

638. O. Billeter und A. Steiner: Ueber Toluylessenöl.

(Eingegangen am 27. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 10 Jahren beschrieb R. Lüssy¹⁾ unter dem Namen Toluylessenöl eine Verbindung, die er aus dem gewöhnlichen Toluylessenamin durch Ueberführen in einen Thioharnstoff und Zersetzen dieses letzteren mittelst Salzsäure erhalten hatte. Es ist dies, unseres Wissens, bis jetzt der einzige Versuch geblieben, Senföle zweierthiger Radicale darzustellen.

Um zu andern Gliedern dieser Körpergruppe zu gelangen, deren Untersuchung wir begonnen haben, schien uns die Methode von Rathke²⁾ geeigneter als der von Lüssy eingeschlagene Weg. Ein erster Versuch mit Phenylendiamin führte zu einem Producte, welches, nach Zusammensetzung und chemischem Verhalten, das gewünschte Senföl sein musste, das aber in seinen übrigen Eigenschaften sich auffallend von dem Lüssy'schen Toluylessenöl unterschied; der neue Körper ist fest, gut krystallisirt, nicht leicht flüchtig und, wenigstens in der Kälte, fast geruchlos.

Dies veranlasste uns, vor Allem Lüssy's Arbeit zu wiederholen und seine Angaben näher zu prüfen. Wir beschränken uns heute darauf, über das Resultat dieser Prüfung zu berichten und behalten uns vor, demnächst auf den Hauptgegenstand unserer Untersuchung zurückzukommen.

Lüssy giebt an, sein Senföl zunächst erhalten zu haben durch Zersetzen des Toluylessendithioharnstoffes mit concentrirter Salzsäure.

Zur Darstellung des Harnstoffes verfahren wir nach Lüssy's Vorschrift, haben indessen an seinen Angaben Einiges zu berichtigen. Wird das Gemisch der Lösungen von Rhodankalium und schwefelsaurem Toluylessenamin auf dem Wasserbad eingedampft, so geht, selbst bei möglichst raschem Arbeiten, ein grosser Theil des zunächst entstehenden Rhodanates der organischen Base während dieser Operation schon in den Thioharnstoff über. Wenn es sich also nur um die Darstellung dieses letzteren handelt, so genügt es, das Lösungsgemisch einzudampfen, den Rückstand noch einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen und schliesslich mit Wasser auszukochen; der Harnstoff bleibt ungelöst zurück. Wird dagegen das Lösungswasser im luftverdünnten Raume, bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt, so enthält der Rückstand die Gesamtmenge des Toluylessendiaminrhodanates in unverändertem Zustande. Dasselbe

¹⁾ Diese Berichte VIII, 669.

²⁾ Beilstein, 1. Aufl. 701.

kann dem Gemenge mittelst kalten Alkohols entzogen werden. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz stets als äusserst leicht löslicher Krystallbrei ab; gut ausgebildete Krystalle, wie Lüssy sie beschreibt, konnten wir nicht erhalten. Dagegen erwies sich die Verbindung als in der Kälte sehr beständig. Ein über 5 Wochen altes Präparat löst sich heute noch vollkommen klar in Wasser auf und giebt die Rhodapreaction in unverminderter Stärke.

Zur Umwandlung in Thioharnstoff ist mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erforderlich.

Der Toluylendithioharnstoff wurde gereinigt durch Umkrystallisieren aus etwa 70procentiger Essigsäure oder mit concentrirter Salzsäure, wie unten angegeben. Er bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 206° (uncorrigirt), Lüssy fand 218° .

Rauchende Salzsäure löst den Harnstoff auf; aber selbst nach mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 120° bleibt der grösste Theil unzersetzt und scheidet sich aus der erwärmten Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert ab. Ein so erhaltenes Präparat, das den richtigen Schmelzpunkt zeigte, wurde analysirt. Stickstoff gefunden: 23.62 pCt., verlangt 23.33 pCt.

Wird das Einwirkungsproduct der Salzsäure mit Wasserdämpfen destillirt, so gehen sehr geringe Mengen eines in der Vorlage erstarrenden Körpers über, der in Petroleumäther aufgenommen und beim Verdunsten der Lösung in Form farbloser Nadelchen erhalten wurde. Er scheint mit dem, wie unten beschrieben, erhaltenen Senföl identisch zu sein. Ein Theil desselben ist ohne Zweifel durch die Salzsäure sofort weiter zersetzt worden.

Ein öliges Destillat trat nicht auf.

In zweiter Linie erhielt Lüssy sein Senföl aus dem *m*-Toluylendiphenylthioharnstoff, dem Vereinigungsproducte von Toluylendiamin mit Phenylsenföl.

Die Darstellung dieses Thioharnstoffs gelingt am Besten, wenn eine verdünnte Lösung der Ingredientien in Aetheralkohol sich selbst überlassen wird. Die Verbindung scheidet sich allmählich an den Gefässwänden in Form von sehr kleinen bis mehrere Millimeter im Durchmesser betragenden, isometrischen Krystallaggregaten ab, die gewöhnlich schwach gelblich gefärbt sind. Durch Auskochen mit Alkohol, worin der Harnstoff wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, lässt er sich leicht reinigen und stellt alsdann ein weisses Krystallpulver dar vom Schmelzpunkt 163° (statt 238° , Lüssy).

Beim Verdunsten einer concentrirteren alkoholischen oder ätherischen Lösung der Ingredientien wird eine harzige Masse erhalten, aus

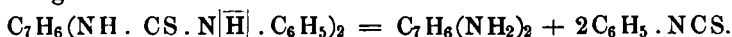
welcher wir durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, wie Lüssy angiebt, kein reines Product gewinnen konnten. Das Harz wird übrigens nach tagelangem Stehen krystallinisch und liefert alsdann, mit Alkohol ausgekocht, den reinen Harnstoff.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

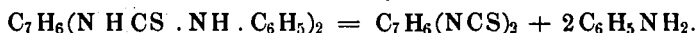
Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4S_2$	Gefunden
N 14.28	14.67 pCt.
S 16.32	16.34 »

Mehrständiges Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt den Thioharnstoff und zwar, wie vorauszusehen, nach zwei Richtungen:

1. Die Ingredientien, Toluyldiamin und Phenylsenföf werden zurückgebildet:



2. Es entstehen Anilin und Toluylsenföf:



Beim Abdestilliren mit Wasserdämpfen geht alles Phenylsenföf mit den ersten Antheilen über und wird durch einmaliges Wiederholen der Operation rein erhalten. Es wurde durch seine allgemeinen Eigenschaften — fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von bekanntem Geruch — und durch seine Verbindungen mit Ammoniak — Monophenylthioharnstoff, Schmelzpunkt 154° — und mit Anilin — Diphenylthioharnstoff, Schmelzpunkt 150° — genügend charakterisirt.

Der weiterhin übergehende Wasserdampf brachte einen in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrenden Körper, welcher durch wiederholtes Destilliren mit Wasser von Phenylsenföf befreit und durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt wurde. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in centimeterlangen, farblosen Nadeln ab. Schmelzpunkt 56° . Der Körper ist unzersetzt flüchtig; sein Dampf besitzt den charakteristischen Senföfgeruch, während die Krystalle nur einen schwachen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch zeigen. Die neue Verbindung, das *m*-Toluyldithiocarbimid (der Name Senföf passte nicht mehr wohl) ist identisch mit dem inzwischen viel vortheilhafter mittelst der Rathke'schen Reaction direct aus Toluyldiamin erhaltenen Senföf, dessen genaue Charakterisirung nächstens im Zusammenhang mit der Beschreibung von Isomeren und Homologen gegeben werden soll.

Was Lüssy als Toluylsenföf beschreibt, war also Phenylsenföf, vielleicht gemischt mit mehr oder weniger der Toluylenverbindung.

Es ist möglich, sogar wahrscheinlich, dass Salzsäure auf Toluyldiphenyldithiocarbimid noch in dem Sinne einwirkt, dass einerseits Anilin und Phenylsenföf abgespalten werden, andererseits sich ein

Toluylderivat bildet, das Amin und Thiocarbimid zugleich ist: Selbstverständlich würde das letztere der Destillation entgehen.

Jedenfalls ist der bei der Destillation mit Wasserdämpfen in Lösung verbleibende Rückstand viel complicirter zusammengesetzt als Lüssy annahm, und möge es uns, in Anbetracht der schon in weit einfacheren Fällen sehr mangelhaften Uebereinstimmung zwischen den Resultaten Lüssy's und den unseren, verziehen werden, dass wir, wenigstens vor der Hand, von einer Untersuchung dieses Rückstandes abgesehen haben.

Neuchâtel, chemisches Laboratorium der Akademie.

639. E. Erlenmeyer und J. Rosenhek: Ueber Carbostyryl.
(Eingegangen am 10. Dec.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bei Versuchen, die Bestandtheile der Unterchlorigsäure an Chinolin zu addiren, haben wir neben anderen Lösungen dieser Säure auch die angewendet, welche durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit Borsäure erhalten wird.¹⁾ Nach mehrtägiger Einwirkung derselben erhielten wir neben unverändertem Chinolin und anderen noch nicht vollständig untersuchten Producten eine erhebliche Menge von Carbostyryl.

Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtung gemacht, dass das Carbostyryl — auch das aus *o*-Nitro- resp. Amidozimtsäure dargestellte — aus heissen, verdünnten, wässrigen Lösungen (etwa 1 : 100) beim Erkalten mit 1 Molekül Wasser krystallisirt und dann lange, sehr dünne, asbestähnliche Fäden bildet, die über Schwefelsäure und bei 100° verwittern. Aus concentrirteren wässrigen, wie aus alkoholischen Lösungen erhält man derbere prismatische, durchsichtige und glänzende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten.

Wir sind damit beschäftigt, die Wirkungsweise der Unterchlorigsäure auf Derivate des Chinolins und des Pyridins zu studiren. Nach einem vorläufigen Versuch scheint aus dem Pyridin selbst die dem Carbostyryl entsprechende Verbindung nicht zu entstehen.

Wiesbaden, 8. December 1885. Dr. Schmitt's Laboratorium.

¹⁾ Vergl. R. Lauch, diese Berichte XVIII, 2287.