

selben liegt bei ca. 60—70°, während Tetrabromaceton bei 42—43° und Pentabromaceton bei 76° schmelzen.

Für Tetrabromaceton,  $C_3H_2OBr_4$ , berechnen sich 85.86 pCt. Brom, für Pentabromaceton,  $C_3HOBr_5$ , 88.30, während eine in der Mitte liegende Zahl, 87.34 pCt. Brom, gefunden wurde. Da diese beiden Bromacetone schon beschrieben sind, wurde von einer weiteren Bearbeitung Abstand genommen.

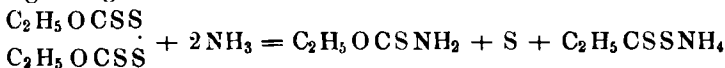
Im Anschluss an diese Arbeit bemerken wir, dass die Untersuchung der Reductionsproducte des Mesityloxyds, Phorons, Benzalacetophenons und anderer ungesättigter Ketone im Gange ist und weiterhin zu Resultaten geführt hat, welche mit unseren bisherigen Ergebnissen durchaus übereinstimmen.

### 398. M. Busch: Ueber Derivate des Hydrosulfamins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Disulfide und die hierbei stattfindenden Spaltungsprocesse wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen sind<sup>1)</sup>, liegen bisher keine näheren Angaben über das Verhalten des alkoholischen Ammoniaks gegen Disulfide vor, obwohl Debus bereits vor längerer Zeit eine interessante Beobachtung nach dieser Richtung hin gemacht hat. Debus<sup>2)</sup> fand nämlich, dass Aethyldioxydisulfocarbonat, das Disulfid der Aethylxanthogensäure, durch das erwähnte Agens im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:



es entsteht Aethylxanthogenamid, Schwefel und äthylxanthogensaures Ammoniak.

Gelegentlich der Untersuchung der von mir gewonnenen Biazolondisulfide<sup>3)</sup> habe ich ebenfalls die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf diese Verbindungen geprüft, Versuche, die um so anziehender erschienen, als hier bei analogem Reactionsverlauf Aminobiazolone entstehen mussten und damit also eine Methode gegeben war, die Hydrosulfürgruppe durch die Aminogruppe zu ersetzen. Meine Erwartung täuschte mich insofern nicht, als in der That Ammoniak in alkoholischer Lösung sehr leicht mit den genannten Disulfiden in Reaction tritt, die resultirenden Producte zeigten jedoch

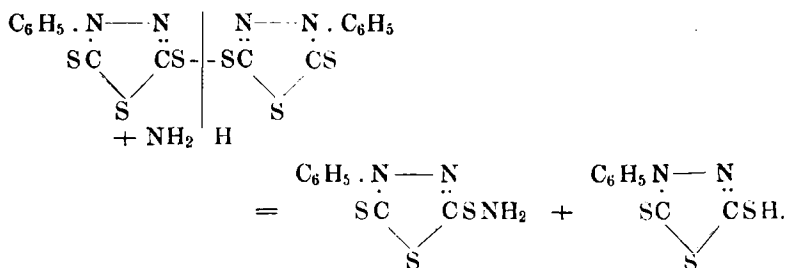
<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1636 und Ann. d. Chem. 75, 122.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 72, 11.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2507.

nicht die Eigenschaften, welche von einem Aminobiazolon vorauszu-  
sehen sind. Die nähere Verfolgung des Processes hat dann ergeben,  
dass hier eine Reaction stattfindet, die um so grösseres Interesse  
verdient, als sie zu einer bisher noch unbekannten Klasse von  
Schwefelstickstoffverbindungen führt; die Reaction bleibt ferner nicht  
auf Ammoniak beschränkt, sondern lässt sich auch auf primäre und  
secundäre Amine ausdehnen. Es sei im Folgenden über diese Unter-  
suchungen berichtet, soweit dieselben sich bisher auf das Phenyl-di-  
thiobiazolondisulfid erstrecken; ich gedenke an anderer Stelle ausführ-  
licher darauf zurückzukommen.

Behandelt man das in Alkohol unlösliche Phenylthiobiazolon-  
disulfid mit alkoholischem Ammoniak, so tritt bereits nach kurzer  
Zeit bei gewöhnlicher Temperatur vollkommene Lösung ein. Aus  
der nahezu farblosen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser ein  
Product in weissen Nadeln aus, während beim Eindampfen des Fil-  
trates das Ammoniaksalz des Phenylthiobiazolonsulphydrats zurück-  
bleibt. Aus der Erkenntniss der Natur des in Wasser unlöslichen  
Körpers hat sich nun ergeben, dass letzterer durch Addition einer  
Aminogruppe an eine Hälfte des Disulfids entstanden ist. Es findet  
darnach durch Ammoniak eine Spaltung statt, indem eine Hälfte des  
Disulfids mit einem Wasserstoffatom des Ammoniaks das betr. Mer-  
captan bildet, während die andere sich mit dem Aminorest vereinigt,  
ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht werden  
kann:

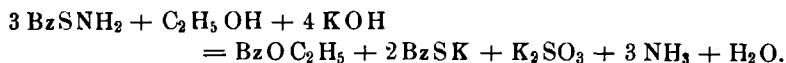


Thatsächlich entspricht auch die Ausbeute an beiden Producten  
den durch die vorstehende Gleichung gegebenen Verhältnissen.

Die entstandene Aminoverbindung ist der Repräsentant einer  
neuen Körperklasse, sie muss als ein Derivat des hypothetischen  
Hydrosulfamins,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SH}$ , betrachtet werden, von welchem man bisher  
unmittelbare Abkömmlinge nicht erhalten hat. Unsere Kenntnisse  
über das geschwefelte Hydroxylamin beschränken sich vielmehr auf  
einige Verbindungen der Form  $\text{R}_2\text{NSSNR}_2$  und  $\text{R}_2\text{NSNR}_2$ ; erstere,  
welche gleichsam als Disulfide eines am Stickstoff zweifach alkylirten  
Hydrosulfamins,  $\text{R}_2\text{NSH}$ , betrachtet werden können, wurden von

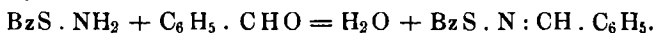


auch ab, wenn man das Hydrosulfamin mit alkoholischem Kali behandelt, und zwar nach den Reactionsproducten zu schliessen, in folgender Weise:



Als neue Verbindung erhält man bei dieser Reaction das Aethoxyphenyldithiobiazolon.

Während das Biazolonhydrosulfamin durch seine Unbeständigkeit sich wesentlich von dem Hydroxylamin und dessen Alkylderivaten unterscheidet, zeigt es andrerseits seine Beziehungen zu diesen in der grossen Reactionsfähigkeit seiner Aminogruppe. So reagiren die niederen aliphatischen Aldehyde sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung, bei den aromatischen bedarf es zur Condensation geringer Wärmezufuhr. Näher verfolgt wurde bisher die Einwirkung von Benzaldehyd und Zimmtaldehyd; die Condensation geht hier in der Weise vor sich, dass gleiche Moleküle Amin und Aldehyd sich unter Wasseraustritt mit einander vereinigen, also analog wie beim Hydroxylamin, z. B.



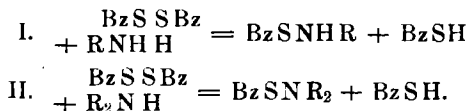
Das vorliegende Derivat des »Benzalsulfims«, wie ich das geschwefelte Benzaldoxim nennen will, ist wesentlich beständiger wie das betr. Hydrosulfamin, es schmilzt unzersetzt und kann ohne Gefahr mit siedendem Alkohol behandelt werden. Unter dem Einfluss von Mineralsäuren erfolgt jedoch eine Spaltung der Sulfime ganz analog wie beim Sulfamin selbst, ein Vorgang der von besonderem Interesse ist, weil hierbei die Imide der Aldehyde bezw. deren Salze entstehen.

So liessen sich unter den im experimentellen Theile dargelegten Bedingungen bei der Einwirkung von Salzsäure die Chlorhydrate des Benzylidenimids und des Cinnamylidenimids gewinnen, entsprechend der Gleichung:



Aceton reagirt ebenfalls sehr leicht mit dem Hydrosulfamin, während bei anderen Ketonen eine Condensation nicht einzutreten scheint, die nähere Untersuchung steht jedoch noch aus. —

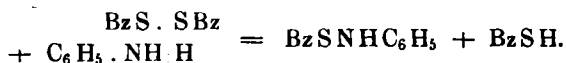
Die primären und secundären Amine der aliphatischen Reihe zeigen dem Phenylidithiobiazolondisulfid gegenüber ein ganz analoges Verhalten wie Ammoniak, und zwar erfolgt die Zerlegung des Disulfids durch die erwähnten Basen nicht minder leicht:



Man erhält den entstehenden Gleichungen gemäss neben dem Sulfhydrat mono- und dialkylirte Abkömmlinge des Phenylthio-biazolonhydrosulfamins; diese Alkylderivate sind in ihren ganzen Eigenschaften der Stammsubstanz ausserordentlich ähnlich, sie sind ebenso empfindlich gegen Mineralsäuren, auch in alkoholischer Lösung wird leicht Disulfid und Amin zurückgebildet.

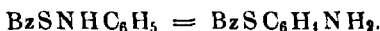
Die tertiären aliphatischen Amine wirken, wie nach den bisherigen Erörterungen wohl zu erwarten war, auf das Biazolondisulfid nicht ein, wenigstens nicht unter den Bedingungen, bei welchen sich die Reaction mit den angeführten Basen vollzieht; wird dagegen das Disulfid längere Zeit mit den tertiären Basen in alkoholischer Lösung erhitzt, so giebt sich durch die allmählich erfolgende Lösung des Disulfids ebenfalls der Eintritt einer Reaction kund. Es zeigte sich, dass hierbei eine Reduction zum Mercaptobiazolon erfolgt, indem die Flüssigkeit schliesslich nur das Mercaptid des betr. Amins enthält. Wahrscheinlich findet die Reduction des Disulfids auch hier auf Kosten des Alkohols unter Oxydation desselben statt; in welcher Weise dieselbe durch das Amin eingeleitet wird, bleibt allerdings fraglich; übrigens kann man bei der Siedetemperatur des Alkohols denselben Vorgang auch beim Ammoniak sowie bei den primären und secundären Aminen beobachten.

Was schliesslich die aromatischen Amine anbetrifft, so sind dieselben in ihrer Wirkung in Bezug auf das Dithiobiazolondisulfid den Aminen der aliphatischen Reihe zwar ähnlich, es resultiren hier jedoch durch den Eintritt einer secundären Reaction ganz andre Producte wie die bisher beschriebenen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Disulfid von primären aromatischen Basen nicht angegriffen, arbeitet man dagegen in siedendem Alkohol, so geht das Disulfid bald in Lösung. Aus der Reactionsflüssigkeit lassen sich neben dem Biazolonsulfhydrat Producte isoliren, welche der Analyse zufolge entstanden sein müssen, indem die betr. Anilidgruppe sich an eine Hälfte des Disulfids angegliedert hat, scheinbar analog den oben constatirten Spaltungsprocessen, also z. B. beim Anilin:



Das Reactionsproduct unterscheidet sich aber wesentlich von den oben behandelten Derivaten des Hydrosulfamins; es wird durch Mineralsäuren nicht zerstört, sondern bildet Salze mit denselben. Sprach schon diese Beständigkeit nach den bisher gemachten Erfahrungen gegen die eben angeführte Constitution, so ergab in Uebereinstimmung damit die qualitative Prüfung, dass nicht eine secundäre, sondern eine primäre Base vorliegt. Dieser Befund erklärt sich, wenn man annimmt, dass

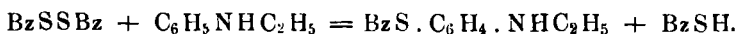
in der zweiten Phase der Reaction sich eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung, also ähnlich wie bei der Umwandlung von Diazoamido- in Amidoazo-Verbindungen, vollzogen habe:



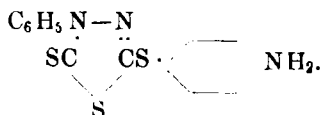
In Wirklichkeit lassen sich alle Thatsachen mit der sich aus vorstehender Gleichung ableitenden Constitution gut in Einklang bringen. Die neue Verbindung ist ein gemischtes Sulfid und demgemäss als Phenylthiobiazolonaminophenylsulfid zu bezeichnen.

Es zeigt sich hier wiederum in eclatanter Weise, wie bei chemischen Processen die Tendenz zur Bildung der beständigsten Atom-complexe obwaltet. Statt der labilen Form des Hydrosulfamins resultirt die stabile des Sulfids.

Aus dem Umstand, dass eine ähnliche Reaction bei tertiären aromatischen Basen nicht vor sich geht, lässt sich auch mit Sicherheit schliessen, dass eine Umlagerung, wie angedeutet, statt hat, also das Hydrosulfaminderivat intermediär gebildet wird und nicht etwa der Biazolonrest direct in den Anilinkern eingreift, wobei dann natürlich der Wasserstoff einer Methingruppe sich mit der anderen Hälfte des Disulfids zum Sulfhydrat vereinigen müsste. Dimethylanilin zeigt z. B. keinerlei Einwirkung auf das Disulfid, dagegen verläuft der Process bei secundären aromatischen Aminen wie beim Anilin selbst, offenbar, weil hier wiederum ein Wasserstoffatom der Aminogruppe zur Bildung des Mercaptans verfügbar ist; so gewinnt man z. B. bei Anwendung von Monoäthylanilin ein äthylirtes Aminophenylsulfid:

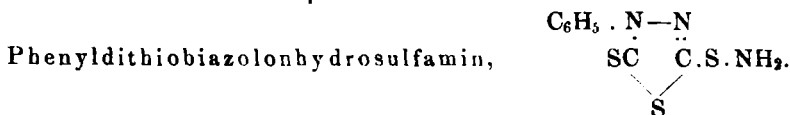


Betreffs der Constitution des Dithiobiazolonaminophenylsulfids erübrigt es schliesslich noch, den Nachweis zu führen über die Stellung der Aminogruppe zum Biazolonrest. Es gelang dies in einfacher Weise auf indirectem Wege, indem sich herausstellte, dass ein in *p*-Stellung substituirtes Anilin ein ähnliches Reactionsproduct nicht liefert, bezw. überhaupt keine Spaltung des Disulfids herbeiführt. Es muss demzufolge der Rest des Mercaptans in *p*-Stellung zur Aminogruppe eingreifen, dem fraglichen Sulfid also folgende Constitution zukommen.



Phenylhydrazin, das ebenfalls in seinem Verhalten gegen die Biazolondisulfide geprüft wurde, giebt sich nur als reducirendes Agens zu erkennen, man erhält ausschliesslich die Mercaptide dieser Base.

## Experimentelles.



Das Phenyldithiobiazolondisulfid wird in etwa der 15 fachen Gewichtsmenge Alkohol fein suspendirt und alsdann das halbe Volumen alkoholisches Ammoniak binzugefügt; nach einiger Zeit — zur Beschleunigung der Reaction kann man auch auf ca. 30° erwärmen — tritt vollkommene Lösung ein. Aus der nahezu farblosen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser bei guter Kühlung das Reactionsproduct in fast weissen Nadeln aus; dieselben färben sich beim Trocknen nach einiger Zeit grünlich-gelb, sie werden von Benzol, Aether und Chloroform aufgenommen, kaum von Ligroin und Wasser. Zum Umkrystallisiren verwendet man zweckmässig Benzol-Ligroin oder Chloroform; aus letztgenanntem Lösungsmittel erhält man schöne durchsichtige Prismen, die gegen 130° unter Braunfärbung erweichen und bei 136° unter Aufschäumen schmelzen. Im Uebrigen erwies sich das Rohproduct für alle späteren Versuche als hinlänglich rein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_3$ .

Procente: H 2.90, C 39.83, N 17.42.

Gef. » » 3.08, 2.99, » 40.29, 39.64, » 17.22,

Eine Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab ebenfalls Werthe, welche der angeführten Formel entsprechen.

Berechnet:  $M = 241$ . Gefunden:  $M = 276, 281$ .

Dampft man die vom Biazolonhydrosulfamin abfiltrirte Reactionsflüssigkeit bis auf ein geringes Volumen ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Haufwerk von prächtigen, seidenglänzenden Nadeln; dieselben stellen das Ammoniaksalz des Phenyldithiobiazolonsulphydrats dar. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; der Schmelzpunkt liegt etwas über 200°, während schon gegen 160° unter Gelbfärbung Erweichung bemerkbar wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{SNH}_4$ .

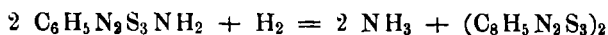
Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.29.

Aus 20 g Disulfid erhielt ich 9½ g Hydrosulfamin und über 10 g Ammoniumsalz.

Das Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin wird beim Kochen der alkoholischen Lösung in das Disulfid zurückverwandelt, wobei gleichzeitig Ammoniak entweicht. Da aus den eingangs angedeuteten Gründen anzunehmen war, dass bei diesem Spaltungsprocess neben Ammoniak noch Stickstoff entsteht, so wurde zur Prüfung dieser Frage der Versuch unter entsprechenden Bedingungen wiederholt. Ich überschichtete

das Amin in einem Kölbchen mit Alkohol und verband das letztere mit einem Rückflusskühler, an welchen sich ein Absorptionsgefäß mit Schwefelsäure und weiterhin ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer anschloss. Alsdann wurde durch den Apparat bis zur vollständigen Verdrängung der Luft Kohlensäure geleitet und darauf das Kölbchen zum Sieden erhitzt; dabei zeigte sich, dass sämtliche Gase von der Schwefelsäure bezw. von der Kalilauge absorbiert wurden, dass also kein Stickstoff bei der Reaction entweicht. Bei einem weiteren Versuch wurden die freiwerdenden Gase in Normalschwefelsäure geleitet und die Menge des Ammoniaks durch Titration bestimmt. Es ergab sich, dass die Spaltung des Hydrosulfamins quantitativ verläuft; es berechnen sich nämlich nach der Gleichung:



7.05 pCt.  $\text{NH}_3$ , gefunden wurden 6.64 pCt.

Durch Mineralsäuren wird das Hydrosulfamin bereits in der Kälte zerlegt und zwar ebenfalls in Disulfid und Ammoniak bezw. dessen Salze; versetzt man z. B. die Lösung in Chloroform mit alkoholischer Salzsäure, so fällt Salmiak aus, während das gleichzeitig entstandene Disulfid beim Eindampfen der Lösung in den charakteristischen gelben Blättchen auskrystallisirt. Dass dieser Spaltungsprocess unter Wasserstoffaufnahme erfolgt, d. h. für den Verlauf desselben die Gegenwart des den Wasserstoff liefernden Alkohols wesentlich ist, geht deutlich aus folgendem Versuch hervor. Leitet man in die Lösung desamins (in Chloroform oder Benzol) gut getrocknete, gasförmige Salzsäure, so wird ein amorphes, gelbes Product gefällt, das aller Wahrscheinlichkeit nach das Chlorhydrat des Hydrosulfamins ist; dasselbe konnte nicht weiter untersucht werden, da es bereits beim Abfiltriren unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft partiell in Disulfid und Salmiak zerfällt.

Die Zersetzung, welche das Hydrosulfaminderivat beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt erleidet, ist complicirter Natur; eine nähere Verfolgung des Vorgangs lehrte, dass als gasförmige Producte Ammoniak und Stickstoff entweichen, jedoch zeigte eine quantitative Bestimmung, dass etwa nur die Hälfte der Gesamtmenge des Stickstoffs der Aminogruppe in der bezeichneten Art entweicht. Als Rückstand blieb eine braune, zähe Masse, die mit wenig Chloroform, in welchem sie sich am leichtesten löst, aufgenommen wurde. Auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol fiel aus dieser Lösung ein amorphes, gelbes Product aus, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol als schwach gelbliches, glänzendes Krystallmehl erhalten wurde. Das reine Product schiesst aus Chloroform-Alkohol auch zuweilen in Nadelchen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 131–132°. Die Verbindung unterscheidet sich in ihrer procentischen Zusammensetzung

vom Biazolondisulfid durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Schwefel.

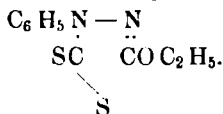
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_4S_8$ .

Procente: H 1.94, C 37.35, N 10.89, S 49.80.

Gef. » » 2.09, » 36.30, » 10.81, » 49.39.

Auch hinsichtlich der Constitution bestehen nahe Beziehungen zum Disulfid, jedenfalls ist in dem Molekül der Biazolonring unverändert erhalten, wie daraus hervorgeht, dass beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak das oben beschriebene Ammoniummercaptid resultirt. Zugleich findet bei diesem Uebergang in das Mercaptobiazolon eine Abspaltung von Schwefel, bezw. die Bildung von Schwefelammonium statt, wie sich daran zu erkennen giebt, dass die Reactionsflüssigkeit auf Säurezusatz Schwefelwasserstoff entwickelt. Ich glaube nach dem Gesagten wohl annehmen zu dürfen, dass der fragliche Körper ein Tetrasulfid des Phenylthiobiazolons,  $C_8H_5N_2S_2 \cdot SSSS \cdot C_8H_5N_2S_2$ , ist. Zweifelhaft bleibt nur die Bildung des Tetrasulfids, welche natürlich nur auf Kosten eines Theils des Hydrosulfamins, d. h. durch tiefer greifende Zersetzung desselben erfolgt sein kann, worauf auch der Umstand hinweist, dass neben der schwefelreichen Substanz in erheblicher Menge braune Schmierien entstehen.

Gegen wässriges Alkali ist das Biazolonhydrosulfamin indifferent; von alkoholischem Kali wird es leicht gelöst, und zwar entwickelt diese Lösung bereits bei gelindem Erwärmen Ammoniak. Erhitzt man zum Sieden, so wird Kaliumsulfid abgeschieden, während beim Verdünnen mit Wasser ein Product in weissen, feinen Nadeln ausfällt; dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei  $87-88^\circ$  zu einem farblosen Oel schmelzen; das letztere siedet gegen  $230^\circ$  unzersetzt. Der neue Körper ist Aethoxyphenylthiobiazolon,



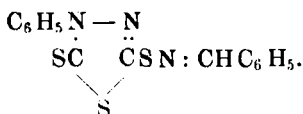
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2S_2O$ .

Procente: H 4.19, C 50.41, N 11.76, S 26.89.

Gef. » » 4.43, » 50.32, » 11.91, » 26.50.

Das Filtrat von der oben beschriebenen Aethoxyverbindung enthält noch das Kaliumsalz des Phenylthiobiazolonsulfhydrats.

Phenylthiobiazolonbenzalsulfim,



Molekulare Mengen Benzaldehyd und Phenylthiobiazolonhydrosulfamin werden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Masse inner-

halb weniger Minuten vorübergehend zusammenschmilzt; das dickflüssige Oel erstarrt bald darauf zu einer gelben, festen Masse, während zugleich das bei der Reaction entstehende Wasser sich an den Gefäßwandungen absetzt. Das Reactionsproduct wird am leichtesten von Chloroform gelöst; auf Zusatz von Alkohol erstarrt diese Lösung zu einem steifen Brei feiner, verfilzter Nadelchen; dieselben werden zur Entfernung etwa vorhandener, geringer Mengen Disulfid mit wenig alkoholischem Ammoniak behandelt, abgesaugt und behufs vollkommener Reinigung in siedendem Benzol gelöst; fügt man zu der heissen Lösung etwa das doppelte Volumen Alkohol, so schießen alsbald feine, weisse Nadelchen an, welche bei längerem Stehen in der Flüssigkeit zum grössten Theil verschwinden, während sich zugleich am Boden des Gefässes schöne Krystalle absetzen, die aus wasserklaren, rautenförmigen, dicken Tafeln bestehen. Die nahe liegende Vermuthung, dass bei diesem Vorgang vielleicht Umlagerung des Sulfims in eine stereoisomere Modification erfolge, bestätigte sich nicht. Beide Krystallformen zeigen ganz dieselben Eigenschaften; sie erweichen bei  $154^{\circ}$  und schmelzen glatt bei  $155^{\circ}$  zu einem klaren, gelben Oel, welches beim Erkalten sofort wieder erstarrt. Je nach der Concentration der Lösungen krystallisiren auch zuweilen lange, gelbliche, glasglänzende Nadeln aus, die sich von den oben genannten Producten ebenfalls nur durch die Krystallform unterscheiden. Auch alle weiteren Versuche, eine stereoisomere Form aufzufinden, blieben bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Die Condensation zwischen Aldehyd und Amin vollzieht sich auch bei gewöhnlicher Temperatur und zwar in alkoholischer Lösung im Verlauf einiger Stunden, dabei werden jedoch durch eine partielle Zersetzung des Hydrosulfamins grössere Mengen Disulfid gebildet. Auch in diesem Falle wurde ein Condensationsproduct erhalten, welches sich in keiner Weise von dem oben beschriebenen unterschied.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}N_3S_3$ .

Procente: H 3.34, C 54.71, N 12.77.

Gef. » » 3.44, » 54.39, » 12.77.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates nach der Gefrierpunktmethode in Naphtalin vorgenommen.

Molekulargewicht: Ber. für  $C_{15}H_{11}N_3S_3$ : M 329.

Gef.: » 310, 320.

Spaltung des Biazolonbenzalsulfims durch Salzsäure: Löst man das Sulfim in reinem getrocknetem Benzol und versetzt die Lösung in der Kälte tropfenweise mit alkoholischer Salzsäure, so wird sofort ein bräunlich-gelber Niederschlag abgeschieden, welcher sich innerhalb weniger Augenblicke wieder löst, während die Flüssigkeit hellgelb wird und nunmehr feine, silberglänzende, weisse Blättchen ausfallen.



Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3S_3$ .

Procente: N 11.83, S 27.04.

Gef. » » 11.70, » 26.60.

Cinnamylidenimidechlorhydrat,  $[C_6H_5.CH:CH.CH:NH(HCl)]_2$ .

Die Spaltung des eben beschriebenen Sulfims mit alkoholischer Salzsäure erfolgt ganz analog wie beim Benzalsulfim und lässt sich unter genau denselben Bedingungen ausführen; auch hier kann man wieder beide Reactionsphasen beobachten. Zunächst entsteht das Additionsproduct von Säure und Sulfim, alsdann erfolgt die Spaltung, wobei das Chlorhydrat des Cinnamylidenimids je nach der Menge des angewandten Benzols in wasserhellen, glänzenden Nadeln oder silberglänzenden Blättchen ausgeschieden wird. Das Salz gleicht in seinem ganzen Verhalten dem des Benzylidenimids, es scheint gegen Feuchtigkeit nicht ganz so empfindlich wie das letztgenannte zu sein, wie man daraus schliessen kann, dass der Geruch nach Zimmtaldehyd beim Liegen an der Luft erst nach einiger Zeit bemerkbar wird.

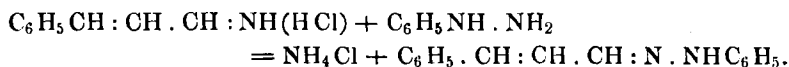
Kommt das Salz direct mit Wasser in Berührung, so erfolgt die Zerlegung in Aldehyd und Salmiak jedoch momentan. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz gegen  $100^0$  und backt gegen  $170^0$  zu einer schwarzen Masse zusammen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N.HCl$ .

Procente: N 8.36, Cl 21.19.

Gef. » » 8.35, » 20.80.

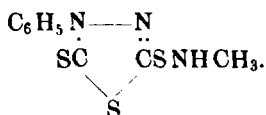
Phenylhydrazin reagirt mit dem salzsauren Cinnamylidenimid unter starker Erwärmung, und zwar resultiren als Reactionsproducte Salmiak und Cinnamylidenphenylhydrazon, welch letzteres aus Alkohol in dicken, klaren Säulen vom Schmelzpunkt  $168^0$  gewonnen wurde. Der Process verläuft also nach der Gleichung:



#### Einwirkung von Methylamin auf Phenyl- dithiobiazolondisulfid.

Das mit Alkohol übergossene Disulfid wird mit der gleichen Gewichtsmenge Methylamin (in 33procentiger, wässriger Lösung, versetzt. Nach kurzem Durchschütteln, schneller bei schwachem Erwärmen wird das Disulfid gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak eine Ausscheidung von weissen Nadeln, welche ganz ähnliche Eigenschaften wie das oben beschriebene Hydrosulfaminderivat zeigen. Der Schmelzpunkt wurde bei  $85^0$  gefunden. Sowohl in siedendem Alkohol wie bei Gegenwart von Mineralsäuren wurden Disulfid und Me-

thylamin zurückgebildet. Die neue Verbindung ist ein methyliertes Phenylthiobiazolonhydrosulfamin,



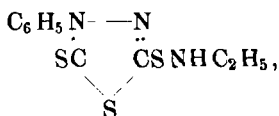
Dass das Methylamin somit eine Spaltung des Disulfids in der mehrfach erwähnten Weise bewirkt hat, giebt sich auch daraus zu erkennen, dass die Reactionsflüssigkeit das Methylaminsalz des Phenylthiobiazolonhydrosulfamins enthält.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_3$ .

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.61.

Ebenso leicht wie durch Methylamin vollzieht sich die Spaltung des Phenylthiobiazolondisulfids durch Aethylamin. Das betr. Aethylhydrosulfamin,



fällt in glänzenden, weissen Nadeln aus. Aus Benzol-Ligroin gewinnt man derbe, büschelförmig verwachsene Nadeln, die bei 95—96° ohne Zersetzung schmelzen.

Dimethylamin zeigt gegenüber dem Disulfid dieselbe Reactionsfähigkeit wie die beiden vorhin genannten primären Basen. Das betr. Dimethylhydrosulfamin fällt als gelbliches Oel aus und konnte bisher nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden; es dürfte jedoch nach dem ganzen Verhalten des Productes kein Zweifel darüber obwalten, dass dasselbe das zu erwartende Dimethylderivat des Biazolonhydrosulfamins ist, wurde doch auch beim Eindampfen der von dem Oel befreiten Flüssigkeit das Mercaptid des Dimethylamins als zweites Reactionsproduct gefunden. Dieses Salz krystallisiert in weissen, glänzenden Blättchen, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Schmp. 117—118°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{SH}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ .

Procente: H 5.26, C 46.32.

Gef. » » 5.52, » 46.44.

#### Einwirkung von tertiären Basen.

Trimethylamin reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit dem Biazolondisulfid, eine Einwirkung erfolgt erst, wenn das Disulfid mit der alkoholischen Lösung des Amins zum Sieden erhitzt wird; nach ungefähr halbstündigem Kochen ist eine klare Lösung entstanden; dieselbe erfährt auf Zusatz von Wasser keine Trübung; dampft man sie bis auf ein geringes Volumen ein und lässt den



Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode (Benzol als Lösungsmittel) ergab ebenfalls entsprechende Werthe:

Ber. M = 317.

Gef. » = 299.

Das neben vorstehendem Sulfid bei der Spaltung des Disulfids entstandene Mercaptan findet sich als Anilinsalz in der Reaktionsflüssigkeit gelöst. Dieses Mercaptid ist ungemein leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser; es krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen Nadelchen, die bei 155° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{SH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Procente: H 4.07, C 52.67.

Gef. » » 4.04, » 53.15.

Chlorhydrat des Phenyldithiobiazolonaminophenylsulfids. Aus der absolut alkoholischen Lösung der Base wird auf Zusatz von Salzsäure das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat in feinen, weissen Nadeln gefällt. Das Salz schmilzt bei 194°; es dissociirt, wie bereits erwähnt, in wässriger Lösung.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3S_3 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 10.04.

Gef. » » 9.87.

Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Nitrit und trägt darauf die Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphthol ein, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung einer intensiv rothen

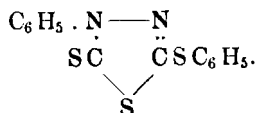
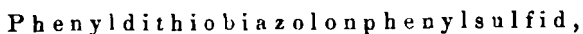
**Azoverbindung.** Diese löst sich ziemlich leicht in Benzol und krystallisirt daraus in schönen glänzenden Nadelchen, die bei 218° schmelzen. Der Azokörper löst sich in conc. Schwefelsäure mit schön fuchsinrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser als prächtig orangerother Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_2S_3 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7O$ .

Procente: N 11.86.

Gef. » » 11.88.

Durch Eliminierung der Aminogruppe erhielt ich aus dem Bisazolonaminophenylsulfid das



beim Verdünnen mit Wasser ein krystallinischer Körper gewonnen wurde. Zur Reinigung wurde der letztere mit Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle gekocht und die nunmehr nahezu farblose Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Auf diese Weise konnte die neue Verbindung in glänzenden Blättchen isolirt werden; dieselben sind indifferent gegen Säure und Alkali und besitzen die Zusammensetzung des oben genannten Sulfids. Die Ausbeute war mangelhaft.

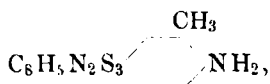
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2S_3$ .

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.44.

Da die Einwirkung der noch weiterhin in ihrem Verhalten gegen das Phenylthiobiazolondisulfid geprüften aromatischen Basen genau wie beim Anilin erfolgt, bezw. die Reactionsproducte in derselben Weise wie dort isolirt werden konnten, so seien im Folgenden nur kurz die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen angeführt.

Phenylthiobiazolonaminotolylsulfid,



aus Phenylthiobiazolondisulfid und Orthotoluidin. Das Rohproduct wurde in Aether gelöst und niedrig siedendes Ligroin bis zur Trübung hinzugefügt; beim Verdunsten des Aethers scheidet sich dann die Verbindung als fast weisse, krystallinische Masse aus. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei  $128^\circ$ . Der Körper löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von niedrig siedendem Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3S_3$ .

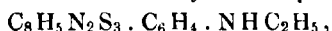
Procente: N 12.69.

Gef. » » 13.04.

Paratoluidin und Disulfid wirken selbst bei mehrstündigem Kochen in Alkohol nicht auf einander ein, ebenso wenig konnte eine Reaction zwischen

Dimethylanilin und dem Disulfid beobachtet werden.

Phenylthiobiazolonäthylaminophenylsulfid,



aus Disulfid und Monoäthylanilin. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $165^\circ$  gefunden wurde; dieselben lösen sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, in Alkohol erst in der Wärme.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3S_3$ .

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.19.

Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung des vorstehenden Sulfides mit der berechneten Menge Nitrit und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich bei guter Kühlung das

**Nitrosamin**,  $C_8H_5N_2S_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO)C_2H_5$ , gleich in krystallinischer Form ab; dasselbe wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln gewonnen, die bei 136 bis 138° schmelzen. Das Product giebt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_4S_3O$ .

Procente: N 14.97.

Gef. » » 15.01.

Bei einem Theil der vorstehenden Versuche wurde ich von Hrn. Dr. W. Stramer thatkräftigst unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

### 399. M. Busch: Ueber Benzylidenimid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Nachdem sich bei der Spaltung des Phenylthiobiazolonbenzalsulfims (vergl. die vorige Abhandlung) die Existenz des salzsauren Benzylidenimids ergeben, wurde naturgemäss der Wunsch rege, die Darstellung dieses ersten »Aldimids« behufs näherer Erforschung auf einfacherem Wege zu ermöglichen. Auf der Suche nach einem directen Darstellungsverfahren habe ich u. A. das Studium der Einwirkung von Säuren auf Hydrobenzamid wieder aufgenommen. Bekanntlich wird Hydrobenzamid bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren wieder in seine Componenten, Aldehyd und Ammoniak, zerlegt. Aus einer, vor einer längeren Reihe von Jahren von Ekmann<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeit »Ueber das Verhalten des trockenen Chlorwasserstoffes zu Hydrobenzamid« geht jedoch hervor, dass beim Ueberleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure über Hydrobenzamid die Säure begierig absorbiert wird; es entsteht ein zähflüssiges, gelbliches Additionsproduct, welches sich im trockenen Luftstrom nach längerer Zeit unter Gewichtsverlust in eine weisse, amorphe Masse umwandelt, und zwar findet dieser Gewichtsverlust durch Verflüchtigung eines stickstofffreien Antheiles statt, da der Stickstoff des Hydrobenzamids vollständig im Rückstand erhalten geblieben war. Der erwähnte Rückstand zeigt nun nach den Angaben Ekmann's gegen Wasser und Alkohol das Verhalten des Benzylidenimidchlorhydrats; es dürfte deshalb bei dem erwähnten Vorgang wohl eine Spaltung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 112, 151.