

gelb gefärbt, ohne daß ihre Färbung von der Temperatur merklich beeinflußt wird.

Von einer Erklärung dieser Thermochromie-Erscheinung in unseren Fällen durch Formelbilder möchten wir zunächst absehen, nur scheint uns soviel sicher, daß sie mit reversiblen Konstitutionsänderungen durch Isomerisation zusammenhängt. Hierbei ist es von Wichtigkeit darauf hinzuweisen, daß die entsprechenden Silbersalze der Thiourethane aus Benzylsenfölsowie sowie aus Cheirolin, die in der folgenden Arbeit beschrieben werden, ebenso das von Liebermann dargestellte Phenyl-thiourethansilber farblos sind und nicht thermochrom.

Es scheint also die Doppelbindung der Allylgruppe für das Zustandekommen der Thermochromie in unseren Fällen wesentlich zu sein, und es dürfte von Wert sein, auf ähnliche Besonderheiten bei Allylverbindungen sein Augenmerk zu richten.

### 186. Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck und Werner Steibelt: Untersuchungen über Senföle: V. Thiourethane und Thiourethanäther aus einigen natürlich vorkommenden Senfölen.

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Nachdem der eine von uns gezeigt hatte, daß auch das Thiourethan aus Allylsenföls und Äthylalkohol gleich den von Liebermann untersuchten Thiourethanen aus aromatischen Senfölen ein Silbersalz seiner Pseudoform liefert, das mit Jodäthyl sich zu dem Allylimino-thiolkohlen säure-diäthylester



umsetzt<sup>1)</sup>, war es im Hinblick auf synthetische Zwecke<sup>2)</sup> wünschenswert, unsere Kenntnis von derartigen Verbindungen zu erweitern.

Wir haben deshalb zunächst die Umsetzung des Silbersalzes vom Allyl-thiocarbaminsäureester mit anderen Halogenalkylen ausgeführt und weiter aus den Additionsprodukten von Methylalkohol und Propylalkohol an Allylsenföls über die Silbersalze dieser bisher noch nicht beschriebenen Thiourethane hinweg eine Anzahl homologer und isomerer Allylimino-thiolkohlen säureester hergestellt. Ferner haben wir noch zwei andere in der Natur vorkommende, verhältnismäßig leicht zugängliche Senföle, das Benzylsenföls und das Cheirolin, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Thiourethane dieser

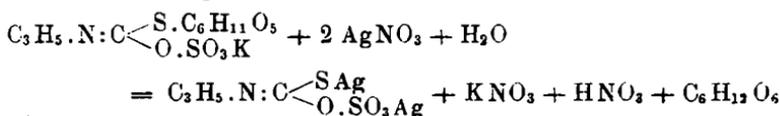
<sup>1)</sup> W. Schneider, B. 45, 2961 [1912].

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Abhandlung.

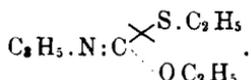
beiden Verbindungen waren bisher nicht beschrieben worden. Sie lassen sich in bekannter Weise leicht gewinnen. Alle untersuchten Thiourethane liefern mit ammoniakalischer Silberlösung Silbersalze, die mit Halogenalkylen zur Reaktion gebracht werden können.

Wie von dem einen von uns früher angekündigt<sup>1)</sup>, wurden auch Versuche über das Verhalten des Allylimino-thiolkohlen säureesters gegen Silbernitrat und gegen Myrosin angestellt, da ja dieser Ester in seiner Konstitution, wie damals auseinandergesetzt, Beziehungen zu der Gadamer'schen Sinigrin-Formel aufweist. Myrosin ist auf den Ester ohne Einfluß. Durch Silbernitrat wird er zersetzt, allerdings nicht in ganz einfacher Weise. Es wird dabei ein Gemisch unlöslicher Silbersalze gebildet, dessen Hauptbestandteil Mercaptansilber zu sein scheint.

Während also das Senfölglykosid Sinigrin durch Silbernitrat nach der Gleichung:



unter Bildung von Glucose und Senfölsilbersulfat zersetzt wird, zerfällt der ähnlich gebaute Allylimino-thiolkohlen säureester vorwiegend unter Ablösung des Schwefels vom stickstoffhaltigen Rest des Moleküls, also gemäß dem Schema:



### Experimenteller Teil.

#### Derivate des Allylsenföls.

(Bearbeitet von Gustav Hüllweck.)

Allyl-thiocarbaminsäure-methylester,  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_3$ .

100 g Allylsenföl wurden mit 64 g absolutem Methylalkohol 6 Stunden lang im Rohr auf 110—120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und das abgeschiedene Öl im Vakuum bei 14 mm Druck fraktioniert. Nach zweimaliger Destillation erhält man das Thiourethan als eine hellgelbe, schwach lauchartig riechende, zwischen 101° und 106° siedende Flüssigkeit. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in kalter Kalilauge nur wenig löslich. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung wird es unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzt.

<sup>1)</sup> W. Schneider, loc. cit.

0.1691 g Sbst.: 15.4 ccm N (22°, 757 mm). — 0.3371 g Sbst.: 0.5912 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. N 10.68, S 24.44.

Gef. » 10.50, » 24.08.

Durch Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung in alkoholisch-wässriger Lösung unter Kühlung mit Eis erhält man das Silbersalz dieses Thiourethans C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.N:C(SAg)(OCH<sub>3</sub>) als hellgelbes, amorphes Pulver, das zweckmäßig durch Ausschütteln mit Chloroform aufgenommen wird.

Die Chloroform-Lösung wird noch zweimal mit Wasser zur Entfernung des Alkohols gewaschen, durch ein trocknes Filter filtriert und dann soweit auf freier Flamme rasch eingeengt, bis auf Zusatz des doppelten bis dreifachen Volumens absoluten Alkohols sich das Salz beim Abkühlen kristallisiert abscheidet.

Das Silbersalz bildet schöne Prismen, die bei Zimmertemperatur gelblich weiß gefärbt <sup>1)</sup> sind und bei 157° schmelzen. Es ist in Wasser und Äther unlöslich, in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich.

0.2244 g Sbst.: 0.2252 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2146 g Sbst.: 0.1297 g AgCl.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ONSAg. Ber. S 13.46, Ag 45.33.

Gef. » 13.78, » 45.49.

Schüttelt man das Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-methylesters mit Jodalkylen, so tritt schon in der Kälte nach wenigen Minuten der charakteristische Geruch der Imino-thiolkohlen säureester auf, während das früher beschriebene Salz des Äthylesters <sup>2)</sup> weit weniger leicht mit Jodalkylen reagiert.

Allylimino-thiolkohlen säure-dimethylester,

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.N:C(SCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>).

11.9 g Silbersalz wurden mit 7.1 g Jodmethyl und 60 ccm absolutem Äther im Rohr 7 Stunden lang im kochenden Wasserbad erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit wurde vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Der Ester ging unter 13 mm Druck bei 70—75° über. Die Ausbeute betrug ca. 50% der Theorie. Er bildet ein farbloses, durch Luftsauerstoff schnell verharzendes Öl.

0.1908 g Sbst.: 16.0 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2618 g Sbst.: 0.4159 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. N 9.65, S 22.08.

Gef. » 9.71, » 21.81.

<sup>1)</sup> Über Thermo chromie dieses Salzes siehe die vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> W. Schneider, B. 45, 2964 [1912].

Allylimino-thiolkohlenensäure-*O*-methyl-*S*-äthylester,  
 $C_3H_5.N:C(SC_2H_5)(OCH_3)$ .

Aus 11.9 g Silbersalz und 7.8 g Jodäthyl wurden in gleicher Weise nach zweimaliger Rektifikation im Vakuum 3 g dieses Esters erhalten. Er siedet unter 12 mm Druck bei 76–80° und gleicht in seinen Eigenschaften dem vorstehenden vollkommen.

0.1089 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 757 mm). — 0.2696 g Sbst.: 0.3910 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_7H_{13}ONS$ . Ber. N 8.80, S 20.14.  
 Gef. » 8.71, » 19.91.

Allylimino-thiolkohlenensäure-*O*-methyl-*S*-propylester,  
 $C_3H_5.N:C(SC_2H_7)(OCH_3)$ .

8 g Silbersalz und 5.7 g Propyljodid lieferten 3 g Ester, der unter 14 mm Druck bei 91–95° siedete.

0.1788 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 748 mm). — 0.2302 g Sbst.: 0.3053 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_8H_{15}ONS$ , Ber. N 8.09, S 18.51.  
 Gef. » 8.00, » 18.21.

Derivate des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylesters.

Allylimino-thiolkohlenensäure-*O*-äthyl-*S*-methylester,  
 $C_3H_5.N:C(SCH_3)(OC_2H_5)$ .

Durch Umsetzung von 12.6 g Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylesters mit 7.1 g Jodmethyl in ätherischer Lösung wurden nach zweimaliger fraktionierter Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum 3 g Ester erhalten vom Sdp. 76–80° unter 13 mm Druck.

0.1356 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 747 mm). — 0.1123 g Sbst.: 0.1669 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_7H_{13}ONS$ . Ber. N 8.80, S 20.14.  
 Gef. » 8.69, » 20.41.

Allylimino-thiolkohlenensäure-*O*-äthyl-*S*-propylester,  
 $C_3H_5.N:C(SC_2H_7)(OC_2H_5)$ .

Aus 6 g des gleichen Silbersalzes und 4 g Propyljodid wurden in analoger Weise gewonnen 1.9 g Ester. Sdp. 101–105° unter 15 mm Druck.

0.1428 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 761 mm). — 0.2120 g Sbst.: 0.2648 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_9H_{17}ONS$ . Ber. N 7.48, S 17.12.  
 Gef. » 7.62, » 17.15.

Allyl-thiocarbaminsäure-propylester.



Dieses Thiourethan wurde durch mehrstündige Einwirkung von 30 g Propylalkohol auf 25 g Allylsenöl bei 119–120° gewonnen.

Die mit Wasser gewaschene, über Chlorcalcium getrocknete Reaktionsflüssigkeit wurde im Vakuum (12 mm) destilliert und die zwischen 119—125° siedende Hauptfraktion einer erneuten Destillation im Vakuum unterworfen. Auf diese Weise wurden 14.6 g des unter 12 mm Druck bei 119—123° siedenden Thiourethans gewonnen. Es stellt ein unangenehm stark lauchartig riechendes, schwachgelbes Öl dar, das in seinen übrigen Eigenschaften den andren Thiourethanen aus Allylsenföl gleicht.

0.0977 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 753 mm). — 0.2606 g Sbst.: 0.3770 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ONS. Ber. N 8.80, S 20.14.

Gef. » 8.68, » 19.87.

Mit ammoniakalischer Silberlösung in wäßrigem Alkohol liefert das Thiourethan ebenso wie die niedrigeren homologen Verbindungen ein Silbersalz, das mit Chloroform aufgenommen und aus diesem Lösungsmittel durch Zusatz von absolutem Alkohol krystallisiert abgetrennt wird.

Das Silbersalz C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.N:C(SAg)(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) krystallisiert in Rhomben vom Schmp. 135°. Bei Zimmertemperatur ist es gelblichweiß gefärbt<sup>1)</sup>. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ebenso wie das Silbersalz des Allylthiocarbaminsäure-äthylesters ist es auch in Äther leicht löslich.

0.2398 g Sbst.: 0.1290 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ONSAg. Ber. Ag 40.55. Gef. Ag 40.49.

Zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit gegenüber Halogenalkylen wurde das Silbersalz mit Propyljodid und mit Allyljodid umgesetzt.

Allylimino-thiolkohlenensäure-dipropylester,

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.N:C(SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).

Aus 6 g Silbersalz und 3.8 g Propyljodid wurden in bekannter Weise 2.4 g dieses Esters erhalten. Er bildet ein farbloses, mit Luftsauerstoff verharzendes Öl, das bei 111—115° unter 13 mm Druck siedet.

0.2010 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 744 mm). — 0.2278 g Sbst.: 0.2586 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ONS. Ber. N 6.96, S 15.93.

Gef. » 7.08, » 15.58.

Allylimino-thiolkohlenensäure-O-propyl-S-allylester,

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.N:C(SC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>).

6.6 g Silbersalz und 4.2 g Allyljodid, in Äther wie in den anderen Fällen beschrieben erhitzt, lieferten 3.8 g eines farblosen Esters, der unter 12 mm Druck bei 112—116° siedete.

<sup>1)</sup> Über Thermochromie dieses Salzes siehe die voraufgehende Abhandlung.

0.1890 g Sbst.: 11.6 ccm N (24°, 749 mm). — 0.1596 g Sbst.: 0.1892 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ONS. Ber. N 7.03, S 16.09.  
Gef. » 6.95, » 16.28.

Einwirkung von Silbernitrat auf Allylimino-thiolkohlen-  
säureester.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Allylimino-thiolkohlen-  
säure-diäthylesters mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol. Silbernitrat,  
so scheidet sich allmählich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der  
sich nach einigen Tagen in ein gelbes Pulver verwandelt hat. Die  
mit Alkohol gewaschene und getrocknete Verbindung ist in Chloro-  
form unlöslich und zersetzt sich nach vorausgehender Braun- bis  
Schwarzfärbung zwischen 190—200°, ohne zu schmelzen. Es liegt  
also kein Thiourethansilber vor. Mit Salzsäure erwärmt, werden übel-  
riechende Dämpfe entwickelt, unter denen der Geruch des Mercaptans  
zu erkennen ist. Beim Einleiten der Dämpfe in Bleiacetat-Lösung  
scheidet sich gelbes, sich bald bräunendes Bleimercaptid ab. Da die  
Verbindung nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde sie unger-  
eignet analysiert. Danach liegt ein nicht definierbares Gemisch von  
Silbersalzen vor, in dem Mercaptansilber vorherrschen mag.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ONSAg. Ber. N 5.56, S 12.72, Ag 42.81.  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S Ag. » » —, » 18.98, » 63.84.  
Gef. » 1.98, » 15.56, » 62.52.

Durch Einwirkung von Silbernitrat auf Allylimino-thiolkohlen-  
säure-dipropylester wurde eine ganz ähnliche, vom entsprechenden  
Thiourethansilber völlig verschiedene Silberverbindung erhalten, deren  
Silbergehalt dem des Propylmercaptansilbers nahe kommt.

0.1516 g Sbst.: 0.1174 g AgCl. — 0.1816 g Sbst.: 3.6 ccm N (17°, 743 mm).  
C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S Ag. Ber. Ag 58.95, N —  
Gef. » 58.29, » 2.28.

Verhalten des Allylimino-thiolkohlen-  
säure-diäthylesters  
gegen Myrosin.

4 g Ester vom Sdp. 90—94° (16 mm) wurden mit 75 ccm wäßriger, nach  
Will und Laubenheimer<sup>1)</sup> aus weißem Senfsamen bereiteten Myrosin-  
Lösung sechs Stunden lang geschüttelt und dann noch 4 Tage stehen gelassen.  
Hierauf wurde das Flüssigkeitsgemisch mit Äther extrahiert, der Äther ver-  
dunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden erhalten unter  
14 mm Druck 3.1 g, die zwischen 88° und 100° übergingen und 0.3 g, die  
etwas oberhalb 100° siedeten. Beide Fraktionen hatten reinen Estergeruch.

<sup>1)</sup> A. 199, 163 [1879].

Allyl-thiourethan hatte sich auch nicht spurenweise gebildet, da seine Anwesenheit leicht durch den charakteristischen Geruch zu erkennen gewesen wäre.

### Derivate des Cheirolins.

(Bearbeitet von Werner Steibelt.)

[Methylsulfon-propyl]-thiocarbaminsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \text{C}_2 \text{H}_5$ .

25 g Cheirolin, dargestellt aus Goldlacksamen nach dem von dem einen von uns beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup>, wurden im Rohr mit 125 g absolutem Alkohol 5 Stunden auf 120° erhitzt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde durch einen Wasserdampf-Strom von überschüssigem Alkohol befreit, wobei sich das Thiourethan ölig abscheidet. Durch langsames Abkühlen seiner bei 50° gesättigten Lösung in Wasser erhält man es in Nadeln krystallisiert in einer Ausbeute von 27.3 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt die Verbindung bei 71°. In Alkohol, Benzol und Chloroform ist sie leicht löslich, schwerer in Äther und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

0.1596 g Sbst.: 0.2197 g  $\text{CO}_2$ , 0.0963 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1602 g Sbst.: 0.2190 g  $\text{CO}_2$ , 0.0970 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1890 g Sbst.: 0.3885 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2504 g Sbst.: 14.1 ccm N (24°, 749 mm).

$\text{C}_7 \text{H}_{15} \text{O}_2 \text{NS}_2$ . Ber. C 37.29, H 6.71, N 6.22, S 28.47.  
 Gef. » 37.54, 37.31, » 6.70, 6.72, » 6.37, » 28.28.

Das Thiourethan liefert mit der berechneten Menge ammoniakalischer Silberlösung in Alkohol unter Eiskühlung umgesetzt ein amorphes, voluminöses, farbloses Silbersalz, das in Chloroform aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkohol in prächtigen Nadeln abgeschieden wird.

Das Silbersalz,  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{S Ag})(\text{O} \text{C}_2 \text{H}_5)$ , ist nicht thermochrom, schmilzt bei 150°, ist in Wasser unlöslich und kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

0.4916 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 751 mm). — 0.2295 g Sbst.: 0.0990 g  $\text{AgCl}$ , 0.3200 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_3 \text{NS Ag}$ . Ber. N 4.22, S 19.32, Ag 32.49.  
 Gef. » 4.36, » 19.15, » 32.49.

[Methylsulfon-propylimino]-thiolkohlensäure-diäthylester,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{S} \text{C}_2 \text{H}_5)(\text{O} \text{C}_2 \text{H}_5)$ .

Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodäthyl, in dem es sich leicht löst, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde mit Wasser ver-

<sup>1)</sup> A. 375, 220—223 [1910].

setzt, unverbrauchtes Jodäthyl weggekocht und vom ausgeschiedenen Jodsilber heiß filtriert. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet sich der Ester in glänzenden Nadeln vom Schmp. 43° ab. Er ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien.

0.1239 g Sbst.: 0.1924 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O. — 0.3054 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 42.63, H 7.56, N 5.53.  
Gef. » 42.35, » 7.59, » 5.52.

[Methylsulfon-propyl]-thiocarbaminsäure-methylester,  
CH<sub>3</sub>.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CS.OCH<sub>3</sub>.

Dieses Thiourethan wurde in analoger Weise wie das vorausgehende durch 5-stündiges Erhitzen von Cheirolin mit der mehrfachen Menge absoluten Methylalkohols auf 120° dargestellt. Es kann aus Wasser oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Man erhält es in langen Spießeln, die, gut getrocknet, bei 86° schmelzen.

0.1954 g Sbst.: 0.2433 g CO<sub>2</sub>, 0.1103 g H<sub>2</sub>O. — 0.2571 g Sbst.: 15.00 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1352 g Sbst.: 0.2966 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 34.09, H 6.21, N 6.64, S 30.36.  
Gef. » 33.96, » 6.27, » 6.65, S 30.14.

Das Silbersalz, CH<sub>3</sub>.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N:C(SAg)(OCH<sub>3</sub>), wurde in gleicher Weise wie die vorausgehend beschriebenen gewonnen und aus seiner Lösung in Chloroform durch Zusatz von Alkohol oder Äther krystallinisch abgeschieden. Es wurde aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert und dabei in schwach gelblichen rhombischen Tafeln vom Schmp. 141° erhalten.

0.1503 g Sbst.: 0.0680 g AgCl, 0.2216 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>Ag. Ber. S 20.42, Ag 34.34.  
Gef. » 20.26, » 34.05.

### Derivate des Benzylsenföls.

(Bearbeitet von Hrn. Douglas Clibbens.)

Das als Ausgangsmaterial dienende Benzylsenföl stellten wir uns nach der Methode her, die von J. v. Braun und Deutsch<sup>1)</sup> zur Bereitung homologer fettaromatischer Senföle ausgearbeitet worden ist. Wir halten sie von allen in der Literatur beschriebenen Methoden für die auch zur Gewinnung des Benzylsenföls am besten geeignete. Die Ausbeute betrug 56% der Theorie. Das Senföl wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es siedet unter 12 mm Druck bei 124—125°.

Da Gadamer die Anwesenheit von Benzylsenföl im Samen von Tropaeolum Majus nur durch Darstellung des Thioharnstoffs nachgewiesen hat, haben wir uns bemüht, den Siedepunkt des aus dem

<sup>1)</sup> B. 45, 2188 [1912].

genannten Samen erhältlichen mit dem von uns synthetisch bereiteten zu vergleichen. 2½ kg zermahlener Tropaeolum-Samen wurden mit Wasser angerührt und nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurden 3½ g Benzylsenföl erhalten, das unter 11 mm Druck bei 125° siedete. Während der Wasserdampf-Destillation bildeten sich erhebliche Mengen *symm.* Dibenzyl-thioharnstoff im Destillat sowohl als auch im Rückstand.

Benzyl-thiourethan (Benzyl-thiocarbaminsäure-äthylester),  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O C_2H_5$ .

Merkwürdigerweise ist diese Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben, wahrscheinlich weil sie ein etwas schwer rein zu erhaltendes, bei Atmosphärendruck nur unter Zersetzung siedendes Öl darstellt.

15 g Benzylsenföl wurden 6 Stunden lang mit 80 cem Alkohol auf 120—130° im Rohr erhitzt. Nach Verdampfen des überschüssigen Alkohols unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade hinterblieben 18 g eines nicht krystallisierenden Öls, das nach der Ausbeute an Silbersalz, die sich aus ihm erzielen ließ (siehe unten), aus ziemlich reinem Thiourethan bestand. Die Verbindung ließ sich im Vakuum von 12 mm nicht ganz ohne Zersetzung destillieren. Zwar siedet die Hauptmenge bei 180° über, aber es bleibt ein dunkler Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrt. Auch im Destillat scheiden sich nach dem Erkalten geringe Mengen von Krystallen ab. Dieses krystallinische Zersetzungsprodukt des Benzyl-thiourethans stellt, wie die nähere analytische Untersuchung zeigte, ein schwer zu trennendes Gemisch von Benzyl-thioharnstoff und Benzyl-harnstoff dar.

Die Reindarstellung des Benzyl-thiourethans gelang erst durch Destillation im Hochvakuum. Unter 0.3—0.4 mm Druck siedet die Verbindung völlig unzersetzt bei ungefähr 125—130°.

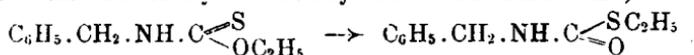
0.2901 g Sbst.: 0.6558 g CO<sub>2</sub>, 0.1737 g H<sub>2</sub>O. — 0.2874 g Sbst.: 0.3460 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONS. Ber. C 61.48, H 6.71, S 16.43.

Gef. » 61.65, » 6.70, » 16.54.

Durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd wird die Verbindung entschwefelt und in das bei 45° schmelzende Benzyl-urethan übergeführt.

Beim Kochen mit Jodäthyl tritt eine Isomerisierung des Benzyl-thiourethans zum Äthyl-*N*-benzyl-thiolcarbamat ein<sup>1)</sup>:



3 g Benzylthiourethan wurden 5 Stunden lang in Jodäthyl-Lösung unter Rückfluß gekocht. Beim Abdampfen des Jodäthyls hinterblieb

<sup>1)</sup> Vergl. Wheeler, Am. 24, 424 [1900].

ein Öl, das beim Erkalten vollständig erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurden lange Nadeln vom Schmp. 66° erhalten. Im Gegensatz zum Benzyl-thiourethan liefert diese isomere Verbindung beim Kochen mit alkalischer Bleilösung kein Bleisulfid und charakterisiert sich dadurch als Thiolester.

0.2330 g Sbst.: 0.5270 g CO<sub>2</sub>, 0.1422 g H<sub>2</sub>O. — 0.2318 g Sbst.: 0.2824 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONS. Ber. C 61.48, H 6.71, S 16.43.  
Gef. » 61.69, » 6.83, » 16.74.

Silbersalz des Benzyl-thiourethans,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N:C(SAg)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

26.5 g Silbernitrat wurden in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, bis das ausgeschiedene Silberoxyd eben wieder klar in Lösung gegangen ist, die Lösung mit 150 ccm Alkohol verdünnt und unter Eiskühlung zu einer kalten Lösung von 30 g Benzyl-thiourethan (Rohprodukt) in 200 ccm Alkohol hinzugefügt. Es scheidet sich ein zunächst helles, sich bald rötlich färbendes, amorphes Salz aus, das nach Zusatz von viel Wasser zum Reaktionsgemisch mit 200 ccm Chloroform aufgenommen wird. Die Chloroform-Lösung wurde abgetrennt und mit heißem Alkohol versetzt. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in langen, farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug 40.5 g, d. h. 87 % der Theorie.

Die Verbindung schmilzt bei 179° und ist kaum lichtempfindlich, auch nicht thermochrom. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Äther, leicht löslich beim Erhitzen in Äther unter Druck auf 100°, aus welcher Lösung sich beim Erkalten große, bis zu 2 cm lange Nadeln abscheiden. Ferner ist das Silbersalz leicht löslich in kalten, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Xylol, schließlich sehr leicht löslich in den halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform, Jodäthyl, Tetrachloracetylen und Brombenzol.

0.2317 g Sbst.: 0.3390 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O. — 0.1945 g Sbst.: 0.1502 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2476 g Sbst.: 0.1168 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONSAg. Ber. C 39.73, H 4.01, S 10.62, Ag 35.71.  
Gef. » 39.90, » 4.29, » 10.61, » 35.50.

Benzylimino-thiolkohlensäure-diäthylester,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N:C(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Man erhält den Ester am besten direkt durch Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl.

7.3 g Silbersalz wurden in 35 g Jodäthyl zum Sieden gebracht und soviel Alkohol zugegeben, daß das Salz in der siedenden Flüssigkeit gerade gelöst blieb. Nach 2 Stunden Kochen unter Rückfluß wurde vom abge-

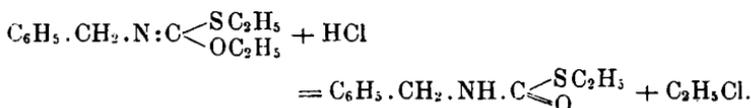
schiedenen Jodsilber abfiltriert und die Lösungsmittel verdampft. Es blieben 5 g einer farblosen Flüssigkeit zurück, die im Vakuum destilliert wurden.

Der Ester bildet eine nicht krystallisierende, farblose, unter 18 mm Druck bei 164—165° unzersetzt siedende Flüssigkeit.

0.2456 g Sbst.: 0.2559 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ONS. Ber. S 14.37. Gef. S 14.30.

Wird der Ester in Benzollösung mit gasförmiger Salzsäure behandelt, so wird Chloräthyl abgespalten und das schon oben aus Benzyl-thiourethan durch Isomerisierung erhaltene Äthyl-*N*-benzylthiolcarbamat vom Schmp. 66° gebildet<sup>1)</sup>,



### 187. Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck und Werner Steibelt: Untersuchungen über Senfölglykoside<sup>2)</sup>:

#### III. Synthetische Glykoside aus Thiourethanen.

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Gelegentlich der Beschreibung des Allylimino-thiolkohlen säureesters aus Allyl-thiourethan<sup>3)</sup> hatte der eine von uns sich die Aufgabe gestellt, Glykoside synthetisch aufzubauen, die in ihrer Konstitution den natürlichen Senfölglykosiden nahestehen sollten, um durch das Studium ihrer Eigenschaften weitere Einblicke in die Konstitution der natürlichen Senfölglykoside zu erlangen und um Vorarbeit für eine Synthese dieser interessanten Gruppe von Naturstoffen zu leisten.

Das damals entdeckte Silbersalz des Allyl-thiourethans, sowie die inzwischen hergestellten Silbersalze von Thiourethanen anderer, natürlich vorkommender Senföle schienen uns das geeignete Ausgangsmaterial für die Verwirklichung dieser Absicht zu sein. Ebenso wie sich in den erwähnten Silbersalzen das Silber durch Einwirkung von Halogenalkylen gegen beliebige Alkylreste austauschen läßt, wobei man am Schwefel alkylierte Imino-thiolkohlen säureester erhält, mußte sich auch eine Umsetzung zwischen Thiourethan-silbersalzen und Acetobrom-

<sup>1)</sup> Vergl. Wheeler, l. c.

<sup>2)</sup> Frühere Abhandlungen aus diesem Gebiete siehe B. 45, 2954 [1912] und 46, 2634 [1913].

<sup>3)</sup> W. Schneider, B. 45, 2961 [1912].