

Über die zahlreichen anderen Umsetzungen des *o*-Amino-diphenylpropans, insbesondere seine Oxydation zum Chinon und die leicht vonstatten gehende Zersetzung seiner Diazoverbindung unter dem Einfluß von Kupferpulver, werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.

**271. J. v. Braun und H. Deutsch: Synthesen in der fettaromatischen Reihe.**

**VI. Mitteilung: Darstellung fettaromatischer Senföle nach der Thiuramdisulfid-Methode.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. Juli 1912.)

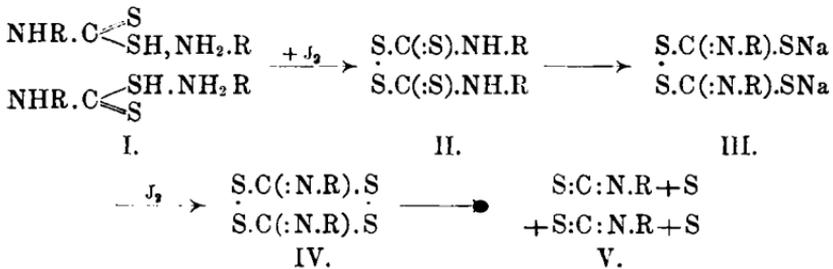
Neben den Alkoholen (samt ihren Estern), Aldehyden (samt den zugehörigen Acetalen) und Mercaptanen, die wir in der fettaromatischen Reihe in erster Linie mit Rücksicht auf ihre Geruchseigenschaften in letzter Zeit in größerer Anzahl untersucht haben, bot für uns ein besonderes Interesse eine weitere Gruppe von Körpern: die der fettaromatischen Senföle. Einmal hofften wir wegen des starken Geruchs, welcher die bisher bekannten zwei Anfangsglieder, das Benzylsenföl,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$ , und Phenyl-äthylsenföl,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot N \cdot CS$ , auszeichnet, daß auch ihre Homologen mit weiter vom Benzolkern stehender Senfölgruppe noch genügend stark riechen werden, um die Geruchsnuance in ihrer Abhängigkeit von der Größe des Moleküls verfolgen zu können; dann aber reizte uns ihre Darstellung in rein chemischer Hinsicht, weil die Gruppe dieser Verbindungen über das Anfangsglied (das Benzylsenföl) hinaus nach der üblichen Methode offenbar nicht erhalten werden kann: das in der Natur vorkommende Phenyl-äthylsenföl entsteht, wenn man das dithiocarbaminsaure Phenyl-äthylamin mit Quecksilberchlorid behandelt, in kaum nennenswerter Menge<sup>1)</sup>, und dasselbe ist gelegentlich auch bei den im Benzolkern substituierten Benzylsenfölen<sup>2)</sup> beobachtet worden. Diese Beobachtungen konnten wir vollständig bestätigen: weder das Phenyl-äthylsenföl, noch die ihm analogen Verbindungen lassen eine Darstellung nach der alten Hofmannschen Methode zu. Um ihrer habhaft zu werden, griffen wir auf die früheren Untersuchungen des einen von uns über Thiuramdisulfide zurück. Wie seinerzeit<sup>3)</sup> gezeigt wurde, gehen dialkylierte Thiuramdi-

<sup>1)</sup> Neubert, B. **19**, 1822 [1886].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. B. **23**, 340 [1890].

<sup>3)</sup> B. **35**, 817 [1902].

sulfide (II), die aus dithiocarbaminsauren Salzen (I) durch Oxydation mit Jod entstehen, mit alkoholischem Natriumäthylat in Natriumverbindungen über, die das Natrium am Schwefel tragen (III), und diese liefern, wenn man sie weiter mit Jod behandelt, unter vorübergehender Bildung unbeständiger cyclischer Sulfide (IV) ein Gemenge von Schwefel und Senföl (V):



Da die sämtlichen Operationen sich mit Leichtigkeit ganz in der Kälte durchführen lassen, so war zu erwarten, daß man auf diesem Wege die leicht zersetzlichen fettaromatischen Senföle ebenso glatt würde fassen können, wie dies früher<sup>1)</sup> bei Derivaten einiger Terpenbasen geschehen ist, und diese Hoffnung ging auch ganz in Erfüllung: wie das Phenyl-äthylsenföl, so ließen sich auch das Phenyl-propylsenföl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_3\text{.N:CS}$  und das Phenyl-butylsenföl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_4\text{.N:CS}$ , mit z. T. ausgezeichneten Ausbeuten gewinnen, und ebenso leicht gelang die Darstellung einiger Derivate des Benzylsenföls, z. B. der Anisyl- und Benzhydryl-Verbindung,  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N:CS}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.N:CS}$ . Bei der Schnelligkeit, mit der sich sämtliche Operationen durchführen lassen, dürfte die Methode (deren Einzelheiten beim Phenyl-äthylsenföl geschildert werden) wohl ziemlich allgemein (auch bei weniger zersetzlichen Senfölen) den Vorzug vor der Hofmannschen verdienen; sie eignet sich auch gut zur Demonstration in der Vorlesung. — In Bezug auf die Geruchseigenschaften der Homologen des Benzylsenföls gingen unsere Erwartungen weniger in Erfüllung.

Wir fanden, daß während das Benzylsenföl sehr stark und das Phenyl-äthylsenföl immer noch ganz kräftig (und zwar nach Rettich) riecht, das Phenyl-propylsenföl nur einen ganz schwachen (wenn auch angenehmen) Geruch besitzt und das Phenyl-butylsenföl, wenn ganz rein, so gut wie geruchlos ist. Wir haben hier also noch weit mehr als bei irgend einer der bisher untersuchten Körperklassen mit einer rapiden Abnahme des Geruches bei sukzessiver Entfernung der den Geruch bedingenden Gruppe vom Benzolkern zu tun, einer Abnahme, die weit größer ist,

<sup>1)</sup> J. v. Braun und K. Rumpf, B. 35, 836 [1902].

als die entsprechende Verminderung der Flüchtigkeit. Immer von neuem zeigt sich, wie sehr wir einstweilen von der Erkenntnis einfacher Gesetze entfernt sind, die den Zusammenhang zwischen Geruch und Konstitution beleuchten, und wie sehr ein weiteres Sammeln von Beobachtungsmaterial nützt.

Phenyl-äthylsenföhl,  $C_6H_5.(CH_2)_2.N:CS$ .

Wenn man Phenyl-äthylamin in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff zusammenbringt und, nachdem die Vereinigung zum Dithiocarbamat stattgefunden hat, ohne Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit dieses letzteren unter Eiskühlung die berechnete Menge Jod (in Alkohol) zusetzt, so findet sofortige Umsetzung statt, indem das Jod verschwindet und das Salz in Lösung geht, so daß man für einen Augenblick eine klare hellgelbe Flüssigkeit bekommt. Sehr bald beginnt aber die Abscheidung des Thiuramdisulfids,  $C_6H_5.(CH_2)_2.NH.CS.S.S.CS.NH.(CH_2)_2.C_6H_5$ , welches nach kurzer Zeit die Flüssigkeit als weißer Krystallbrei erfüllt und dessen Abscheidung durch Zusatz von Wasser vervollständigt wird. Wie alle dialkylierten Thiuramdisulfide ist die neue Verbindung gegen Wärme sehr empfindlich und färbt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Schwefel- und Schwefelwasserstoff-Abspaltung gelb. Rein erhält man sie am besten durch Zerreiben mit absolutem Alkohol und scharfes Absaugen.

0.1119 g Subst.: 7.1 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{18}H_{20}N_2S_4$ . Ber. N 7.14. Gef. N 7.42.

Sie schmilzt bei 83–84° zu einer gelben Flüssigkeit und zerfällt dabei zum größten Teil, wie auch andere, von primären Basen sich ableitende Thiuramdisulfide<sup>1)</sup> in das entsprechende Senföhl, den *symm.* Dialkylsulfobarnstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff. — Wenn man sie in der auf S. 2189 schematisch angegebenen Weise mit einer Lösung von 2 Atomen Natrium in eiskaltem Alkohol übergießt, und die resultierende rotgelbe Flüssigkeit mit 2 At. Jod (in Alkohol) versetzt, so scheidet sich in der fast berechneten Menge Schwefel ab, und das Filtrat davon enthält in fast theoretischer Ausbeute das Phenyl-äthylsenföhl. Für die Darstellung dieses letzteren ist es aber ganz überflüssig, das Thiuramdisulfid erst zu isolieren, eine Tatsache, die deshalb von Wert ist, weil bei vielen anderen primären Aminen eine Isolierung des zugehörigen Disulfids in einigermaßen reiner Form wegen der Zersetzlichkeit überhaupt nicht möglich ist: zu der durch Jodzusatz erhaltenen Lösung resp. Suspension des Thiuramdisulfids fügt man sofort Natriumäthylat und eine zweite Portion

<sup>1)</sup> J. v. Braun, l. c.

Jod zu; nur ist mit Rücksicht darauf, daß neben dem Thiuramdisulfid noch 2 Mol. jodwasserstoffsäures Amin in der Flüssigkeit enthalten sind, die Menge des Natriums von 2 Atomen auf 4 Atome zu erhöhen; man erhält so im Endresultat neben abgeschiedenem Schwefel eine alkoholische Lösung, die an organischen Bestandteilen 2 Mol. primäre Base und 2 Mol. Senföl enthält und deren Vereinigung zum allergrößten Teil verhindert werden kann, wenn man schnell und in der Kälte arbeitet.

Man verfährt so, daß man sich 5 eiskalte alkoholische Lösungen herstellt: 1. von 2 Mol. Amin, 2. von 1 Mol.  $\text{CS}_2$ , 3. von 1 At. J, 4. von 2 At. Na, 5. von 1 At. J. Erst wird 1 mit 2 vereinigt; nachdem die Salzbildung stattgefunden hat, setzt man 3 zu, dann sofort 4, schließlich 5, gießt die Flüssigkeit, ohne vom Schwefel zu filtrieren, sofort in angesäuertes Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, wäscht zur Entfernung geringer Mengen Jod (aus JH) mit verdünnter Natronlauge, und isoliert nun das reine Senföl entweder durch Destillation mit Wasserdampf, durch Rektifizieren unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder durch Umkrystallisieren.

Das aus Phenyl-äthylamin unter diesen Bedingungen entstehende Senföl ist mit Wasserdampf so schwer flüchtig, daß es zweckmäßiger direkt durch Destillation des Ätherinhalts im Vakuum gewonnen wird: es verflüchtigt sich, einen nur kleinen dunklen Rückstand hinterlassend, unter 11 mm bei  $141\text{--}150^\circ$  und siedet, bei nochmaliger Rektifizierung in den engen Grenzen von  $141\text{--}144^\circ$ . Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 4.8 g aus 10 g Phenyl-äthylamin, d. h. über 70% der Theorie.

0.1383 g Subst.: 0.3344  $\text{CO}_2$ , 0.0706 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1278 g Subst.: 0.1807 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_2\text{.N:CS}$ . Ber. C 66.26, H 5.52, S 19.63.  
Gef. » 65.95, » 5.71, » 19.42.

Das Phenyl-äthylsenföl, welches in der Natur in mehreren Kressarten<sup>1)</sup>, ferner in Resedawurzeln<sup>2)</sup> vorkommt, ist daraus in ganz einheitlicher Form nicht isoliert worden. Wenige Dezigramm erhielt, wie eingangs erwähnt, Neubert bei der Behandlung des Phenyläthylamins mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid.

Das von uns erhaltene Produkt stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, deren Geruch angenehmer als der des Benzylsenföls, und zwar rettichartig, ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es — im Gegensatz zu den Homologen — mehrere Wochen unverändert haltbar; beim Destillieren unter Atmosphärendruck findet Zersetzung statt.

Mit Ammoniak verbindet es sich zu dem bereits bekannten Thioharnstoff,  $\text{NH}_2\text{.CS.NH.}(\text{CH}_2)_2\text{.C}_6\text{H}_5$ , vom Schmp.  $137^\circ$ , mit Anilin zu dessen

<sup>1)</sup> Gadamer, B. 32, 2339 [1899].

<sup>2)</sup> Bertram und Wahlbaum, J. pr. [2], 50, 557 [1894].

Phenylderivat,  $C_6H_5.NH.CS.NH.(CH_2)_2.C_6H_5$ , dessen Schmelzpunkt wir aber etwas höher fanden ( $111^\circ$ ), als ihn Michaelis und Linow<sup>1)</sup> angeben ( $106^\circ$ ), mit Phenyl-äthylamin zum Diphenäthyl-thioharnstoff,  $C_6H_5.(CH_2)_2.NH.CS.NH.(CH_2)_2.C_6H_5$ , dessen Schmelzpunkt etwas höher liegt (bei  $95^\circ$ ), als ihn Neubert angibt ( $85^\circ$ ) [ber. N 9.86, gef. N 9.75]. Schön krystallisiert können endlich auch verschiedene Thioharnstoffe mit Hilfe aliphatischer Amine erhalten werden, so z. B. der Dimethyl-phenäthyl-thioharnstoff,  $(CH_3)_2N.CS.NH.(CH_2)_2.C_6H_5$ , prachtvolle silberglänzende Blättchen vom Schmp.  $112^\circ$ .

0.1704 g Sbst.: 20.6 ccm N ( $24^\circ$ , 756 mm).

$C_{11}H_{16}N_2S$ . Ber. N 13.46. Gef. N 13.82.

### Phenyl-propylsenföf, $C_6H_5.(CH_2)_3.N:CS$ .

Das  $\gamma$ -Phenyl-propylamin,  $C_6H_5.(CH_2)_3.NH_2$ , welches Tafel<sup>2)</sup> durch Reduktion von Zimtaldehyd-phenylhydrazon gewonnen hat, kann sehr bequem erhalten werden, wenn man über den  $\beta$ -Phenyläthylalkohol oder das zugehörige Chlorid<sup>3)</sup> verfügt; das daraus in fast quantitativer Ausbeute darstellbare Nitril der Hydrozimsäure,  $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$ , geht bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol zu  $85\%$  in das völlig reine, einheitlich siedende Phenyl-propylamin über, während bekanntlich Benzylcyanid nur mit viel schlechterer Ausbeute der analogen Reduktion unterworfen werden kann.

Das vom Phenyl-propylamin sich ableitende Thiuramdisulfid,  $[C_6H_5.(CH_2)_3.NH.CS.S]_2$ , ist im Alkohol viel leichter löslich, viel weniger krystallisationsfreudig und viel mehr zersetzlich als das niedere Homologe: es wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als ein erst bei starker Abkühlung und Reiben fest werdendes Öl gefällt und zur Reinigung am besten in sehr wenig Äther gelöst und mit Petroläther versetzt. Es scheidet sich in farblosen Blättchen ab, die bei  $62^\circ$  schmelzen und nach mehreren Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich vollständig unter Verflüssigung zersetzen.

0.1573 g Sbst.: 9.6 cm N ( $22^\circ$ , 748 mm).

$C_{20}H_{24}N_2S_4$ . Ber. N 6.66. Gef. N 6.81.

Das Phenyl-propylsenföf wird, ohne Isolierung des Disulfids, in der beim Phenyl-äthylamin geschilderten Weise gewonnen: es geht beim ersten Fraktionieren unter 15 mm, der Hauptmenge nach bei  $166$ — $172^\circ$  über, dann folgt ein kleiner Nachlauf bis  $190^\circ$ , während ein kleiner nicht destillierbarer Rückstand im Kolben zurückbleibt. Das Übergegangene ( $70\%$ , bezogen auf das Amin) verflüchtigt sich beim nochmaligen Destillieren unter 12 mm im wesentlichen bei  $156$ — $160^\circ$ , der kleine Rest geht innerhalb der nächsten sechs Grade über, es hinterbleibt aber wieder ein kleiner Rückstand, so daß das

<sup>1)</sup> B. 26, 2167 [1893].

<sup>2)</sup> B. 19, 1930 [1886]; 22, 1857 [1889].

<sup>3)</sup> Vergl. J. v. Braun, B. 44, 2869 [1911].

Senföl selbst im Vakuum nicht ganz ohne Zersetzung destilliert werden kann.

0.1652 g Sbst.: 0.4084 g CO<sub>2</sub>, 0.0967 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Sbst.: 8.2 ccm N (23°, 753 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NS. Ber. C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. > 67.42, > 6.55, > 7.77.

Die Verbindung besitzt einen rettichähnlichen, ganz angenehmen Geruch, der aber viel schwächer als der des Phenyl-äthylsenföls ist; frisch destilliert, ist das neue Senföl wasserhell, nach längerem Stehen zersetzt es sich ein wenig unter Trübung, wobei auch der Geruch etwas unangenehmer wird.

Die Thioharnstoffe, die es bildet, sind etwas leichter löslich, wie die der niederen Reihe, lassen sich aber gut krystallisiert erhalten. Der Phenylpropyl-thioharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·NH·CS·NH<sub>2</sub>, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 111°,

0.0960 g Sbst.: 12.3 ccm N (25°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 14.43. Gef. N 14.52,

der Phenylpropyl-phenyl-thioharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·NH·CS·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bei 77°,

0.1594 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 10.13. Gef. N 10.42,

der Di-phenylpropyl-thioharnstoff, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·NH]<sub>2</sub>CS, bei 100°.

0.1053 g Sbst.: 8.4 ccm N (23°, 752 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 8.97. Gef. N 8.9.

#### Phenyl-butylsenföl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·N:CS:

Das Phenyl-butylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>, das in der früher angegebenen Weise<sup>1)</sup> dargestellt wurde, liefert ein öliges, auch durch längeres Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringendes Thiuramdisulfid und ein Senföl, das schon beim Abdestillieren des Äthers, worin es nach dem S. 2191 geschilderten Verfahren aufgenommen wird, etwas Schwefel abspaltet und zugleich eine kleine Menge eines festen, nicht destillierbaren Körpers (wie es scheint des Thioharnstoffs) absetzt.

Da die beiden bei der Destillation des Senföls stören, läßt man einige Zeit in der Kälte stehen, setzt etwas Ligroin zu, wodurch die Abscheidung vervollständigt wird, gießt vorsichtig vom Bodensatz ab und destilliert nun, ohne das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur zu verjagen, direkt unter vermindertem Druck. Die Hauptmenge verflüchtigt sich wasserklar unter 12 mm bei 166–174°; bis 176° folgen wenige gelbe Tropfen, und im

<sup>1)</sup> B. 43, 2837 [1910].

Kolben bleibt ein geringer verharzter Rückstand. Bei nochmaligem Fraktionieren wiederholen sich dieselben Erscheinungen, so daß das Phenylbutylsenfölsich im Vakuum der Wasserstrahlpumpe offenbar ebenso wie das Phenylpropylsenfölsich nicht mehr ganz ohne Zersetzung verflüchtigen läßt. Der wasserhelle, zunächst übergehende Anteil erweist sich als analysenrein.

0.1279 g Sbst.: 0.3226 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O. — 0.1377 g Sbst.: 0.1691 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS. Ber. C 69.11, H 6.81, S 16.75.  
Gef. » 68.80, » 7.13, » 16.48.

Er besitzt im frischen Zustande kaum einen ausgesprochenen Geruch. Beim Stehen findet schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine Veränderung statt: es krystallisiert Schwefel aus, und die Flüssigkeit nimmt einen unangenehmen Geruch an.

Der Phenyl-phenylbutyl-thioharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CS.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 95°.

0.1100 g Sbst.: 10.0 ccm N (24°, 753 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 9.9. Gef. N 10.35.

Der Di-phenylbutyl-thioharnstoff, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.NH]<sub>2</sub>CS, ist in Alkohol spielend leicht löslich und wird durch Wasser als ein nur sehr langsam erstarrendes Öl gefällt; in schönen weißen Blättchen erhält man ihn durch Lösen in wenig Äther und Zufügen von Petroläther unter starker Abkühlung. Der Schmelzpunkt liegt bei 49°.

0.1244 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 8.24. Gef. N 8.41.

Der Phenylbutyl-piperidyl-thioharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.NH.CS.NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, endlich schmilzt auch ziemlich tief (65°), kann aber leicht aus verdünntem Alkohol krystallisiert erhalten werden.

0.0919 g Sbst.: 8.3 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 10.15. Gef. N 10.02.

#### Benzhydryl-senföls, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.N:CS.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Heinrich Biltz und Karl Seydel<sup>1)</sup> angegeben, daß die vielen bisherigen Darstellungsweisen des Benzhydrylamins meist nicht bequem sind und eine neue Darstellung der Base beschrieben, die von präparativem Interesse sein soll und auf einer Überführung von Benzil in 5.5-Diphenylhydantoin und Destillation dieses [letzteren mit schmelzendem Kali beruht. Vorteile bei diesem nach unserer Ansicht etwas langwierigen und vor allem lästigen Verfahren haben wir bei einer Nachprüfung leider nicht finden können; dagegen stellten wir fest, daß von den älteren Methoden, vor allem die Leuckartsche<sup>2)</sup>, eine sehr be-

<sup>1)</sup> B. 45, 411 [1912].

<sup>2)</sup> B. 19, 2130 [1886].

queme und schnelle Darstellung des Benzhydrylamins gestattet, wenn man in folgender Weise arbeitet:

Benzophenon (1 Tl.) wird mit Ammoniumformiat (1.5 Tle.) ca. 4 Stunden auf 200–220° erhitzt und die gebildete feste Masse ohne weitere Reinigung mit der ca. 7-fachen Menge eines Gemisches von je 1 Vol. wäßriger konzentrierter Salzsäure und Alkohol gekocht, wobei zuerst Lösung und dann Abscheidung von salzsaurem Benzhydrylamin stattfindet. Wenn man nach einer halben Stunde direkt wäßriges Alkali zusetzt und die abgeschiedene Base nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen fraktioniert, so erhält man sie sofort rein in einer Ausbeute von 80% der Theorie

Das Thiuramdisulfid des Benzhydrylamins stellt ein zähes gelbes Öl dar und fällt sehr bald einer Zersetzung anheim, wobei in großer Menge der weiter unten beschriebene Di-benzhydryl-thioharnstoff gebildet wird. — Verfährt man zur Darstellung des Benzhydrylsenföls, ohne das Disulfid zu isolieren, wie oben angegeben, so erhält man nach dem Abtreiben des Äthers eine halb feste, gelbliche Masse, die sich beim Destillieren weitgehend unter Blaufärbung zersetzt; es gehen bei ca. 250° (11 mm) nur wenige Tropfen eines Destillats über, in dem das Senföl mit Hilfe der weiter beschriebenen Derivate nachgewiesen werden kann. Glücklicherweise ist aber das Benzhydrylsenföl in reinem Zustand fest und läßt sich leicht krystallisiert erhalten: man braucht nur den halbfesten Äther-Verdampfungsrückstand mit wenig Äther zu verreiben und ziemlich viel Petroläther zuzusetzen; dabei scheiden sich kleine Mengen Schwefel und Di-benzhydryl-thioharnstoff ab, und man erhält eine fast farblose Lösung, die nach dem Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur festes, nur durch wenig Schwefel noch verunreinigtes Senföl hinterläßt. Wiederholt man das Ausziehen mit Äther-Petroläther noch einmal, so scheidet die nunmehr ganz farblose Lösung das Senföl beim langsamen Verdunsten in prachtvollen, eisblumenartigen Krystallen ab, die nach dem Abpressen auf Ton bei 58° scharf schmelzen.

0.1730 g Sbst.: 0.4753 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1812 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NS. Ber. C 74.67, H 4.89, N 6.22.

Gef. » 74.93, » 4.89, » 6.26.

Aus 20 g Benzhydrylamin lassen sich bequem 9 g Senföl erhalten, was einer Ausbeute von fast 75 % entspricht.

Im Gegensatz zu den drei vorhin beschriebenen, flüssigen, fettaromatischen Senfölen, ist die Benzhydrylverbindung — wahrscheinlich dank ihrem festen Aggregatzustand — bei gewöhnlicher Temperatur völlig haltbar und besitzt nur im geschmolzenen Zustand schwachen Senfölggeruch; in fester Form ist sie so gut wie geruchlos. Während

sie von Äther und Ligroin sehr leicht aufgenommen wird, ist ihre Löslichkeit in Alkohol geringer. Dieselbe Schwerlöslichkeit in Alkohol besitzen auch die verschiedenen, sich von ihr ableitenden Thioharnstoffe, so daß man das leicht zugängliche Benzhydrylsenföhl vielleicht mit Vorteil zur Charakteristik von einer Reihe von Basen verwenden können.

Für den mit Anilin entstehenden Benzhydryl-phenyl-thioharnstoff,  $(C_6H_5)_2CH.NH.CS.NH.C_6H_5$ , fanden wir den in der Literatur schon angegebenen Schmp, 181°; der vorhin erwähnte, in kaltem Alkohol und Äther fast unlösliche Di-benzhydryl-thioharnstoff,  $(C_6H_5)_2CH.NH.CS.NH.CH(C_6H_5)_2$ , schmilzt bei 211°.

0.1828 g Subst.: 11.5 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{27}H_{24}N_2S$ . Ber. N 6.86. Gef. N 6.95.

Der Benzhydryl-isoamyl-thioharnstoff,  $(C_6H_5)_2CH.NH.CS.NH.C_5H_{11}$ , schmilzt bei 110°.

0.1452 g Subst.: 11.6 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{19}H_{24}N_2S$ . Ber. N 8.98. Gef. N 9.14.

Mit Hydrazin vereinigt sich das Benzhydrylsenföhl leicht zu dem bei 144° schmelzenden Benzhydryl-thiosemicarbazid,  $(C_6H_5)_2CH.NH.CS.NH.NH_2$ ,

0.1387 g Subst.: 20.4 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{14}H_{15}N_3S$ . Ber. N 16.35. Gef. N 16.52,

dessen Kondensationsprodukte mit Aldehyden noch bedeutend schwerer löslich sind. Die Benzylidenverbindung, z. B.  $(C_6H_5)_2CH.NH.CS.NH.N:CH.C_6H_5$ , scheidet sich quantitativ ab, wenn eine alkoholische Lösung des Thiosemicarbazids mit Benzaldehyd versetzt und stehen gelassen wird. Sie bildet schöne, lange Nadeln und schmilzt bei 184°.

0.1240 g Subst.: 13.4 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{21}H_{19}N_3S$ . Ber. N 12.18. Gef. N 12.31.

Anisylsenföhl,  $CH_2O.C_6H_4.CH_2.N:CS$ .

Das nach Goldschmidt und Polonowska<sup>1)</sup> aus Anisaldoxim anscheinend schwer zugängliche Anisamin,  $CH_2O.C_6H_4.CH_2.NH_2$ , dessen Thioamdisulfid ölig und leicht zersetzlich ist, liefert ein Senföhl, das in sehr naher Beziehung zu dem aus weißen Senfsamen isolierten Sin-albinsenföhl,  $OH(p).C_6H_4.CH_2.N:CS$ <sup>2)</sup>, steht, und dessen Untersuchung durch seine große Veränderlichkeit sehr erschwert wurde. Die Verbindung ist nicht fest zu erhalten, und bei der Destillation erleidet sie eine recht umfangreiche Zersetzung; nachdem ein Teil unter 16 mm bei 160—180° übergegangen ist, findet eine tiefe Färbung des

<sup>1)</sup> B. 20, 2407 [1887].

<sup>2)</sup> Will und Laubenheimer, A. 199, 150 [1879].

noch bedeutenden Kolbeninhalts statt, und es treten Zersetzungsdämpfe auf, so daß die Destillation abgebrochen werden muß; beim zweiten Destillieren wiederholen sich dieselben Erscheinungen. Als analysenrein erwies sich die zwischen 170° und 175° übergehende Fraktion, die einen nicht unangenehmen, aber nur ganz schwachen Geruch besitzt.

0.1417 g Subst.: 0.3154 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O. — 0.1029 g Subst.: 7.3 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.8.

Gef. » 60.71, » 5.34, » 7.5.

Das neue Senföl ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, läßt sich aber bei seiner Zersetzlichkeit leider nicht zum Sin-albinsenföl entmethylieren.

Es liefert mit Anilin den schon bekannten Anisyl-phenyl-thioharnstoff, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit Anisamin den Di-anisylthioharnstoff, (CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NH)<sub>2</sub>CS, der aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisiert und bei 142° schmilzt.

0.0986 g Subst.: 7.4 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 8.86. Gef. N 8.70.

Wie uns kleine, zur Orientierung ausgeführte Versuche gezeigt haben, dürfte der von uns eingeschlagene Weg ganz allgemein im Benzolkern substituierte Benzylsenföle zugänglich machen. Nur in einem Fall stießen wir auf eine Ausnahme, nämlich bei der *para*-Nitroverbindung. Wird *p*-Nitro-benzylamin (welches übrigens im Gegensatz zu früheren Angaben leicht fest erhalten werden kann und in schönen Nadeln vom Schmp. 40° krystallisiert) in das Thio-uramdisulfid verwandelt und dieses mit Natriumäthylat versetzt, so erhält man eine prachtvoll dunkelrote Lösung, aus der durch weiteren Zusatz von Jod und verdünnter Säure keine Spur Senföl, sondern ein ganz andersartiger, orangefarbiger, fester Körper gefällt wird. Die Erklärung für diese Erscheinung ist, wie wir fanden, die, daß ganz allgemein Derivate des Nitrobenzylamins mit sauren Resten R' am Stickstoff (NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.R) durch Natriumäthylat tiefrote Lösungen von Natriumderivaten liefern, aus denen die Ausgangsverbindungen gar nicht mehr regeneriert werden können und die wahrscheinlich die chinoide Gruppierung (NaO<sub>2</sub>N:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:CH.NH.R) enthalten; die Verhältnisse liegen hier also anders, als beispielsweise beim *p*-Nitrobenzylcyanid<sup>1)</sup>, dessen rote alkalische Lösungen beim Ansäuern die Ausgangssubstanz regenerieren. Wir beabsichtigen, sie eingehender zu studieren.

<sup>1)</sup> V. v. Richter, B. 21, 2475 [1888].

Anhang: Über die Senfö!-Darstellung mit Chlor-ameisen-säureester nach R. Andreasch.

Im Anschluß an seine ausgedehnten Untersuchungen über Rhodanine hat Andreasch und dann sein Schüler Kaluza in letzter Zeit versucht, ganz entsprechend der von dem einen von uns <sup>1)</sup> studierten Einwirkung von Halogenessigsäure- (und analogen) -Ethern auf monoalkylierte dithiocarbaminsäure Salze auch Chlor-ameisensäureester zur Reaktion zu benutzen; dabei zeigte sich <sup>2)</sup>, daß — allerdings in einer recht heftigen, also für leicht zersetzliche Verbindungen ungeeigneten Weise — Senfö!e gebildet werden. Der Gang dieser Reaktion, bei welcher Kohlenoxysulfid und als Nebenprodukt stets symmetrisch disubstituierte Harnstoffe entstehen und über welche Andreasch und Kaluza sich keine genauere Vorstellung zu bilden vermocht haben, wird recht durchsichtig, wenn man sich 1. der Tatsache erinnert, daß mit dialkylierten Dithiocarbamaten Chlorameisensäureester nach den Versuchen des einen von uns <sup>3)</sup> primär unter Bildung von schwefelhaltigen Ethern,  $R_2N.CS.S.COOR$ , reagiert und 2. wenn man bedenkt, wie groß bei Verbindungen  $R'.NH.CS.S.CH_2.CO.OR$  die Tendenz ist, Alkohol  $R.OH$  intramolekular abzuspalten. Es erscheint uns kaum zweifelhaft, daß aus monoalkylierten Verbindungen und  $Cl.CO_2R$  erst die Ester  $R.NH.CS.S.COOR$  gebildet werden, die sofort unter Alkoholaustritt in die unbeständigen Vier-ringe



übergehen, und diese können sich entweder unter Bildung von  $CS_2$  und — die Harnstoffe liefernden — Isocyanaten  $R.N:CO$  spalten (ganz ähnlich wie die offenen Verbindungen  $R_2N.CS.S.COOR$  in  $CS_2$  und  $R_2N.CO_2R$  zerfallen), oder sie können in anderer Richtung in  $COS$  und Senfö!e,  $R.N:CS$ , zerfallen. Durch die Arbeiten von Staudinger in den letzten Jahren <sup>4)</sup> sind wir ja mit einem derartigen Doppelzerfall heterocyclischer Vierringe in verschiedenen Fällen bekannt geworden, so daß die Senfö!bildung mit Hilfe von Chlor-ameisensäureester durchaus nichts außergewöhnliches darstellt.

<sup>1)</sup> B. **35**, 3368 [1902].

<sup>2)</sup> M. **27**, 1211 [1906]; **30**, 701 [1909]; **33**, 363 [1912].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. **36**, 3520 [1903].

<sup>4)</sup> Vergl. Staudinger, Die Ketene (Stuttgart 1912).