

41. Otto Hecht: Ueber Propylsenföl und neue Thioharnstoffe.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Wiederaufnahme der vor einigen Jahren von Wunderlich¹⁾ in meinem Laboratorium angefangenen Untersuchung über Carbamincyamide (Cyanharnstoffe) und Thiocarbamincyamide (Cyanthioharnstoffe) schien es mir meine nächste Aufgabe zu sein, die von Wunderlich an einer verhältnissmässig kleinen Zahl von Verbindungen beobachteten interessanten Reactionen an einem grösseren Material auf ihre Allgemeingiltigkeit zu prüfen und hierdurch die beiden neuen Verbindungsklassen näher zu charakterisiren, als es bisher geschehen ist. Für diesen Zweck wurde unter anderm das bisher noch nicht beschriebene *n*-Propylsenföl dargestellt, wobei es nahe lag, auch einige Propylthioharnstoffe zu untersuchen. Zum Vergleich und zur Ausfüllung der auf diesem Gebiet noch vorhandenen Lücken wurden endlich auch substituirte Thioharnstoffe mit anderen Alkylen bereitet. Indem ich mir vorbehalte, über die aus verschiedenen Senfölen bereits gewonnenen Cyanthioharnstoffe demnächst zu berichten, veröffentliche ich heute einstweilen die Beschreibung der vorerwähnten, gleichsam als Nebenprodukte erhaltenen Verbindungen.

I. *n*-Propylsenföl, Propylthioharnstoffe und Dipropylharnstoff.

Das hierzu nöthige Propylamin versuchte ich anfangs nach A. W. Hofmann's Methode aus Butyramid zu bereiten. Die dazu verwendete, von Kahlbaum bezogene »reine« Buttersäure siedete zum grössten Theil zwischen 158° und 162°. Die Ueberführung des buttersauren Ammoniums in Butyramid geht bei zweistündigem Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 210° leicht und mit sehr guter Ausbeute vor sich. Indessen zeigte das Amid weder constanten Schmelzpunkt, noch constanten Siedepunkt. Bei der Destillation ging es grösstentheils zwischen 200° und 225°, eine nicht unerhebliche Menge erst zwischen 225° und 230° über. Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Proben zwischen 90° und 113° gefunden, während zum Vergleich aus Buttersäure-Aethylester und Ammoniakwasser dargestelltes, in grossen, dünnen, anscheinend rechteckigen, wasserhellen Blättern krystallisirendes Butyramid den richtigen Schmelzpunkt 115° zeigte.

Bei der Behandlung des Butyramids mit Brom und Natronlauge konnte ich die von Hofmann erhaltene gute Ausbeute an Propylamin

¹⁾ Diese Berichte XIX, 448.

nicht erreichen; ich erhielt nicht ganz die Hälfte der theoretischen Menge. Schlimmer aber war, dass das so bereitete Propylamin selbst nach sorgfältigster Entwässerung über Kaliumhydroxyd und Baryt keinen auch nur annähernd constanten Siedepunkt besass. Es destillirte von 47° bis 75° und war augenscheinlich ein Gemenge homologer Amine, so dass auf die Verwendung dieses Productes zu Synthesen verzichtet werden musste. Daran ist selbstverständlich nicht die Hofmann'sche Methode, sondern die Unreinheit der angewandten Buttersäure schuld, und ich theile diese Erfahrung nur deshalb mit, weil sie abermals lehrt, dass die (blos durch fraktionirte Destillation gereinigte) sogenannte »reine« Buttersäure noch sehr erhebliche Mengen homologer Säuren enthält und daher zu synthetischen Untersuchungen nicht ohne weiteres verwendbar ist.

Nach diesem Misserfolg wurde Propylamin verwendet, welches in der Kahlbaum'schen Fabrik aus Propylbromür und Ammoniak dargestellt war und sich durch seinen constanten Siedepunkt ($47,5^{\circ}$ unter 748 mm Druck) und auf Grund der Analyse seines Platinchloriddoppelsalzes als rein erwies. Die Vereinigung desamins mit Schwefelkohlenstoff geschah in der von Rudnew vorgeschlagenen Weise. Das Amin wurde mit dem doppelten Gewicht wasserfreien Aethers gemischt, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt und allmählich mit dem in kleinem Ueberschuss abgewogenen Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt. Dabei scheidet sich das propyldithiocarbaminsaure Propylammonium als schneeweisse krystallinische Masse aus, welche nach Verdunsten des Aethers an der Luft rein zurückbleibt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, noch leichter in absolutem Alkohol und krystallisirt beim Abkühlen der letzteren Lösung durch eine Kältemischung in wasserhellen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche nach kurzem Verweilen im Exsiccator bei ungefähr 102° unter Zersetzung schmelzen. Es riecht übrigens schon im frischen Zustand schwach nach Senföl und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren im Exsiccator, weshalb auf eine Analyse desselben verzichtet wurde.

Zur Ueberführung in Senföl wurde das propyldithiocarbaminsaure Propylammonium in Alkohol gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid in concentrirter wässriger Lösung versetzt. Es entstand ein voluminöser, gelblicher Niederschlag des Quecksilbersalzes, welcher bei der nun folgenden Destillation im Dampfstrom sich in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelte. Das Senföl schwimmt grösstentheils auf dem überdestillirten Wasser; ein kleiner Theil kann noch durch Ausschütteln des letzteren mit Aether gewonnen werden. Die Ausbeute war nicht sehr befriedigend; sie betrug bei verschiedenen Darstellungen im Durchschnitt nur 42 pCt. der theoretischen Menge. Zum Theil

erklärt sich das durch die gleichzeitige Bildung von Dipropylthioharnstoff, zum Theil aber auch durch die Entstehung schmieriger Nebenproducte, welche beim Schwefelquecksilber zurückbleiben. Das mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Senföl wurde durch fractionirte Destillation vollständig gereinigt.

1. Das Propylsenföl, $C_3H_7 \cdot N : CS$, ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von Senfölgernch, etwas leichter als Wasser und darin nur wenig löslich. Die bei 0° und beim Siedepunkt des Wassers mit dem Pyknometer ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab folgende Resultate:

$$d \frac{0}{0} = 0.9909; \quad d \frac{99.4}{0} = 0.89237; \quad d \frac{99.4}{99.4} = 0.9304.$$

Bei -15° wird das Propylsenföl nicht fest, bleibt vielmehr vollkommen dünnflüssig; auch das Allylsenföl scheint noch nicht fest erhalten worden zu sein. Der Siedepunkt wurde unter 743 mm Druck bei 152.7° gefunden, also ungefähr 2° höher, als der des Allylsenföls (150.7° unter 728.9 mm nach Kopp). Das Propylsenföl ist mischbar mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroleumäther.

I. 0.1900 g Substanz gaben 0.3300 g Kohlensäure und 0.1245 g Wasser.

II. 0.1815 g Substanz gaben 0.4205 g Baryumsulfat.

III. 0.1844 g Substanz gaben 0.4235 g Baryumsulfat.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	pCt.
C_4	47.5	47.4	—	—	»
H_7	6.9	7.3	—	—	»
N	13.9	—	—	—	»
S	31.7	—	31.7	31.6	»
	100.0				

2. Propylthioharnstoff, $C_3H_7NH \cdot CS \cdot NH_2$, aus Propylsenföl und Ammoniakwasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitet. Nach 12 Stunden hatte sich das Senföl vollständig gelöst. Die Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und die feste Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung erhält man wasserhelle, glasglänzende vierseitige Blättchen, welche Hr. Prof. Haushofer in München auf meine Bitte die Güte hatte zu messen. Er theilt darüber folgendes mit:

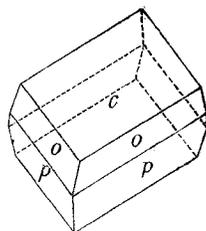
»Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.3642 : 1 : 1.1669$$

$$\beta = 56^\circ 21'.$$

Tafelförmige Krystalle der Combination:

$0P(001) = c$, $\infty P(110) = p$; an wenigen Krystallen war auch die Fläche $-P(111) = o$ vereinzelt zu beobachten.



Gemessen:

$$p : c = (110) (001) = *111^{\circ} 29'$$

$$p : p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) = * 82^{\circ} 44'$$

$$o : c = (111) (001) = *140^{\circ} 45'$$

Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene; im Konoskop erscheint auf der Fläche *c* im spitzen Winkel β der äusserste Theil eines Axenbildes.«

Der Propylthioharnstoff schmilzt unzersetzt bei 110° . Er löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

0.1994 g Substanz gaben 0.2975 g Kohlensäure und 0.1552 g Wasser.

Ber. für $C_4H_{10}N_2S$		Gefunden
C	40.7	40.7 pCt.
H	8.5	8.6 »

3. *s*-Methylpropylthioharnstoff, $CH_3NH \cdot CS \cdot NH C_3H_7$, aus Methylsenföl und Propylamin einerseits, aus Propylsenföl und Methylamin andererseits bereitet. Beide Darstellungsweisen liefern völlig identische Producte.

Bei der Darstellung dieses und der folgenden dialkylierten Thioharnstoffe wurde stets das Senföl mit 1 bis 2 Vol. Alkohol verdünnt und das Amin in berechneter Menge allmählich zugefügt. Methyl- und Aethylamin kamen in 33procentiger wässriger Lösung, die übrigen in reinem Zustand zur Verwendung. Sie waren durch Analyse ihrer Platinchloridverbindungen, die höher siedenden auch durch Siedepunktsbestimmung auf ihre Reinheit geprüft. Der Methylpropylthioharnstoff blieb beim Verdampfen des Alkohols sofort krystallinisch zurück und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser leicht ganz rein erhalten. Er bildet dann wasserhelle, glasglänzende Krystallblättchen, welche bei 79° unzersetzt schmelzen. In kaltem Wasser ist er schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus gut. Sehr leicht löst er sich in Alkohol, Holzgeist, äusserst leicht in Aceton, Chloroform, leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In warmem Petroleumäther ist er nur in Spuren löslich und fällt beim Erkalten als schwache Trübung vollkommen wieder aus.

0.2113 g Substanz gaben 0.3508 g Kohlensäure und 0.1750 g Wasser.

Ber. für $C_5H_{12}N_2S$		Gefunden
C	45.5	45.3 pCt.
H	9.1	9.2 »

4. *s*-Aethylpropylthioharnstoff, $C_2H_5NH \cdot CS \cdot NH C_3H_7$, aus Aethylsenföl und Propylamin einerseits, aus Propylsenföl und Aethylamin andererseits. Kleine, weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 52° . In kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem noch leichter löslich, krystallisirt er wegen seines niedrigen Schmelzpunktes

aus Wasser nur schwer, bildet vielmehr ölige Tropfen, welche jedoch krystallinisch werden, wenn man etwas feste Substanz hinzubringt und damit schüttelt. Gegen organische Lösungsmittel verhalten sich dieser und die folgenden disubstituirten Thioharnstoffe, soweit nichts anderes angegeben ist, wie die vorausgehende Verbindung.

0.2090 g Substanz gaben 0.3802 g Kohlensäure und 0.1830 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{14}N_2S$	Gefunden
C	49.3	49.6 pCt.
H	9.6	9.7 »

5. *s*-Dipropylthioharnstoff, $C_3H_7NH \cdot CS \cdot NHC_3H_7$ wurde bei der Darstellung des Propylsenföls als Nebenproduct erhalten. Nachdem das Senföls abdestillirt ist, dampft man die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte wässerige Lösung, welche ausserdem noch Propylammoniumchlorid enthält, ein. Der Harnstoff scheidet sich als Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet er weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 71° . In kaltem Wasser ist er schwer, in heissem leichter löslich.

I. 0.1968 g Substanz gaben 0.3797 g Kohlensäure und 0.1856 g Wasser.

II. 0.1967 g Substanz gaben nach Carius 0.2871 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{16}N_2S$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	52.5	52.6	—	pCt.
H	10.0	10.5	—	»
S	20.0	—	20.1	»

6. *s*-Dipropylharnstoff, $C_3H_7NH \cdot CO \cdot NH C_3H_7$. Der entsprechende Thioharnstoff wurde in Alkohol gelöst und mit frisch gefälltem, in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd gekocht. Vermuthlich bilden sich noch andere Entschwefelungsproducte; denn die Ausbeute an Oxyharnstoff war unbefriedigend. Er krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln und schmilzt unzersetzt bei 105° .

0.1726 g Substanz gaben 0.3644 g Kohlensäure und 0.1758 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{16}N_2O$	Gefunden
C	58.3	57.6 pCt.
H	11.1	11.3 »

7. *s*-Propylallylthioharnstoff, $C_3H_7NH \cdot CS \cdot NH C_3H_5$, sowohl aus Propylsenföls mit Allylamin, wie aus Allylsenföls mit Propylamin dargestellt. Grosse, zarte, wasserhelle Krystallblätter vom Schmelzpunkt 60° , in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

I. 0.2182 g Substanz gaben nach Carius 0.3278 g Baryumsulfat.

II. 0.1854 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2746 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden	
	I.	II.
S 20.3	20.6	20.3 pCt.

8. *s*-Propylphenylthioharnstoff $C_3H_7NH.CS.NHC_6H_5$, aus Propylsenföl mit Anilin, sowie aus Phenylsenföl mit Propylamin dargestellt. Er krystallisirt aus wässerigem Alkohol in wasserhellen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 63° . In kaltem und heissem Wasser ist er schwer löslich.

I. 0.2010 g Substanz gaben 0.4571 g Kohlensäure und 0.1408 g Wasser.

II. 0.2112 g Substanz gaben 0.2513 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2S$	Gefunden	
	I.	II.
C 61.9	62.0	— pCt.
H 7.2	7.8	— »
S 16.5	—	16.3 »

II. Sonstige Dialkyl-Thioharnstoffe.

9. *s*-Dimethylthioharnstoff, $CH_3NH.CS.NHCH_3$, aus Methylsenföl und Methylamin, bereits von Andreasch (W. M. 2, 280), jedoch nur als Syrup erhalten. Er krystallisirt beim Umrühren in Zimmertemperatur und bildet dann eine weisse, körnig krystallinische, geruchlose Masse, welche bei 51.5° schmilzt, aber schon von 49° an weich wird. Auch die übrigen von mir untersuchten disubstituirten Thioharnstoffe fangen einen oder einige Grade unter dem eigentlichen Schmelzpunkt an, zusammenzusintern. Als Schmelzpunkt wurde stets die Temperatur angegeben, bei welcher vollständige Verflüssigung eintrat. In kaltem und warmem Wasser ist der dimethylirte Thioharnstoff sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, Chloroform, Aceton; ziemlich schwer dagegen in Aether¹⁾, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroleumäther.

0.2054 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4636 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_3H_8N_2S$	Gefunden
S 30.8	31.0 pCt.

10. *s*-Methylallylthioharnstoff, $CH_3NH.CS.NHC_3H_5$, aus Methylsenföl und Allylamin, sowie aus Allylsenföl und Methylamin. Er wurde erst beim Umrühren in einer Kältemischung fest und konnte nicht umkrystallisirt werden. Das Präparat aus Allylsenföl war etwas gelblich, das aus Methylsenföl aber rein weiss. Beide fangen bei 50.5° an zu sintern und schmelzen bei 52° .

0.2231 g Substanz gaben 0.4056 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_5H_{10}N_2S$	Gefunden
S 24.6	25.0 pCt.

¹⁾ Die ätherische Lösung der verschiedenen untersuchten Thioharnstoffe wird nach kurzer Zeit trübe, während die übrigen Lösungen sich unverändert halten.

11. *s*-Aethylallylthioharnstoff, $C_2 H_5 NH . CS . NH C_3 H_5$, aus Aethylsenföl mit Allylamin und aus Allylsenföl mit Aethylamin dargestellt. Nach der letzteren Methode wurde er vor langer Zeit schon von Hinterberger Ann. 83, 346, jedoch nur syrupförmig erhalten. Er wird nach dem Eindampfen beim Umrühren ziemlich leicht fest und kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden, wenn man nach dem Abkühlen einen Krystall einwirft und umschüttelt. Man erhält dann grosse, wasserhelle, tafelförmige Krystalle, welche bei 45° weich werden und bei 47° schmelzen.

0.2183 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3570 Baryumsulfat.	
Ber. für $C_6 H_{12} N_2 S$	Gefunden
S 22.2	22.4 pCt.

12. *s*-Diallylthioharnstoff, $C_3 H_5 NH . CS . NH C_3 H_5$, aus Allylsenföl und Allylamin. Derselbe wird sehr schwer fest, lässt sich jedoch unter einigem Verlust aus wässerigem Alkohol umkrystallisiren. Auf diese Weise wurde er in grossen, glänzenden, wasserhellen, luftbeständigen Blättern erhalten, welche unzersetzt bei 49.5° schmelzen.

0.2867 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4327 g Baryumsulfat.	
Ber. für $C_7 H_{12} N_2 S$	Gefunden
S 20.5	20.7 pCt.

Endlich wurden noch einige Thioharnstoffe aus Piperidin bereitet, welche jedoch, wie ich nachträglich bemerke, schon von anderer Seite beschrieben sind. Ich führe darüber nur soviel an, als zur Ergänzung der bereits vorhandenen Angaben dienen kann.

13. Methylpententhioharnstoff, $CH_3 NH . CS . NC_5 H_{10}$, aus Methylsenföl und Piperidin, schmilzt nach Gebhardt¹⁾ bei 125° ; ich beobachtete den Schmelzpunkt 129° .

14. Aethylpententhioharnstoff, $C_2 H_5 NH . CS . NC_5 H_{10}$, aus Aethylsenföl und Piperidin. Die Verbindung war schwer zum Erstarren zu bringen und konnte nur als gelbliche, körnige Krystallmasse erhalten werden. Bei 40° fängt sie an zu sintern und schmilzt zwischen 45° und 46° . Dixon²⁾, welcher die Verbindung zuerst beschrieben hat, fand den gleichen Schmelzpunkt (44 bis 46.5°) und konnte sie ebenfalls nicht farblos erhalten.

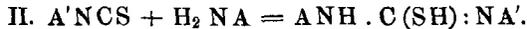
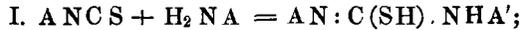
0.2052 g Substanz gaben nach Carius 0.2905 g Baryumsulfat.	
Ber. für $C_8 H_{16} N_2 S$	Gefunden
S 18.6	19.4 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3040.

²⁾ Diese Berichte XXII, Ref. 750.

15. Phenylpententhioharnstoff, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NC_5H_{10}$, aus Phenylsenföl und Piperidin. Den Schmelzpunkt dieser schön krystallisirenden Verbindung fand ich in naher Uebereinstimmung mit Gebhardt (98°) zu 99°, während Skinner u. Ruhemann¹⁾ 103 bis 104° angeben.

Zum Schluss noch eine theoretische Bemerkung. Unter den untersuchten Dialkylthioharnstoffen befinden sich 6, welche durch Vertauschung der beiden in Senföl und Amin enthaltenen Alkyle auf zweierlei Weise dargestellt wurden. Stets resultirten identische Producte. Dies hat zwar vor 14 Jahren Weitb²⁾ schon an einigen Beispielen gezeigt. Zu jener Zeit aber zweifelte noch Niemand daran, dass dem Thioharnstoff die Constitutionsformel $H_2N \cdot CS \cdot NH_2$ zukomme, während gegenwärtig statt oder neben dieser auch die Formel $H_2N \cdot C(SH) : NH$ für wahrscheinlich gehalten wird. Im Falle die letztere Formel auch für substituirte Thioharnstoffe Geltung haben sollte, müsste man erwarten, dass durch Vereinigung eines Senföls $ANCS$ mit einem Amin $A'NH_2$ einerseits, des Senföls $A'NCS$ mit dem Amin ANH_2 andererseits nicht identische, sondern isomere Verbindungen entstehen.



Dabei ist von der Möglichkeit, dass auch das Alkyl sich mit dem Schwefel verbinden könnte, noch ganz abgesehen. Für die Bildung solcher isomerer Thioharnstoffe bietet vorliegende Untersuchung keinerlei Anhaltspunkte und ist insofern ein weiterer Beleg dafür, dass wenigstens die substituirten Thioharnstoffe wirkliche Thiocarbamide sind.

Herrn R. Groenke, welcher mich bei dieser Untersuchung mit Eifer und Sachkenntniss unterstützt, insbesondere die sämmtlichen Analysen selbständig ausgeführt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Würzburg, den 1. Februar 1890.

¹⁾ Journal of the chem. soc. 53, 558.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1523.