschäumen erfolgende Reaction wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Während der Einwirkung scheidet sich in der Chloroformlösung Chlornatrium ab. Man destillirt das Chloroform ab und kocht den öligen Rückstand mit Wasser aus. Dabei geht in die heisse wässrige Lösung Benzolsulfonsäure und eine Verbindung über, welche beim Erkalten in weissen, bei 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid, auf die Lösung des Benzenylamidoxims in überschüssiger 30procentiger Kalilauge wurde die Bildung von Benzolsulfinsäure constatirt; indessen konnte die bei 147° schmelzende Verbindung unter den so erhaltenen Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden. Die angestellten Elementaranalysen zeigten, dass die bei 147° schmelzende Substanz mit dem Benzenylamidoxim in ihrer procentischen Zusammensetzung nahezu übereinstimmte, von dem sie sich jedoch durch ihre chemischen Eigenschaften in deutlichster Weise unterschied. Der bei 147° schmelzende Körper lieferte bei dem Erhitzen mit Salszäure Anilin, Ammoniak und Kohlensäure als leicht fassbare Zersetzungsproducte; bei dem Erwärmen mit Benzoylchlorid wurden Benzoylnitril und

¹⁾ Siehe Georg Goldberg, Inaugural-Dissertation, Berlin 1891.

Benzanilid erhalten, bei der trockenen Destillation glaubte Goldberg die Bildung von Kyaphenin constatirt zu haben, und die Ergebnisse einer nach Raoult angestellten Molekulargewichtsbestimmung wiesen darauf hin, dass dem erwähnten Reactionsproduct die doppelte Molekulargröße des Benzenylamidoxims zukomme. Angesichts dieser Resultate schien es, dass die bei 147° schmelzende Substanz nach der Gleichung:



entstanden wäre.

Mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ schien ferner ein von Goldberg dargestelltes Tribromsubstitutionsproduct und ein von demselben erhaltenes Triacetylderivat im Einklang zu stehen; die Substanz wurde daher zunächst als Dehydrodibenzylamidoxim angesprochen. Die durch Salzsäure bewirkte Abspaltung von Anilin aus dem sogenannten Dehydrodibenzylamidoxim wies deutlich darauf hin, dass sich mindestens in einem der beiden Benzenylamidoximreste, welche an der Bildung des Dehydrodibenzylamidoxims betheilt sein sollten, ein Stickstoffatom zwischen die Phenylgruppe und das Kohlenstoffatom der Seitenkette geschoben habe, während der angenommene Uebergang des Dehydrodibenzylamidoxims in Kyaphenin und die Bildung von Benzonitril bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die bei 147° schmelzende Substanz auf das Vorhandensein eines unveränderten Restes $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv$ hindeuteten. Die Versuche, für das sogenannte Dehydrodibenzylamidoxim eine allen beobachteten Umsetzungen Rechnung tragende Constitutionsformel aufzustellen, führten indessen nicht zu einem befriedigenden Resultat; ich habe daher Hr. Joh. Pinnow veranlasst, die Versuche Goldberg's zum Zweck der Controle ihrer Richtigkeit zunächst in homologen Reihen zu wiederholen. Hr. Joh. Pinnow hat sich dieser Aufgabe mit Ausdauer und Geschick unterzogen und die Widersprüche der Goldberg'schen Versuchsergebnisse in erwünschter Weise aufgeklärt.

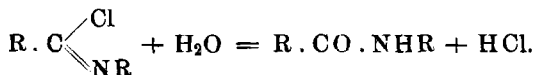
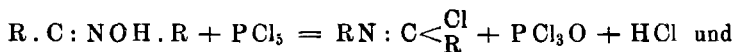
Dass bei Zersetzungen stickstoffhaltiger organischer Substanzen ein Stickstoffatom sich zwischen zwei vorher direct mit einander verbundene Kohlenstoffatome schiebt, ist keineswegs eine völlig ungewöhnliche Erscheinung.

Wenn man Benzhydroxamsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ der trockenen Destillation unterwirft, erhält man Kohlensäure und Anilin¹⁾. Die Zersetzung erfolgt voraussichtlich in der Weise, dass zunächst Wasser abgespalten wird und der Rest, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} \cdot$, sich in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CO}$ d. i. Carbanil umlagert, welches mit Wasser bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Anilin zerfällt.

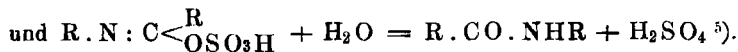
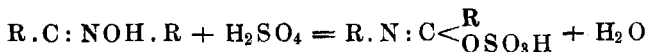
¹⁾ Lossen, Ann. Chem. Pharm. 175, 320.

Wenn man Monobromacetamid mit Silbercarbonat behandelt, entwickelt sich, wie A. W. v. Hofmann¹⁾ gezeigt hat, nach der Gleichung: $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHBr} + \text{Ag}_2 \text{CO}_3 = 2 \text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{CO} + \text{CO}_2 + 2 \text{AgBr} + \text{H}_2\text{O}$ Methylcarbimid; bewirkt man dagegen die Zersetzung des Monobromacetamids durch wässrige Alkalien, so wird das gebildete Methylcarbimid (Isocyan säuremethyläther) alsbald in Methylamin und Kohlensäure zerlegt. Die bekannte von A. W. v. Hofmann ausgearbeitete Methode zur Darstellung von aliphatischen Monaminen aus Säureamiden beruht auf diesen Umsetzungen.

Wenn man in ätherischer Lösung ein Ketoxim $\text{R} \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{R}$ mit Phosphorpentachlorid und das Product dieser Reaction mit Wasser behandelt, bildet sich, wie Beckmann²⁾ zuerst beobachtet hat, ein im Ammoniakrest substituirtes organisches Säureamid. Der Process verläuft in der durch die folgenden Gleichungen veranschaulichten Weise:



Beckmann³⁾ hat ferner beobachtet, dass die gleiche Umsetzung auch durch concentrirte Schwefelsäure und andere Säuren⁴⁾ etc. zu bewirken ist. Im ersteren Falle wird die Zersetzung voraussichtlich in nachstehender Weise erfolgen:



Aus den Pinnow'schen Versuchen erhellt, dass ein analoger Vorgang auch bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf trockenes Natriumbenzenylamidoxim stattfindet⁶⁾, dessen einzelne Phasen die nachstehenden Gleichungen ersehen lassen:

1) Diese Berichte XV, 412.

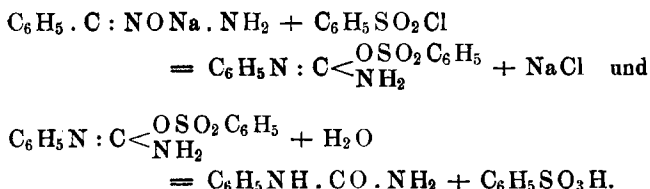
2) Diese Berichte XIX, 988.

3) Diese Berichte XX, 1507.

4) Diese Berichte XX, 2580. — Siehe auch Ann. Chem. Pharm. 252, 1.

5) Ich habe, um die vorstehenden Erläuterungen nicht unnöthig zu compliciren, den von A. Hantzsch wiederholt erörterten (z. B. diese Berichte XXIV, 13. 31. 36. 51 u. s. f.) verschiedenen Verlauf der obigen Umlagerungen bei stereochemisch isomeren Oximidverbindungen absichtlich unberücksichtigt gelassen.

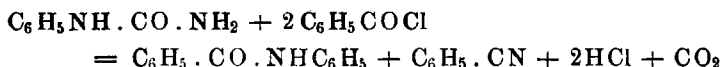
6) Inzwischen hat H. Wege (diese Berichte XXIV, 3539) beobachtet, dass Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Wasser und Alkali auch Benzophenonoxim in analoger Weise umzulagern vermag.



Die auf Grund der Goldberg'schen Versuche als Dehydrodibenzylamidoxim angesprochene Substanz zeigt in der That alle Eigenschaften des Monophenylharnstoffs. Goldberg hat bei der Molekulargewichtsbestimmung des von ihm untersuchten Reaction-productes nach Raoult einen Fehler gemacht, den bei der trockenen Destillation des Monophenylharnstoffes entstehenden Diphenylharnstoff auf Grund des Schmelzpunktes und einer Stickstoffbestimmung fälschlich als Kyaphenin¹⁾ angesprochen und nicht genügend gereinigte Brom- und Acetylderivate des Monophenylharnstoffes der Analyse unterworfen.

Der von Goldberg bei 182—183° beobachtete Schmelzpunkt des sogenannten Triacetyldehydrodibenzylamidoxims ist der des Acetylphenylharnstoffs $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$. Die als Tribromsubstitutionsproduct des vermeintlichen Dehydrodibenzylamidoxims beschriebene Substanz hat sich als ein Gemenge von Monobromphenylharnstoff mit etwas Dibromphenylharnstoff erwiesen.

Der Monophenylharnstoff liefert bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach der Gleichung:



Benzanilid und Benzonitril.

Aus dem Auftreten von Benzonitril bei der Zersetzung des sogenannten Dehydrodibenzylamidoxims mit Benzoylchlorid darf daher nicht länger geschlossen werden, dass das erstere eine intacte Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}$ enthalte.

Die von Joh. Pinnow ausgeführten Versuche, deren Einzelheiten in der folgenden Mittheilung dargelegt sind, lassen über den erläuterten Verlauf der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzylamidoxim keinen Zweifel zu.

Dass diese Deutung die einzig zutreffende ist, folgt weiter daraus, dass die Umlagerung von Amidoximen in monoalkylirte Harnstoffe sich auch durch Phosphorpentachlorid bewirken lässt. Bringt man in absolut ätherischer Lösung äquimolekulare Mengen von

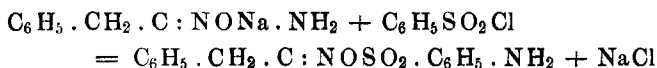
¹⁾ Kyaphenin verlangt 13.59 und Diphenylharnstoff 12.28 pCt. Stickstoff. Kyaphenin schmilzt bei 231° und Diphenylharnstoff bei 235°.

Amidoxim und Phosphorpentachlorid zusammen, so tritt geringe Erwärmung ein. Schüttelt man alsdann mit Wasser, so bleiben in dem Aether kleine Mengen von dem dem angewandten Amidoxim entsprechenden Nitril zurück, während beim Eindampfen der sauren wässerigen Lösung der monoalkylierte Harnstoff auskristallisiert.

Allerdings erfolgt die Umwandlung der Amidoxime in die isomeren monosubstituirten Harnstoffe weder durch Benzolsulfonsäurechlorid noch durch Phosphorpentachlorid unter den bislang innegehaltenen Bedingungen in sehr glatter Weise; die Ausbeute an reinem monosubstituirtem Harnstoff betrug bei den mit Benzolsulfonsäurechlorid angestellten Versuchen in maximo 43 pCt. vom Gewicht des angewandten Amidoxims.

Die monoalkylierten Harnstoffe sind indessen auch nicht die einzigen fassbaren Reactionsproducte, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzolsulfonsäurechlorid, Natriumcarbonat und Amidoximen entstehen.

Aus dem Phenyläthylamidoxim $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : NOH \cdot NH_2$ hat A. Pinnow neben Benzylharnstoff $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ auch Benzolsulfonsäurephenyläthylamidoximester, d. h. diejenige Verbindung erhalten, deren gemäss der Gleichung:



stattfindende Bildung man in erster Linie erwarten durfte.

Bei der unter Wasserausschluss in Chloroformlösung erfolgenden Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf *p*-Homobenzenylamidoxim und trockenes Natriumcarbonat ist Joh. Pinnow, als er das Chloroform verdunstete und den Rückstand mit Wasser erschöpfte, in dem dabei ungelöst bleibenden Oele einem schwefelhaltigen Reactionsproduct begegnet, das durch Auflösen in heissem Alkohol in Krystallen zu erhalten war.

Die bei der Analyse desselben erhaltenen Werthe stimmen jedoch nicht auf den zu erwartenden Phenylsulfonsäureester:

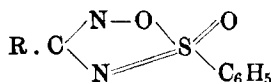


sondern auf eine daraus durch Wasserabspaltung entstandene Verbindung.

Die betreffende Substanz ist sehr stabil und verhält sich chemisch völlig indifferent.

Ein schwefelhaltiges Reactionsproduct, welches gleiche Eigenschaften zeigt, ist in sehr geringer Menge auch aus dem Benzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen zu gewinnen.

Weitere Versuche sind erforderlich, um festzustellen, ob in diesen Körpern und anderen auf analogem Wege erhaltenen, schwefelhaltigen Umwandlungsproducten der Amidoxime Substanzen vorliegen, welche ähnlich wie die Azoxime constituirt und nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt sind.

662. Joh. Pinnow: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf *p*-Homobenzenylamidoxim, Benzenylamidoxim und Phenyläthenylamidoxim.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche zielen darauf ab, festzustellen, ob bei der unter Wasserausschluss erfolgenden Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf die Natriumverbindungen der Amidoxime, bezw. auf ein Gemisch aus Amidoxim und trockener Soda, in der in der vorstehenden Mittheilung besprochenen Weise 2 Molekülen Amidoxim 1 Molekül Wasserstoff unter Bildung eines Dehydrodiamidoxims entzogen wird, oder ob die Reaction in einem anderen Sinne verläuft. Meine Versuche zeigen, dass die Amidoxime unter den soeben erläuterten Bedingungen in die damit isomeren monoalkylierten Harnstoffe übergehen. Ich habe mit *p*-Homobenzenylamidoxim und Phenyläthenylamidoxim experimentirt, auch die Goldberg'schen Versuche mit Benzenylamidoxim wiederholt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Umlagerung von *p*-Homobenzenylamidoxim, $\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}}_6\text{H}_4$:
 $\text{NOH} \cdot \text{NH}_2$, in *p*-Tolylharnstoff, $\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Wenn man ein inniges Gemisch aus 15 Theilen *p*-Homobenzenylamidoxim und 5.3 Theilen geschmolzener und nach dem Erkalten wieder gepulverter Soda in 80 Theilen Chloroform vertheilt und dazu allmählich eine Auflösung von 17.65 Theilen Benzolsulfonsäurechlorid in 40 Theilen Chloroform trägt, so findet starke Erwärmung und von Zeit zu Zeit ein durch die entwickelte Kohlensäure veranlasstes Aufbrausen statt. Wenn die Reaction nachlässt, erwärmt man das Gemisch noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade, verjagt alsdann