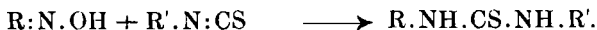


24. Br. Pawlewski: Condensation der Oxime mit Senfölen.

(Eingegangen am 2. Januar 1904.)

In Anbetracht des wachsenden Interesses für Arbeiten über die Sulfoharnstoffe, erlaube ich mir auch einige Beobachtungen, die ich auf diesem Arbeitsgebiete gemacht habe, mitzutheilen, wiewohl meine diesbezüglichen Arbeiten nicht abgerundet und die beobachteten Thatsachen nicht genügend erklärt erscheinen.

Vor einigen Jahren bereits habe ich gezeigt¹⁾, dass Oxime mit Senfölen leicht in Reaction treten, dass die Letztere meistens heftig verläuft, wobei man schmierige, harzige und zur weiteren Untersuchung nicht geeignete Massen erhält. In verdünnten Lösungen in Benzol oder Toluol bei Zimmertemperatur werden nach längerer Zeit feste Körper, welche die Zusammensetzung von Sulfoharnstoffen aufweisen, gewonnen. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:



Der Mechanismus dieser Reaction ist wohl complicirter: Ausser der Umgruppierung und einer Reduction, findet hier auch eine Ausscheidung von Schwefel und die Bildung anderer fester, sogar schwefelfreier Producte statt. In Folge dessen ist die Reaction keine quantitative; ein Mal ist die Ausbeute an Hauptproduct eine gute, ein anderes Mal ist dieselbe unbedeutend. Aus Acetaldoxim und Benzylidenacetoxim habe ich bisher keine krystallinischen Körper zu erhalten vermocht.

Die Reactionsproducte selbst, die hier entstehen, sind einerseits wahre Sulfoharnstoffe, andererseits sind ihre Eigenschaften so andere, dass man hier die Möglichkeit eines stereoisomeren oder eines tautomeren Baues vermuthen muss. Diese Fragen können durch weitere Untersuchungen entschieden werden; vorläufig gebe ich nackte Thatsachen bekannt, die, wie es scheint, bisher nicht bekannt waren.

Phenylsenföl und Benzaldoxime. Beide Benzaldoxime, α und β , reagiren mit Phenylsenföl sehr leicht. 1 Mol. (12.1 g) α -Benzaldoxim wurde in ca. 200 ccm Toluol gelöst und dazu 1 Mol. (13.5 g) Phenylsenföl hinzugesetzt. Die Lösung ist anfangs farblos, wird jedoch ziemlich rasch gelb, und nach 2 Tagen beginnt sich bereits ein krystallinischer Körper abzuscheiden, dessen Menge nach und nach zunimmt. Nach 2 Wochen wurde die Lösung abgegossen und der Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Da dieser Körper mit Schwefel verunreinigt ist, so muss das Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mehrere Male wiederholt werden. Nach viermaliger Krystallisation.

¹⁾ Dzien. IX. zjazdu przyrodn. polsk. Kraków.

erhält man Blättchen, die auf den ersten Blick an das bei 154—155° schmelzende Thiocarbanilid erinnern.

$C_{13}H_{12}N_2S$. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28, S 14.04.
Gef. » 68.27, » 5.24, » 12.58, » 13.97.

Der hier erhaltene Körper ist also ein symmetrischer Diphenylsulfoharnstoff oder Thiocarbanilid von der Formel:



Die Ausbeute an diesem Körper ist eine ziemlich gute und beträgt etwa 40—50 pCt. der theoretischen.

Orthotolylsenföl und Benzaldoxime. Eine Mischung von Benzaldoxim und *o*-Tolylsenföl in molekularen Mengen, in Benzol aufgelöst, wurde 14 Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Die tiefgelb gewordene Lösung wurde bis zum Aufkochen des Benzols erwärmt und in einer Schale zur langsamen Verdunstung des Benzols hingestellt. Es wurde ein nach einiger Zeit fast vollständig erstarrendes Oel erhalten. Der feste Körper wurde viermal aus Alkohol von 95° Tr. umkrystallisirt wobei man kurze, feine, schimmernde Nadelchen vom Schmp. 166—168° erhielt.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57, S 13.22.
Gef. » 69.39, » 6.25, » 11.33, » 12.99.

Der also hier erhaltene Körper entspricht der Formel:



ist aber nicht mit dem Phenylorthotolylsulfoharnstoff identisch, welcher von G. Staats¹⁾ in Gestalt langer, bei 139° schmelzender Nadelchen durch unmittelbare Vereinigung von Anilin mit *o*-Tolylsenföl in alkoholischer Lösung erhalten wurde.

Die Differenz der Schmelzpunkte (167—139° = 28°) schliesst die Möglichkeit einer Verunreinigung oder eines Beobachtungsfehlers aus, und lässt die Vermuthung über einen stereoisomeren oder tautomeren Bau dieser und der weiter erhaltenen Verbindungen aufkommen.

Paratolylsenföl und Benzaldoxim. Ein molekulares Gemenge von α -Benzaldoxim und *p*-Tolylsenföl, in Toluol gelöst, wurde über 2 Wochen bei Zimmertemperatur gehalten. Der ausgeschiedene kleinkrystallinische Körper wurde auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Bei den anfänglichen Krystallisationen wird Schwefel ausgeschieden; nach der vierten Krystallisation wurden reine, weisse, bei 176—178° schmelzende, derbe Nadeln erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57, S 12.22.
Gef. » 69.46, » 6.23, » 11.50, » 13.21.

¹⁾ Diese Berichte 13, 137 [1880].

In diesem Falle wurde also ein Körper erhalten, welcher der Formel



entspricht, aber mit Phenyl *p*-Tolylsulfoharnstoff nicht identisch ist. Die Ausbeute ist hier recht gut und beträgt etwa 60—70 pCt. Ausser Schwefel wurden keine Nebenproducte bemerkt.

Nach G. Staats¹⁾ schmilzt Paratolylphenylsulfoharnstoff bei 136—137°. Bei W. Gebhardt²⁾ ist dieser Schmelzpunkt auf 141° angegeben, und von W. Marckwald³⁾ wird er zu 142° corrigirt, wobei der Letztere hier keine Isomerie der stabilen und labilen Körper vermuthet.

Die Differenz der Schmelzpunkte des von mir erhaltenen und des von Marckwald beschriebenen Körpers fällt auf und lässt eine Stereoisomerie oder eine Tautomerie vermuthen.

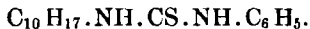
Phenylsenföl und Campherxim. Aus einem in Benzol gelösten molekularen Gemenge von Campherxim (Schmp. 118°) und Phenylsenföl scheidet sich nach mehrmonatlichem Stehen bei Zimmer-temperatur im verschlossenen Kolben am Boden eine geringe Menge eines krystallinischen, mit Schwefel verunreinigten Körpers ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol werden weisse Blättchen und derbe Nadeln, welche bei 150—152° schmelzen, erhalten.

Zu demselben Resultate gelangt man rascher durch Erwärmung der obengenannten Lösung in Benzol am Rückflusskühler. Nach dem Abdampfen erhält man eine harzige, fadenziehende Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine kleine Menge von bei 145° erweichenden und bei 150—152° schmelzenden, derben Nadeln ergibt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 70.84, H 8.33, N 9.73, S 11.10.

Gef. » 70.73, » 8.07, » 10.40, » 10.64.

Die obigen Resultate entsprechen annähernd der Formel:



Nach H. Goldschmidt und L. Schulhof⁴⁾ schmilzt ein Körper von obiger Formel, d. h. Phenylcamphylsulfoharnstoff, aber bei 118°, also bei bedeutend niedrigerer Temperatur als der von mir dargestellte.

Die Ausbeute ist in diesem Falle sehr gering, und bei der Reaction wurden mehrere, bisher nicht untersuchte Nebenproducte beobachtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lemberg, December 1903. K. K. techn. Hochschule.

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte 17, 3035 [1884].

³⁾ Diese Berichte 25, 3099 [1892].

⁴⁾ Diese Berichte 19, 712 [1886].