

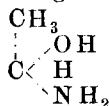
159. Robert Schiff: Ueber Aldehydadditionsprodukte.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verbindungen von Aldehydammoniak und Senfölen.

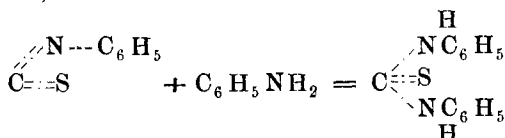
Der Zweck der hier zu beschreibenden Versuche war, auf experimentellem Wege die allgemein angenommene Formel



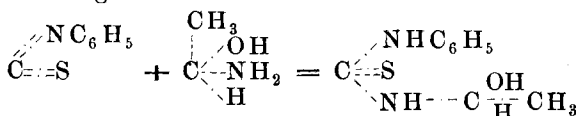
für das Aldehydammoniak zu beweisen; die erhaltenen Reactionen waren jedoch zu complicirter Natur, um die völlige Erreichung meines Zieles zu ermöglichen.

Vor allen Dingen erschien es mir von Wichtigkeit, die Existenz der NH_2 -Gruppe sicher zu stellen und dazu bot sich mir folgender einfacher Weg.

Aus den schönen Arbeiten über die Senföle, welche wir besonders A. W. Hofmann und Weith verdanken, geht hervor, dass diese Körperklasse ein grosses Bestreben hat, sich mit anderen Atomcomplexen direct zu verbinden. Es ist dies hauptsächlich der Fall mit Ammoniak, primären Aminen, Amidobenzoesäure, überhaupt mit Produkten, welche die NH_2 -Gruppe enthalten. Die Reaction ist stets eine sehr glatte, indem sich ein substituierter Sulfoharnstoff bildet:



Bekannt mit der Verbindungsfähigkeit der Senföle, mit der NH_2 -Gruppe, lag es nahe zu versuchen, durch diese Reaction die Amidgruppe im Aldehydammoniak nachzuweisen, indem man dasselbe einfach mit einem Senföl zusammenbrachte. Die hierbei zu erwartende Reaction war folgende:



Es wäre dieser Körper als ein Oxäthylphenylsulfoharnstoff zu bezeichnen gewesen, in welchem man nur auf irgend eine Weise das Hydroxyl nachzuweisen gehabt hätte, um einen ziemlich sicheren Schluss auf die Constitution des Aldehydammoniaks ziehen zu können.

Dieser Körper hat sich auch wahrscheinlich gebildet, jedoch es blieb hierbei die Reaction nicht stehen, so dass nicht dieses Produkt, sondern vielmehr eines seiner Derivate erhalten wurde.

Vorversuche.

Allylsenföl. Ein Molekül Senföl und ein Molekül Aldehydammoniak wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine gewisse Menge eines weissen Körpers aus, da jedoch noch überschüssiges Senföl vorhanden war, wurde das Kölbchen wieder auf das Wasserbad gesetzt, um die Reaction zu vollenden. Es hatte beim Erwärmen durchaus keine Gasentwicklung stattgefunden. Als das Abgeschiedene sich wieder gelöst hatte und eine kleine Menge des Alkohols verdunstet war, nahm die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung an und wurde dickflüssig. Beim Erkalten krystallisirte nichts mehr aus; selbst starke Abkühlung war ohne Einfluss. Durch Zusatz von ziemlich concentrirter Salzsäure oder durch Einleiten von gasförmiger Säure, konnten Krystalle eines organischen Salzes erhalten werden, in dem Falle nämlich, dass jede Erwärmung vermieden worden war, sonst erhielt man nur Salmiak.

Bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wurden dieselben Erscheinungen beobachtet, es wurde jedoch bemerkt, dass sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit alkalisch reagirende Wassertropfen ansammelten. Auch war ein leichter Ammoniakgeruch wahrnehmbar.

Phenylsenföl. Die Versuche mit diesem gaben Resultate, welche den beim Allylsenföl erhaltenen völlig analog waren.

Die Lösung der beiden Ingredienzien wurde ganz gelinde erwärmt und hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bei Anwendung von Chloroform war Ammoniakgeruch schwach bemerkbar, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Wassertropfen ansammelten. Nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels war stets eine verhältnissmässig bedeutende Menge Senföl überschüssig, welches einen weissen krystallischen Körper, das Endprodukt der Reaction, durchdrängte. Um das Verhältniss der auf einander reagirenden Mengen kennen zu lernen, wurden einige quantitative Versuche angestellt:

1. Ein Molekül Aldehydammoniak,

- - Senföl,

in alkoholischer Lösung erwärmt gaben:

Ueberschuss an Senföl. Reaction der Flüssigkeit neutral.
Ausbeute ungenügend.

2. Zwei Moleküle Aldehydammoniak.

Ein Molekül Senföl in alkoholischer Lösung erwärmt ergaben:
Abwesenheit freien Senföls. Alkalische Reaction der Flüssigkeit. Ausbeute fast quantitativ.

Nahm man bei der Reaction Ammoniak-Abspaltung an, worin ich durch den auftretenden Ammoniakgeruch bestärkt wurde, so waren diese Erscheinungen leicht erklärlich. Denn da sich aus dem Versuche ergibt, dass das Reactionsverhältniss zwei Moleküle Aldehyd-

ammoniak auf ein Molekül Senföl ist, so musste bei dem Versuche No. I das freiwerdende Ammoniak vom überschüssigen Senföl absorbirt werden, indem sich Phenylthiosinnamin bildete und die Reaction der Flüssigkeit neutral wurde.

Im zweiten Falle hingegen war alles Senföl aufgebraucht, so dass das entbundene und im Alkohol gelöste Ammoniak die alkalische Reaction hervorrufen musste.

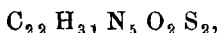
Einwirkung von Aldehydammoniak auf Phenylsenföl.

Ein Molekül Phenylsenföl und zwei Moleküle Aldehydammoniak wurden in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht und auf dem Wasserbad erwärmt. Es ist dabei wohl darauf zu achten, dass die Menge des Lösungsmittels eine nicht zu geringe sei, widrigenfalls der Versuch häufig missglückt, indem sich ein brauner, höchst unangenehmer Syrup bildet, der nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden kann. Ist aber die Reaction in einem bedeutenden Alkoholquantum vor sich gegangen, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Durch einige Krystallisationen aus siedendem Weingeist erhält man schöne weisse, silberglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 148° liegt. Beim Schmelzen zersetzt sich die Substanz unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.
C	57.53	57.26
H	7.05	6.95
N	15.30	—
S	14.42	—

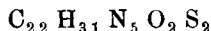
Hiernach entspricht der Körper der Formel:



wofür sich berechnet:

C	57.27 pCt.
H	6.72 -
N	15.18 -
S	13.89 -

Die Bildung eines Körpers von der empirischen Zusammensetzung:



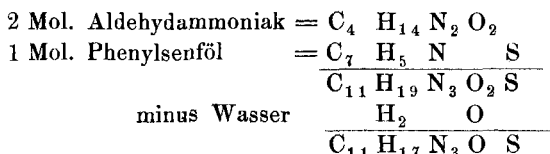
ist verständlich, wenn man die, auf experimentellem Wege, gemachten Erfahrungen zusammenhält.

Bei der Reaction war beobachtet:

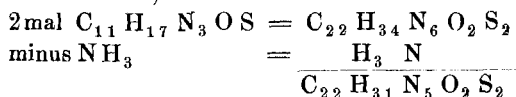
1. dass die Einwirkung zwischen zwei Molekülen Aldehydammonik und einem Molekül Senföl erfolge;
2. dass Ammoniak abgespalten werde;

3. dass Wasser sich ausscheide, wie dies der eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuch in Chloroformlösung nachweist, indem sich auf der Flüssigkeit bei der Reaction Wassertropfen alkalischer Reaction (von NH_3 herrührend) abgeschieden hatten.

Man hätte sonach:



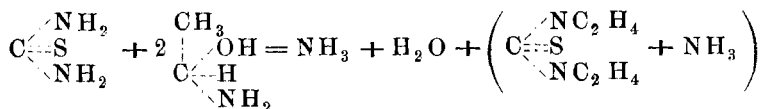
Würden nun zwei Moleküle dieses Körpers unter Ammoniakabspaltung zusammentreten, so erhielte man:



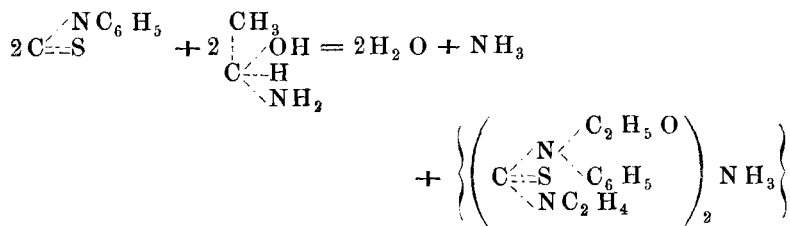
Selbstverständlich ist es sehr schwierig die atomistische Constitutionsformel eines Moleküls, von so complicirter Zusammensetzung festzustellen und muss man sich daher vorerst mit Hypothesen begnügen. Ebenso ist es unstatthaft von der Bildung dieser Verbindung einen Rückschluss auf die Structur des Aldehydammoniak ziehen zu wollen, obschon die Existenz der NH_2 -Gruppe, durch die Verbindungsfähigkeit mit den Senfölen, bedeutend wahrscheinlicher gemacht wird.

Höchst naheliegend ist es, meine Körper mit der Reaction in Verbindung zu bringen, welche Nencki¹⁾ seiner Zeit, bei Einwirkung von Aldehydammoniak auf Sulfoharnstoff, entdeckte.

Dieselbe verläuft nach folgender Gleichung:



während die von mir beobachteten Körper sich vielleicht nach einer dieser ähnlichen Gleichung bilden.

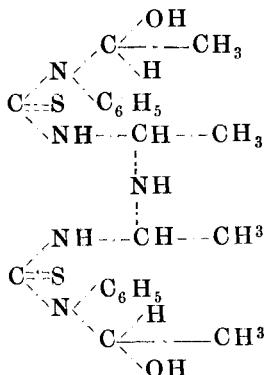


¹⁾ Diese Berichte VII, 162.

Diese Gleichung drückt ebenfalls die Bildungsweise der Allyl- und Aethylverbindung aus, je nachdem man die Gruppe $C_6 H_5$ durch $C_3 H_5$ oder $C_2 H_5$ ersetzt.

Da das Molekül meiner Verbindungen noch Sauerstoff enthält, so interessirte es mich zu erfahren, ob derselbe einer Hydroxylgruppe, wie sie im Aldehydammoniak wahrscheinlich ist, angehöre, jedoch gaben mir die angestellten Experimente hierüber keinen Aufschluss.

Man könnte wohl diese Verbindungen durch folgende, freilich noch nicht bewiesene Formel ausdrücken, welche mit Bildungsweisen und Reactionen in völligem Einklang steht.



Löslichkeiten:

	kalt.	warm.
Wasser	kaum	ziemlich
Alkohol	schwach	gut
Aether	nicht	sehr wenig
Schwefelkohlenstoff	wenig	wenig
Benzol	nicht	fast nicht
Chloroform	gut	sehr gut

Die Substanz wird in der Kälte von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Damit erwärmt, tritt sogleich starke Aldehydentwicklung ein. Ebenso wirken concentrirte Säuren und Alkalilösungen. Auch schon siedendes Wasser zersetzt sie, obschon sehr langsam. Auf der Zunge hat sie einen sehr intensiv bitteren Geschmack, welcher mit dem des schwefelsauren Chinins täuschende Aehnlichkeit hat.

Da die Substanz gegen Säuren so unbeständig ist, so liess sich voraussehen, dass es schwierig sein werde, Salze darzustellen. Nur mit Salzsäure lässt sich eine Verbindung erzielen und zwar, wenn man die gasförmige Säure in eine kalt gehaltene Chloroformlösung des Körpers leitet. Das Salz fällt alsdann sogleich als weisse Gallerte. Es um zu krystallisiren gelingt nicht; dass das Produkt ein HCl -

Salz sei, geht daraus hervor, dass es sich durch Zusatz von Ag NO_3 völlig seines Chlorgehalts berauben lässt.

Mit concentrirter Salzsäure längere Zeit auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, liefert das Phenylsenfoel-Aldelydammoniak als gasförmige Produkte: Aldelyd, $\text{H}_2 \text{S}$ und CO_2 , während im Rückstande Salmiak und Anilin nachgewiesen wurden.

Einwirkung von Acetanhydrid.

Bildung von Acetylphenylthiosinnamin.

Trägt man die Krystalle der Phenylverbindung in einen Ueberschuss von auf dem Wasserbade erhitzten Acetanhydrids ein, so lösen sich dieselben rasch in der Flüssigkeit auf, welche hiebei eine dunkelrothe Färbung annimmt.

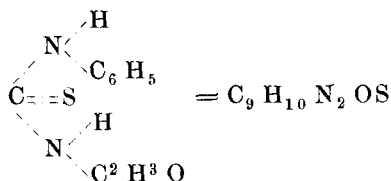
Während der ganzen Dauer der Reaction war der Geruch nach Aldehyd bemerkbar, so dass es also von vornherein unwahrscheinlich war, auf diesem Wege zu einem directen Derivate der angewandten Substanz zu gelangen.

Beim Erkalten schied sich aus der Lösung eine grosse Menge wohl ausgebildeter Krystalle ab und die von denselben abgegosseene Mutterlange gab auf Zusatz von heissem Wasser eine weitere mit der ersten identische Krystallisation. Das so erhaltene Produkt wurde mit heissem Wasser gewaschen, um alles Acetanhydrid zu zersetzen und die dabei gebildete Essigsäure zu entfernen. Hierauf krystallisirte ich die Substanz mehrmals aus heissem Alkohol um, woraus es in prachtvoll irisirenden, perlmutterartigen Blättchen erhalten wird.

Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 173° , ohne sich dabei zu zersetzen.

Nach dem Verlauf der Reaction war zu vermuthen, dass sich unter Aldehydabspaltung das Acetylphenylthiosinnamin gebildet habe, auch hat die Analyse, wie folgt diese Voraussetzung bestätigt.

Die Formel



	verlangt	gefunden	
		I.	II.
C	55.67	55.40	55.36
H	5.15	5.26	5.07
N	14.44	—	—
S	8.25	—	—

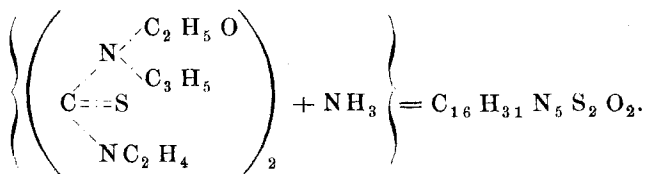
Die Substanz bildet, wie erwähnt, schöne weisse Blätter, welche in Eisessig, Aether und Chloroform sehr leicht, in Alkohol hingegen etwas schwerer löslich sind. Von kaltem Wasser werden sie fast gar nicht, von kochendem nur sehr wenig aufgenommen.

Bei Einwirkung von PBr_3 auf die ursprüngliche Verbindung erhielt ich zwar ein Bromür, jedoch war dasselbe so harziger und schwieriger Natur, dass ich mich nicht weiter damit beschäftigen konnte.

Einwirkung von Aldehydammoniak auf Allylsenfö. l.

Zwei Moleküle Aldehydammoniak und ein Molekül Allylsenfö. l. werden in alkoholischer Lösung zusammengebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine weisse Krystallmasse aus, die, oftmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in schönen, weissen Nadeln anschiesst, deren Schmelzpunkt bei 107 bis 108° liegt. Es findet bei dieser Temperatur keine Zersetzung statt, dieselbe tritt aber bei 150° unter Braunfärbung und Gasentwicklung ein.

Die Substanz ist analog mit der oben beschriebenen Phenylverbindung zusammengesetzt, es kommt ihr daher folgende Formel zu:



	Berechnet.	Gefunden.
C	49.35	49.30
H	7.97	8.12
N	17.99	—
S	16.45	—

Der Körper ist in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem Wasser. Ein Versuch, ihn aus Wasser umzukrystallisiren, welcher Weg, bei einer Probe mit ganz geringer Menge Substanz, gute Resultate geliefert hatte, missglückte völlig und führte zum Verluste der ganzen angewandten Portion. Die Lösung färbte sich beim Erwärmen unter Aufwallen rothgelb und hinterliess beim Verdunsten einen Syrup, auf welchen ich sogleich näher zurückkommen werde. Ein ähnliches Phänomen habe ich bei der Phenylverbindung zu erwähnen Gelegenheit gehabt.

Das Allylprodukt ist im Allgemeinen unbeständiger als das entsprechende Phenylderivat. Schon bei langem Kochen in verdünnter alkoholischer Lösung entwickelt sich etwas Aldehyd und macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. In derselben Richtung, nur bedeutend rascher, wird es von Alkalien und Säuren in der Wärme zersetzt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die abgekühlte Chloroformlösung desselben erhält man, in der oben beschriebenen Weise, ein unbeständiges, salzsaures Salz in kleinen, weissen, mikroskopischen Nadeln.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich die erwarteten Produkte. Es war das Allylamin leicht an seinem charakteristischen Geruch und an seiner Eigenschaft, Metallsalze zu fällen, zu erkennen.

Ich gehe nun auf die Untersuchung des vorhin erwähnten rothen Syrups zurück, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser erhalten worden war.

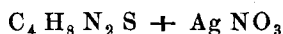
Derselbe wurde in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte völlig sich selbst überlassen und die andere mit halb concentrirter Salzsäure versetzt.

Ueber Nacht hatte sich in letzterer Portion eine hübsche Krystallisation, bestehend aus weissen Nadeln, gebildet. Dieselben wurden abfiltrirt mit Alkohol und Aether, worin sie jedoch etwas löslich sind, rasch ausgewaschen und zum Behufe einer Chlorbestimmung getrocknet. Die getrocknete und abgewogene Substanz wurde in warmem Wasser gelöst, salpetersaures Silber zugesetzt und der entstandene Niederschlag von Chlorsilber abfiltrirt und weiter bestimmt. Ich erso 15.62 pCt. Chlor. Aus dem, in der Wärme klaren Filtrate schied sich beim Erkalten eine prachtvolle weisse Krystallisation eines Silberdoppelsalzes ab. Dasselbe bestand aus schön ausgebildeten Nadeln, welche sich aus Wasser leicht umkrystallisiren liessen und sich im trockenen Zustande sehr lichtbeständig erwiesen. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper rasch, fast stürmisch und lässt Schwefelsilber zurück. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt.

0.2645 Gramm Substanz hinterliessen:

0.1129 - Schwefelsilber,
entsprechend 37.2 pCt. Silber.

Vor längerer Zeit haben Löwig und Weidmann¹⁾ eine Silberverbindung des Allylthiosinamins dargestellt, deren Formel:



37.76 pCt. Silber verlangt, so dass ich, da überdies die von jenen Autoren angegebenen Eigenschaften völlig mit den von mir beobachteten übereinstimmen, sicher sein konnte, die gleiche Verbindung unter Händen zu haben.

Obschon das salzsaure Allylthiosinamin 23.27 pCt. Chlor verlangt und ich nur 15.62 pCt. gefunden habe, so ist die von mir analysirte Verbindung dennoch als dieses Salz anzusprechen; denn Will¹⁾ hat

¹⁾ Gmelin, V, 227.

in seiner oben angeführten Abhandlung nachgewiesen, dass eine warme, wässrige Lösung von Thiosinnamin reichlich frisch gefälltes Chlorsilber auflöst. Daher ist es wohl nicht zu verwundern, wenn ich, anstatt 23.27 pCt. Chlor, nur 15.62 pCt. nachweisen konnte.

Die Bildung von Allylthiosinnamin, durch Zersetzung der Allylverbindung, hat jedoch auf einem anderen Wege eine viel sicherere und unzweideutigere Bestätigung noch aufzuweisen.

Der, wie vorn angegeben, sich selbst überlassene Theil des rothen rothen Syrups hatte, nach ungefähr einmonatlichem Stehen, eine dicke Krystallkruste auf dem Boden des Gefässes abgesetzt, welche sich als verschieden von der ursprünglichen Verbindung erwies. Die Krystalle wurden mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in prachtvoll ausgebildeten, weissen bis farblosen rhombischen Säulen erhalten wurden. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 74 Grad und hatten überhaupt alle Eigenschaften des bekannten Allylthiosinnamins.

Die Formel $C_4 H_8 N_2 S$

	verlangt.	gefunden.
C	41.38	41.60
H	6.89	7.12
N	24.14	
S	27.59.	

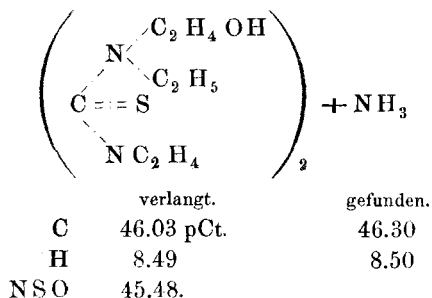
Es spaltet sich sonach das Additionsprodukt von Aldehydammoniak und Allylsenföhl, beim Erhitzen mit Wasser in Thiosinnamin, Aldehyd und Ammoniak.

Einwirkung von Aldehydammoniak auf Aethylsenföhl.

Der in analoger Weise, mit den schon beschriebenen Produkten, erhaltene Körper, zeichnet sich vor denselben durch seine ausserordentlich grosse Krystallisirfähigkeit aus. Er bildet schöne, silberglänzende Nadeln, die bei 118—119°, ohne Zersetzung, schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass ihre Zusammensetzung, derjenigen der schon erwähnten Verbindungen, analog ist.

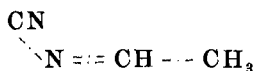
Die Formel



Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Wasser leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser. Sie verhält sich in allen Stücken analog mit den oben beschriebenen Gliedern derselben Reihe.

Versuche, welche ich anstellte, durch Addition von Hydroxylamin an Senföle einen Oxysulfharnstoff zu erhalten, gaben bis jetzt kein befriedigendes Resultat. Bemerkenswerth ist es jedoch, dass bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung freien Hydroxylamins auf ein Senföl, bei der geringsten Erwärmung sich aller Schwefel des Senföls als solcher in schönen Spiessen abscheidet. Es scheint hier das Hydroxylamin ähnlich wie das Jod in der Hofmann'schen Reaction auf die Senföle einzuwirken.

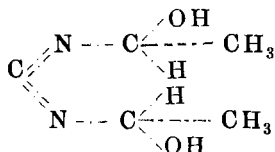
Soeben bin ich mit dem Studium der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Cyanamid beschäftigt, indem ich nach Analogie meiner und Nencki's Versuche erwarte, dass ein Körper von der Formel



während hingegen eine Verbindung von der Structur



dieses geben sollte



Ich hoffe hierüber bald berichten zu können.

Zürich, April 1876.

160. E. Ullrich und H. v. Perger: Ueber Anthraxanthinsäure.
(Eingegangen am 8. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Die letzte Mittheilung der HH. E. Schunk und H. Römer über Isoanthraflavinsäure (diese Berichte IX, S. 379) giebt uns Anlass in kurzen Zügen die von uns aufgefundene Anthraxanthinsäure mit der Anthraflavinsäure und der neuen Isoanthraflavinsäure nach Angabe der citirten Mittheilung zu vergleichen: