

Der alkoholische Extrakt wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die stark saure Lösung in der Siedehitze mit einer Lösung von 6 g Baryt versetzt. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure gefällt und die Lösung dann von dem gesamten Sulfatcarbonat-Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft und mit kaltem Wasser gut ausgelaugt. Außer ein wenig Bariumcarbonat hinterblieben einige gelbe Flocken von wahrscheinlich nicht vollständig verbrannten Bestandteilen des Glykosids. Die klare, wäßrige Lösung des Bariumsalzes wurde nun mit dem 8-fachen Volumen Alkohol versetzt. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit in Form von feinen Blätchen am Boden absetzte. Das rohe, methan-sulfonsaure Barium wurde durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällern mit Alkohol gereinigt. Nach dem Trocknen bei 110° betrug die Ausbeute an diesem Salz 1.00 g. Dieser Menge entsprechen 1.10 g Cheirolin, die in den angewandten 5.8 g Glykosid enthalten sein mußten, d. h. also 19 %.

0.0888 g Sbst.: 0.0628 g BaSO<sub>4</sub> (Ba-Best.). — 0.0744 g Sbst.: 0.1054 g BaSO<sub>4</sub> (S-Best.).

(CH<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 41.98, S 19.57.  
Gef. » 41.62, » 19.46.

### 386. Wilhelm Schneider: Untersuchungen über Senföle; Allylimino-thiolkohlen-säure-diäthylester.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1912.)

Die Senfölglykoside leiten sich nach den Untersuchungen Gadamers<sup>1)</sup> höchstwahrscheinlich ab von einer hypothetischen Allylimino-thiolkohlen-säure der allgemeinen Formel R.N:C(SH)(OH). So besitzt z. B. Sinigrin (auch myronsaures Kalium genannt) nach Ansicht Gadamers die durch untenstehende Formel I ausgedrückte Konstitution einer Allylimino-thiolkohlen-säure, deren Hydroxyl mit einem Säurerest — Kaliumbisulfat — verestert und deren Sulphydryl mit Zucker — Glucose — ätherartig verknüpft erscheinen.

Ein Hauptstützpunkt für diese Auffassung ist für Gadamer die Tatsache, daß das Sinigrin bei der Behandlung mit Silbernitrat neben Glucose, Kaliumnitrat und freier Salpetersäure Senfölsilbersulfat liefert, dem er die Konstitution II zuschreibt.



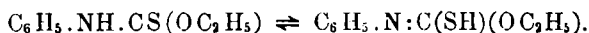
<sup>1)</sup> Ar. 285, 47 ff. [1897]; B. 30, 2322, 2328 [1897].

Synthetisch ließ sich diese Verbindung aus Allylsenföf und Silber-sulfat nicht gewinnen. Ebenso wenig konnte Gadamer in ihr durch Umsetzung mit Halogenalkyl die Silberatome gegen Alkyl austauschen. Auch die Einwirkung von Ammoniak auf das Sinigrin führte nicht zu Produkten, wie man sie nach der erwähnten Formel erwarten durfte. Daher verhehlt sich auch Gadamer nicht die bisher noch hypothetische Natur seiner Sinigrin-formel.

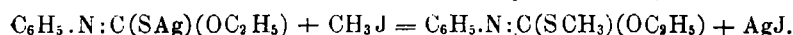
Höchst wünschenswert wäre es deshalb, Verbindungen vom Typus der Gadamerschen Sinigrin-formel, wenn nicht gar das durch sie ausgedrückte Glykosid selbst, zu synthetisieren und die so gewonnenen Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten, speziell auch gegen En-zy-me, mit den natürlichen Senföf-glykosiden zu vergleichen.

Eine Vorstudie zu solchen Arbeiten sollen die nachbeschriebenen Versuche darstellen.

Verbindungen, die sich als Derivate von Arylimino-thiolkohlen-säuren ansprechen lassen, sind schon seit längerer Zeit bekannt. Liebermann<sup>1)</sup> zeigte, daß aromatische Sulfurethane, wie z. B. das Phenylsulfurethan, ausgesprochene Säuren sind, d. h. wie die Thio-amide<sup>2)</sup> im Sinne der tautomeren, sauren Form zu reagieren vermögen:



Dementsprechend liefern sie mit Schwermetallen beständige Salze, und aus diesen erhält man am Schwefel alkylierte Äther, z. B.:



Rein aromatische Senföfe sind jedoch in der Natur noch nicht beobachtet worden. Die natürlichen Senföfe sind entweder rein ali-phatische<sup>3)</sup> oder fettaromatische<sup>4)</sup> Verbindungen. Daher war es von Interesse, festzustellen, ob am Stickstoff aliphatisch substituierte Sulf-urethane auf analogem Wege in Ester von Iminothiolkohlen-säuren verwandelt werden können.

Über eine saure Natur von Alkyl-sulfurethanen finden sich in der Literatur keine Angaben. Ich habe zunächst das aus Allylsenföf und Äthylalkohol erhältliche *Allylsulfurethan*<sup>5)</sup> daraufhin untersucht. Im Gegensatz zu seinen aromatischen Analogon löst es sich in wäßrigen Alkalien nicht merklich auf. Jedoch gelang es, mit ammoniakalischer Silberlösung ein ziemlich beständiges Silbersalz zu erhalten, in dem allem Anschein nach ebenfalls das Silber an Schwefel gebunden ist:  $C_3H_5.NH.CS(OC_2H_5) + AgOH = C_3H_5.N:C(SAg)(OC_2H_5) + H_2O.$

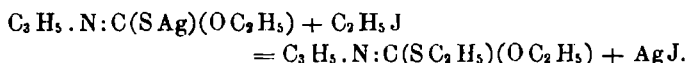
<sup>1)</sup> A. 207, 142 [1881].    <sup>2)</sup> B. 12, 1061 [1879]; 13, 527 [1880].

<sup>3)</sup> Allylsenföf, *sek.* Butylsenföf, Cheirolin usw.

<sup>4)</sup> Benzylsenföf, Phenyläthylsenföf.

<sup>5)</sup> Hofmann, B. 2, 117 [1869].

Das Allyl-sulfurethan-silber läßt sich nun auch durch Jodäthyl in den Allyl-sulfurethan-äthyläther oder besser Allyliminothiolkohlen säure-diäthylester verwandeln:



Da diese Verbindung beim Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung unverändert bleibt, im Gegensatz zum Sulfurethan, das dabei sofort Schwefelblei abspaltet, da sie ferner beim Erhitzen mit Schwefelsäure Mercaptan abspaltet, so haftet das neu eingeführte Äthyl sicher am Schwefel und nicht am Stickstoff.

Über das Verhalten des synthetisierten Esters gegen Silbernitrat und Enzyme hoffe ich demnächst berichten zu können.

Um Senfölglykoside im Sinne der Gadamerischen Sinigrinformel aufzubauen, wäre noch an Stelle des Alkyls ein Zuckerrest mit dem Schwefelatom der Sulfurethane zu verknüpfen und weiter für die Alkyloxygruppe ein Säurerest einzuführen, wenn möglich der Kaliumbisulfat-Rest.

Mit dahin zielenden Versuchen bin ich zur Zeit beschäftigt und bitte, mir dieses Gebiet bis auf weiteres zu überlassen.

### Experimenteller Teil.

(Mitarbeitet von Hrn. Gustav Hüllweck.)

Das Allyl-sulfurethan wurde nach der Vorschrift von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> aus Allylsenföhl und überschüssigem Alkohol gewonnen. Da es bei der Destillation unter Atmosphärendruck zum Teil wieder in die Komponenten zerfällt, wurde es durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält es so als eine unter 14 mm Druck bei 115–118° völlig unzersetzt siedende, kaum gefärbte, nur schwach lauchartig riechende Flüssigkeit. Das Sulfurethan löst sich nicht merklich in Natronlauge. Beim Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung wird der Schwefel als Schwefelblei abgespalten. Silbernitrat gibt in der alkoholischen Lösung einen gelblichen Niederschlag, der sich schnell unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt.

Allyl-sulfurethan-silber,  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}(\text{SAg})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ .

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Allyl-sulfurethan mit einem Molekül Natriumäthylat, so ist keine Einwirkung zu bemerken. Fügt man nun die berechnete Menge einer mit Alkohol versetzten Silbernitratlösung hinzu, so fällt im ersten Augenblick schwarzbraunes

<sup>1)</sup> B. 2, 117 [1869].

Silberoxyd aus, das sich beim kräftigen Schütteln rasch in ein gelbes Silbersalz verwandelt. Bequemer erhält man dieses durch Umsetzung einer alkoholischen Lösung des Sulfurethans mit einem Molekül (keinem Überschuß!) einer ebenfalls zuvor mit Alkohol versetzten ammoniakalischen Silberlösung (ohne Ammoniak-Überschuß!). Das Silbersalz scheidet sich als zunächst fast weißes, bald eine gelbliche Färbung annehmendes, voluminöses, mikrokristallines Pulver ab, das durch Absaugen und Abpressen auf Tontellern von der Mutterlauge getrennt und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Das Salz ist bei Abschluß von Licht völlig beständig. Im Licht färbt es sich bald schwarz. Nicht löslich in Wasser, wenig in heißem Alkohol. Schmelzpunkt unscharf 112—118° (vorher Siutern). Von Ammoniak und Natronlauge wird es auch in der Siedehitze nicht verändert. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure bildet sich Schwefelsilber, durch Salzsäure wird Chlorsilber abgeschieden.

0.2016 g Sbst.: 0.1149 g AgCl. — 0.1948 g Sbst.: 0.1106 g AgCl, 0.1879 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ONSAg. Ber. Ag 42.81, S 12.72.  
Gef. » 43.03, 42.74, » 13.24.

Allylimino-thiolkohlen säure-diäthylester,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N:C(S C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

10 g Allylsulfurethan-silber wurden mit 6 g Jodäthyl und 60 ccm wasserfreiem Äther im Einschlußrohr sechs Stunden lang auf ca. 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde danach filtriert, der Äther auf dem Wasserbade abgetrieben und das zurückbleibende hellgelbe Öl, dessen Menge etwa 5 g betrug, im Vakuum fraktioniert:

- |      |         |         |                 |
|------|---------|---------|-----------------|
| I.   | 86—87°  | (15 mm) | 0.3 g,          |
| II.  | 88—92°  | (14 mm) | 2.2 g,          |
| III. | 93—98°  | (14 mm) | 1.0 g,          |
| IV.  | 99—119° | (14 mm) | wenige Tropfen. |

Die Fraktionen I bis III bestanden im wesentlichen aus dem gesuchten Ester. Fraktion III war offenbar etwas verunreinigt, denn sie färbte sich beim Stehen an der Luft sehr schnell tiefbraun. Fraktion IV bestand, wie der Geruch erkennen ließ, aus Allylsulfurethan. Allylsenöl, das unter dem angewandten Druck bei etwa 50° siedet, war nicht entstanden. Die zweite, zwischen 88° und 92° (bei 14 mm) siedende Fraktion, erwies sich nach Analyse und Verhalten als reiner Allylimino-thiolkohlen säure-diäthylester. Die Verbindung stellt ein farbloses, leicht flüchtiges, mit Wasserdämpfen destillierendes Öl von charakteristischem, nicht unangenehmem, an Orthoameisensäureester erinnerndem Geruch dar. Der Ester ist bei

Luftabschluß haltbar, in Berührung mit Luft färbt er sich offenbar unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs bald gelblich, um nach längerer Zeit, schneller im Licht, sich unter Bildung tiefbrauner Harze zu zersetzen. Gegen verseifende Agenzien, Alkalien und Säuren, ist er sehr beständig. Beim Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung findet keine Bleisulfidfällung statt. Durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) auf 180—200° wird er zerstört. Beim Öffnen der Röhre ist deutlich Mercaptangeruch wahrnehmbar.

0.2439 g Sbst.: 0.4926 g CO<sub>2</sub>, 0.1864 g H<sub>2</sub>O. — 0.1895 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 745 mm). — 0.1779 g Sbst.: 0.2350 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ONS. Ber. C 55.41, H 8.72, N 8.09, S 18.50.

Gef. » 55.08, » 8.55, » 8.24, » 18.15.

### 387. K. Fries: Über $\alpha$ -Anthrachinon-sulfensäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1912.)

Versuche zur Gewinnung eines Anthrachinonthianthrens gaben den Anlaß, Verbindungen vom Typus der kürzlich von Zincke entdeckten Aryl-schwefelhalogenide<sup>1)</sup> in der Anthrachinon-Reihe darzustellen, da es wahrscheinlich ist, daß bei der Bildung von Thianthrenen aus aromatischen Verbindungen und Schwefelchlorür solche Arylschwefelhalogenide als Zwischenprodukte auftreten. Das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Anthrachinonyl-schwefelchlorid und ebenso die Bromide sind leicht zu erhalten, indem man auf die Mercaptane des Anthrachinons oder besser auf die Disulfide Chlor oder Brom zur Einwirkung bringt. Ihre Überführung in Thianthrene hat aber bisher nicht gelingen wollen. Doch führte ihre nähere Untersuchung, die im Einverständnis mit Hrn. Prof. Zincke erfolgte, zu Ergebnissen, die mir bemerkenswert scheinen.

In ihrem Verhalten gleichen die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Anthrachinonyl-schwefelhalogenide im großen und ganzen den bereits beschriebenen Verbindungen dieser Art. Die Abkömmlinge des  $\alpha$ -Anthrachinons sind aber weniger reaktionsfähig und daher beständiger. Eine der charakteristischsten Reaktionen der Arylschwefelhalogenide, die leichte Umsetzung mit Aceton zu Acetonyl-Schwefelverbindungen, tritt

<sup>1)</sup> Zincke, B. 44, 769 [1911]; A. 391, 55 [1912].