

Versetzt man die salzaure 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.

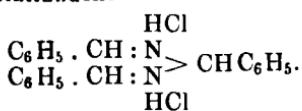
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

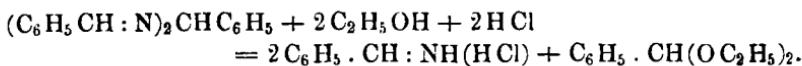
Nachdem sich bei der Spaltung des Phenyldithiobiazolonbenzalsulfins (vergl. die vorige Abhandlung) die Existenz des salzauren Benzylidenimids ergeben, wurde naturgemäss der Wunsch rege, die Darstellung dieses ersten »Aldimids« behufs näherer Erforschung auf einfacherem Wege zu ermöglichen. Auf der Suche 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 Ekmann¹⁾ 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 stickstoffreien Anteiles 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

¹⁾ Ann. d. Chem. 112, 151.

des salzauren Hydrobenzamids in der durch die punktierte Linie angedeuteten Weise stattfinden:



Fraglich bleibt dabei nur, welcher Natur der sich verflüchtigende Kohlenwasserstoff ist, da zur Bildung des Benzylidenimids noch 2 Atome Wasserstoff dem Rest :CHC₆H₅ entnommen werden mussten. Ich vermuthe allerdings — und die folgenden Versuche lassen diese Annahme als gerechtfertigt erscheinen — dass die fragliche Spaltung durch geringe Mengen Feuchtigkeit ermöglicht und dersich verflüchtigende Anteil Benzaldehyd gewesen ist. Mit der experimentellen Prüfung dieser Frage habe ich mich zunächst nicht weiter befasst, da es mir gelungen ist, das bei der vorliegenden Untersuchung angestrebte Ziel, die Darstellung des salzauren Benzylidenimids, auf anderem Wege zu erreichen. — Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich bei Gegenwart von Alkohol mit Hülfe von Salzsäure eine Spaltung des Hydrobenzamids in der oben angedeuteten Richtung durchführen lässt; es resultirt dabei einerseits das gesuchte Benzylidenimidchlorhydrat und andererseits Benzylidendiäthyläther, indem die Reaction sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:



Bei Innehaltung der im Folgenden angegebenen Bedingungen verläuft dieser Process ziemlich glatt. —

Hydrobenzamid wird in 8—10 Gewichtsteilen gut getrocknetem Benzol gelöst und die Lösung mit der für 2 Moleküle berechneten Menge möglichst wasserfreiem Alkohol versetzt. Alsdann leitet man über die Flüssigkeit unter stetem Bewegen derselben getrocknete, gasförmige Salzsäure, so lange noch Absorption stattfindet; gleichzeitig sorgt man durch Abkühlen dafür, dass während der Operation die Temperatur von 5° nicht erheblich überschritten wird. Während des Einleitens der Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheiden einer geringen Menge eines weissen Productes, welches fast ausschliesslich aus Salmiak besteht; die Bildung desselben ist auf geringe Spuren von Feuchtigkeit, die nie ganz auszuschliessen sind, zurückzuführen. Der Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt und das Filtrat nun auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt; dabei scheidet sich das Chlorhydrat des Benzylidenimids in schneeweissen, glänzenden Blättchen ab.

Das so gewonnene Salz erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem bei der Spaltung des Phenylthiobiazolon-benzalsulfins resultirenden Chlorhydrats; es schmilzt wie letzteres bei

181° unter schwachem Blasenwerfen, wird durch Wasser momentan in Benzaldehyd und Salmiak, durch Alkohol in Benzylidendiäthyläther und Salmiak zerlegt entsprechend den Gleichungen:



Destillirt man die von dem Chlorhydrat abfiltrirte Benzollösung auf dem Wasserbad ab, so bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, welches zum grössten Theil aus Benzylidendiäthyläther besteht, der von geringen Mengen Benzaldehyd durch fractionirte Destillation getrennt werden konnte.

Das Benzylidenimidchlorhydrat lässt sich aus Eisessig, der natürlich möglichst wasserfrei sein muss, umkristallisiren und wird so in schönen, flachen Nadeln oder silberglänzenden Blättern gewonnen; in anderen Solventien ist die Substanz entweder unlöslich, oder sie wird — wie z. B. durch Alkohole — im Sinne der vorstehenden Gleichungen zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N \cdot HCl$.

Procente: H 5.65, C 59.36, N 9.89, Cl 25.09.

Gef. » » 5.61, » 58.87, » 10.21, » 25.37.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Gefrierpunktsmethode in Eisessig vorgenommen wurde¹⁾, ergab Werthe, die zwischen 170 und 180 liegen, während sich für die einfache Formel $M = 141.5$ berechnet.

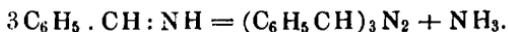
Berücksichtigt man nun, dass infolge einer in grösserem oder geringerem Maasse in der Lösung eintretenden Dissociation des Salzes (abgesehen von dem durch Spuren von Feuchtigkeit bedingten Zerfall) kaum genauere Resultate bei der Bestimmung erwartet werden können, die Werthe aber aus dem angeführten Grunde immer zu niedrig gefunden werden müssen, so kann man dem Versuch mit einiger Sicherheit entnehmen, dass dem Salz nicht die einfache, sondern wahrscheinlich die doppelte Molekulargrösse zukommt. Diese Thatsache steht im Einklang mit der von W. von Miller und J. Plöchl²⁾ bei Schiff'schen Basen gemachten Beobachtung, dass diese dem Benzylidenimid so nahe stehenden ungesättigten Aldehydderivate mit einander Additionsprodukte bilden, ähnlich der Aldolbildung bei den Aldehyden. Ferner erinnert das Benzylidenimid in dieser Beziehung sehr an die so besonders zur Polymerisation geneigten Thioaldehyde.

Alle Bemühungen, das Benzylidenimid selbst aus dem salzsauren Salz zu gewinnen, waren erfolglos. Versetzt man das Chlorhydrat

¹⁾ Hr. Prof. Beckmann hatte die grosse Liebenswürdigkeit, die Bestimmung vermittelst seines neuen Apparates mit elektromagnetischer Rührvorrichtung auszuführen.

²⁾ Diese Berichte 25, 2025.

mit Alkali (in wässriger oder alkoholischer Lösung), so entweicht momentan Ammoniak, während sich ein dickflüssiges, langsam erstarrendes Oel abscheidet, das sich als Hydrobenzamid erwies. Das Ergebniss wär kein anderes, als das salzaure Salz mit trockenem gasförmigen Ammoniak oder Pyridin behandelt wurde. Man muss daran annehmen, dass die Base $C_6H_5 \cdot CH : NH$ selbst nicht existenzfähig ist, sondern momentan unter Abspaltung von Ammoniak in Hydrobenzamid übergeht¹⁾, entsprechend:



Das Benzylidenimidchlorhydrat besitzt in mancher Hinsicht (ebenso wie das betr. Salz des Cinnamylidenimids²⁾) dieselbe Reactionsfähigkeit wie die Aldehyde; es zeigt sich darin die grosse Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten zwischen der Aldehydgruppe, R. CHO, und der Aldimidgruppe, R. CHNH, eine Analogie, die sich auch bei den Schiff'schen Basen, welche gleichsam als alkylirte Aldimide zu betrachten sind, zu erkennen giebt³⁾. So reagirt das in Frage stehende Chlorhydrat mit primären Aminen und Hydrazinen

¹⁾ Ich möchte nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, dass dieser Reactionsverlauf wohl die Verirrung wachrufen kann, das in Frage stehende Salz sei ein Doppelsalz von salzaurem Hydrobenzamid und Salmiak, $[C_{21}H_{18}N_2(HCl)_2 + NH_4Cl]$, welch letzteres dieselbe procentische Zusammensetzung hat und dessen Entstehung anderseits bei der erörterten Spaltung des Hydrobenzamids ja von vornherein nicht undenkbar erscheinen will. Gegen eine derartige Auffassung lassen sich jedoch folgende Gründe geltend machen: 1) Die Bildung des Salzes bei der Spaltung des Biazolonbenzalsulfins, bei welcher die Entstehung des fraglichen Doppelsalzes nicht wohl möglich ist; 2) gelang es nicht, ein derartiges Doppelsalz direct aus salzaurem Hydrobenzamid und Chlorammonium zu gewinnen; 3) die Analogie mit dem salzauren Cinnamylidenimid (vergl. die vorige Abhandlung). Bei diesem letzteren, welches sich in jeder Beziehung analog dem Salz des Benzylidenimids verhält, ist aber die Möglichkeit ausgeschlossen, dass es ein Anlagerungsproduct von Salmiak und salzaurem Hydrocinnamid sei, da letzteres im Gegensatz zum salzauren Hydrobenzamid durch Wasser nicht zerlegt wird, infolgedessen auch nicht zu erwarten ist, dass ein Doppelsalz mit Salmiak eine Spaltung erfahren würde. Wegen der vorhin erwähnten Eigenschaften des Hydrocinnamids ist es natürlich auch nicht möglich, aus dieser Base mit Hülfe von Säuren das Cinnamylidenimid bezw. dessen Salze zu gewinnen. Der Nachweis der Imidgruppe im Benzylidenimidchlorhydrat, der sich wegen des so außerordentlich leicht eintretenden Zerfalls der Verbindung scheinbar nicht so einfach erbringen lässt, würde natürlich vollkommeoe Aufklärung geben. Die Untersuchung, welche durch den Schluss des Semesters unterbrochen wurde, soll zunächst nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

²⁾ Vergl. die vorige Abhandlung.

³⁾ W. von Miller und J. Plöchl, diese Berichte 29, 1729.

unter Bildung von Benzylidenverbindungen bzw. Hydrazonen, und zwar vollziehen sich diese Condensationsprozesse nicht minder leicht und glatt wie beim Benzaldehyd.

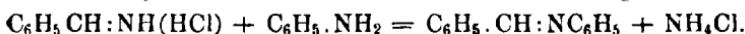
Benzylidenimidchlorhydrat und Anilin. Uebergiesst man das Salz mit Anilin, so giebt sich durch die sofort erfolgende Erwärmung der Eintritt der Reaction kund. Es entsteht eine glasige, schön braunviolet schillernde Masse, die zur Entfernung des in geringem Ueberschuss angewandten Anilins mit verdünnter Essigsäure behandelt wurde; dabei bleibt ein gelbliches, bald erstarrendes Oel zurück. Das Product löst sich in den gebräuchlichen Solventien leicht und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen, die bei 53—54° schmelzen. Bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren wird der Körper in Benzaldehyd und Anilin gespalten, er ist identisch mit Benzylidenanilin:

Analyse: Ber. für $C_6H_5\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_5$.

Procente: C 86.18, H 6.08.

Gef.: » » 85.82, » 6.30.

Das Benzylidenanilin bildet sich nach der Gleichung



Ganz in demselben Sinne erfolgt die Condensation zwischen

Phenylhydrazin und Benzylidenimidchlorhydrat.

Die beiden Verbindungen reagieren unter starker Wärmeentwicklung mit einander. Das Reactionsproduct wurde kurze Zeit mit Alkohol aufgekocht, dabei blieb Salmiak zurück, während aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser die charakteristischen gelben Nadelchen des Benzylidenphenylhydrazons vom Schmp. 152.5° ausfielen.

Benzylidenimidsulfat.

Dieses Salz wird ähnlich wie das Chlorhydrat gewonnen, und zwar lässt sich die Spaltung des Hydrobenzamids durch Schwefelsäure in Eisessig ausführen. Zu diesem Zweck löst man das Hydrobenzamid in 10—12 Theilen Eisessig, fügt die doppelte molekulare Menge absoluten Alkohols und darauf die entsprechende Quantität concentrirter Schwefelsäure hinzu, welch letztere man mit dem dreifachen Volumen Eisessig verdünnt hat. Bei dieser Operation fällt je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Eisessigs eine grössere oder geringere Menge Ammoniumsulfat aus, welches man entfernt. Beim Abkühlen, schneller auf Zusatz von Aether oder Benzol, beginnt die Ausscheidung von schönen, silberglänzenden Blättchen, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die Reinheit des so gewonnenen Salzes sowie die Ausbeute hängen sehr von dem Feuchtigkeitsgehalt des Eisessigs ab. Darauf ist es auch zurückzuführen, dass die Analysen stets einen etwas zu hohen Gehalt an Stickstoff und Schwefelsäure

ergaben, indem dem Product stets etwas Ammoniumsulfat beigemengt war; es lässt sich eben bei der Operation der vollkommene Ausschluss von Feuchtigkeit nicht erreichen. Bei zwei Analysen wurden 50 und 51 pCt. Schwefelsäure gefunden, während sich für die Formel $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH(H_2SO_4)$ 48.27 pCt. berechnen; in Uebereinstimmung damit zeigte auch die Stickstoffbestimmung einen um ca. 1 pCt. zu hohen Gehalt an Stickstoff.

Das Benzylidenimidsulfat gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz dem Chlorhydrat. Uebergiesst man das Product mit Wasser, so scheidet sich der Benzaldehyd erst nach einiger Zeit ab, der Zerfall erfolgt also nicht so momentan wie beim salzauren Salz. Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Salz röthlich; es schmilzt bei 144^0 . — Das Chlorhydrat kann übrigens auch nach derselben Methode wie das Sulfat gewonnen werden, jedoch enthält das hierbei resultirende Product mehr oder weniger Salmiak.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Bildung des Sulfats auch erfolgt, wenn der Eisessig die entsprechende Menge Wasser enthält, jedoch weniger glatt, indem gleichzeitig neben der Spaltung des Hydrobenzamids in Benzylidenimidsalz und Aldehyd auch eine solche des Salzes in Aldehyd und schwefelsaures Ammon einhergeht.

400. M. Busch und Alfred Stern: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Dithiobiazolondisulfide gegen Ammoniak und Amine¹⁾ liess es naturgemäss wünschenswerth erscheinen, auch andere Disulfide nach dieser Richtung hin zu untersuchen; war doch nach den mitgetheilten Beobachtungen die Möglichkeit gegeben, auf diesem Wege eine allgemein ausführbare Synthese substituirter Hydrosulfamine zu finden. Wenn sich nun auch das gewünschte Ziel — um dies gleich vorauszuschicken — nicht erreichen liess, so liefern die Versuche doch einen Beitrag zur Kenntniss der Disulfide, und sei es uns deshalb gestattet, das Ergebniss hier kurz mitzutheilen.

Zunächst konnten wir einen wesentlichen Unterschied in dem Verhalten zwischen den aus eigentlichen Mercaptanen und den aus Thiocarbonsäuren entstehenden Disulfiden constatiren. Während erstere, die Alkyldisulfide, überhaupt nicht oder erst bei sehr hoher

¹⁾ Vergl. die vorletzte Abhandlung.