

**285. Wilhelm Schneider und Fritz Wrede:
Untersuchungen über Senföle: VI. Über die Anlagerung von
Phenol an Senföle.**

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

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Über die Frage, ob sich Phenol an Senföle zu addieren vermag, herrscht zurzeit eine gewisse Unklarheit. Dixon¹⁾ hat zuerst versucht, aromatische Alkohole, speziell Phenol, an Phenylsenföl zu addieren, indem er ein molekulares Gemisch beider Stoffe auf 140—150° erhitzte. Er erhielt in sehr geringer Ausbeute Krystalle, die bei 149—151° schmolzen und die er auf Grund nur einer Schwefelanalyse als Phenyl-thiocarbamidsäure-phenylester ansprach. Snape²⁾ setzte die Versuche von Dixon fort in der Absicht, die Ausbeute zu verbessern. Zu dem Zweck erhitzte er das Gemisch von Phenylsenföl und Phenol erheblich höher und fand das Optimum der Ausbeute bei 280°. Seine Verbindung schmolz etwas niedriger, nämlich bei 148°. Auch er macht nur eine Schwefelbestimmung. Inzwischen hatten Eckenroth und Koch³⁾ aus dem Destillat eines Gemenges von Diphenyl-thiocarbonat und Thiocarbonilid nach zweimonatigem Stehen Krystalle vom Schmp. 147° isoliert, die sie auf Grund einer vollständigen Elementaranalyse als Phenyl-thiophenyl-carbamat ansahen. Sie tun der Versuche von Dixon keine Erwähnung.

Später wurden dann die Versuche von Dixon und von Snape durch Orndorff und Richmond⁴⁾ einer neuen Nachprüfung unterzogen. Durch Kochen von Phenylsenföl mit Phenol (Temperatur also etwa 200°) während 32 Stunden erhielten sie eine krystallisierte Substanz vom Schmp. 152°, die sie durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes als Thiocarbonilid erkannten. Da der Schwefelgehalt des Diphenylthioharnstoffs mit dem des gesuchten Thiourethans nahezu übereinstimmt, nehmen sie an, daß die von Dixon und von Snape erhaltene Verbindung ebenfalls der Thioharnstoff war. Orndorff und Richmond stellen auf Grund ihrer Versuche den Satz auf: »Senföle verbinden sich nicht mit Phenolen, um Thiourethane zu bilden.«

Es besteht danach ein offenbarer Widerspruch zwischen den Ergebnissen von Eckenroth und Koch einerseits und Orndorff und Richmond andererseits. Daß der Phenylester der Phenyl-thio-

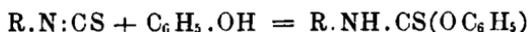
¹⁾ Soc. 57, 268 [1890]. ²⁾ Soc. 69, 98 [1896]. ³⁾ B. 27, 1370 [1894].

⁴⁾ Am. 22, 471 [1899].

carbamidsäure existenzfähig ist, ergibt sich aus den Versuchen von H. Rivier¹⁾, der ihn aus Phenylchlorthiocarbonat und Anilin darstellte. Dieser Forscher beschreibt das Thiourethan als krystallisierte, sich leicht in Phenol und Phenylsenföl spaltende Verbindung von unscharfem Schmelzpunkt.

Da bekanntlich das Allylthiourethan aus Alkohol und Allylsenföl bei seiner Siedetemperatur (gegen 210°) zum Teil in seine Komponenten zerfällt²⁾, erschien es uns unter Berücksichtigung der Angabe von Rivier über die Zersetzlichkeit seines Phenyl-thiophenyl-carbamats äußerst unwahrscheinlich, daß die Addition von Phenol an Senföle bei so hohen Temperaturen, wie sie Dixon, Orndorff und Richmond oder gar Snape angewandt hatten, in nennenswertem Maße statthat. Der Versuch von Eckenroth und Koch sprach hingegen dafür, daß sie bei niedriger Temperatur, wenn auch sehr langsam, vor sich geht.

In der Tat gelang es uns auch, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Orndorff und Richmond, nachzuweisen, daß Phenol sich nicht nur an Phenylsenföl, sondern auch an Allylsenföl unter Bildung von Thiourethanen gemäß dem Schema:



anzulagern vermag. Die Addition verläuft langsam schon bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen des molekularen Gemisches der Komponenten auf etwa 80°. Stets ist die gebildete Menge Thiourethan nur gering. Während die von Dixon beschriebene Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung eine schwarze Fällung gibt, liefern die von uns dargestellten Thiourethane des Phenols gleich wie alle anderen, bisher untersuchten Thiourethane bei der Behandlung mit diesem Reagens gut krystallisierte Silbersalze ihrer Pseudoformen:



Diese Eigenschaft ließ sich mit Erfolg zur Isolierung und Reinigung der Thiourethane verwenden, die durch Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurden.

Wir konnten trotz der entgegenstehenden Angabe von Rivier für das Phenyl-thiophenyl-carbamat nach Krystallisation aus Chloroform einen scharfen Schmelzpunkt bei 142° (unkorr.) feststellen. Die Allylverbindung schmilzt bei 51°. Beide Thiourethane zerfallen bei höherer Temperatur wieder in ihre Komponenten.

¹⁾ Bl. [3] 35, 837—843 [1906].

²⁾ W. Schneider, B. 45, 2961 [1912].

Experimentelles.

Silbersalz des Phenyl-thiocarbamidsäure-phenylesters,
 $C_6H_5.N:C(SAg)(OC_6H_5)$.

Molekulare Mengen von Phenol und Phenylsenföf wurden 24 Stunden lang auf 80° erhitzt und dann einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Da sich aus dem Reaktionsgemisch keine Krystalle abscheiden wollten, wurde es nun mit etwa dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, mit Eis gut gekühlt und alkoholisch-wäßrige, ammoniakalische Silbernitratlösung hinzugefügt. Für 200 g des ursprünglichen Reaktionsgemisches genügen 10 g Silbernitrat. Nach etwa 1/2 Stunde, während der weiter gut für Kühlung mit Eis gesorgt war, wurden die ausgeschiedenen dunklen Krystalle abgesaugt, darauf in warmem Chloroform gelöst und das Silbersalz durch allmählichen Zusatz von Alkohol wieder in krystallisierter Form abgeschieden. Die dunkle, trübe Mutterlauge wurde nun dekantiert und die Krystalle nochmals mit Hilfe von Chloroform und Alkohol in gleicher Weise gereinigt. Die Ausbeute an dem so gewonnenen Silbersalz betrug etwa 5 % vom Gewicht des angewandten Reaktionsgemisches. Die Verbindung bildet kleine, rhombenförmige, bronzegelbe Krystalle, die bei 186° (unkorr.) schmelzen. Sie ist nicht thermochrom¹⁾, löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol und ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0.1800 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1823 g Sbst.: 0.1278 g BaSO₄, 0.0773 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONSAg$. Ber. N 4.17, S 9.54, Ag 32.10.
 Gef. » 3.97, » 9.62, » 31.92.

In annähernd gleicher Ausbeute erhält man dieses Silbersalz auch, wenn man das Gemisch von Phenol und Phenylsenföf bei Zimmertemperatur zwei Monate lang stehen läßt. Eine freiwillige Krystallabscheidung von Thiourethan, wie sie nach dem Versuche von Eckenroth und Koch²⁾ zu erwarten gewesen wäre, fand nach dieser Zeit aus dem Reaktionsgemisch nicht statt. Auch durch Animpfen konnte sie nicht herbeigeführt werden.

Beim Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl wird in ihm das Silber allmählich als Jodsilber herausgespalten. Der entstandene Ester stellte eine dickflüssige Substanz dar, die nicht zum Krystallisieren veranlaßt werden konnte und auch nicht unzersetzt destillierte.

¹⁾ s. über Thermochromie bei Silbersalzen von Allylthiourethanen, W. Schneider und G. Hüllweck, B. 47, 1246 [1914].

²⁾ loc. cit.

Durch Umsetzung mit Acetobromglucose in Chloroformlösung, analog dem zur Synthese des Tetraacetyl-allylthiourethan-*d*-glykosids¹⁾ angewandten Verfahren, wurde eine Verbindung in sehr geringer Ausbeute (ca. 2% der Theorie) erhalten, die nach ihrem Schwefelgehalt als das entsprechende Tetraacetyl-glykosid, $C_6H_5 \cdot N : C(OC_6H_5) \cdot S \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$, anzusehen ist. Diese Verbindung bildet, aus Alkohol durch Zusatz von Ligroin abgeschieden, feine, nadelförmige, farblose Krystalle, die bei 169° (unkorr.) schmelzen. Infolge Mangels an Material konnte die Verbindung vorerst nicht weiter untersucht werden.

0.0552 g Sbst.: 0.0234 g BaSO₄.

$C_{27}H_{29}O_{10}NS$. Ber. S 5.73. Gef. S 5.32.

Phenyl-thiocarbamidsäure-phenylester²⁾,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS(O C_6H_5)$.

Das vorstehend beschriebene Silbersalz wurde in Chloroform gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde eingeeengt, worauf beim Erkalten das Thiourethan sich in farblosen, schwach riechenden Nadeln abschied. Die Substanz läßt sich aus Chloroform leicht umkrystallisieren und zeigt dann den konstanten und scharfen Schmp. 142° (unkorr.). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol findet, wie schon Rivier gefunden hat, eine geringe Zersetzung statt, was sich in einer Depression des Schmelzpunktes ausdrückt. In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung schon bei etwa 30° allmählich in Phenol und Phenylsenfö; trocken erhitzt, erleidet sie diesen Zerfall oberhalb ihres Schmelzpunktes rasch. Das Thiourethan ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt es keine schwarze Fällung, sondern liefert das Silbersalz zurück.

0.1678 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.2528 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{13}H_{11}ONS$. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.12.

Gef. » 68.43, » 5.08, » 6.33.

Silbersalz des Allyl-thiocarbamidsäure-phenylesters,
 $C_3H_5 \cdot N : C(SAg)(OC_6H_5)$.

Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie das Silbersalz des Phenyl-thiocarbamidsäure-phenylesters erhalten aus einem auf 80°

¹⁾ W. Schneider, D. Clibbens, S. Hüllweck und W. Steibelt, B. 47, 1261 [1914].

²⁾ s. H. Rivier, loc cit.

erhitzten oder zwei Monate bei Zimmertemperatur aufbewahrten molekularen Gemenge von Allylsenföl und Phenol. Die Ausbeute ist in diesem Falle eine etwas bessere, man verwendet zur Abscheidung des Salzes aus 200 g Reaktionsgemisch am besten etwa 15 g Silbernitrat in alkoholisch-wäßriger, ammoniakalischer Lösung. Das Silbersalz bildet gelbgrüne Rhomben, die sich ebenfalls aus Chloroform-Alkohol umkrystallisieren lassen und in ihrer Löslichkeit der zuerst beschriebenen Silberverbindung ähneln. Es zeigt keine thermochromen Eigenschaften und zersetzt sich oberhalb 140° allmählich unter Dunkel-färbung.

0.3460 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1992 g Sbst.: 0.1579 g BaSO₄, 0.0949 g Ag Cl.

C₁₀H₁₀ONS Ag. Ber. N 4.67, S 10.69, Ag 35.96.

Gef. » 4.70, » 10.89, » 35.85.

Allyl-thiocarbamidsäure-phenylester, C₃H₅.NH.CS(O C₆H₅).

Dieses Thiourethan wurde durch Zersetzung des vorstehend beschriebenen Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoffs in Chloroformlösung gewonnen. Es krystallisiert in Blättchen oder Nadeln je nach dem Lösungsmittel. Die Krystalle schmelzen bei 51° (unkorr.) und besitzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die des Phenylhomologen. Die Verbindung ist weniger zersetzlich als dieses und kann mit Wasser gekocht werden, wobei nur eine geringe Zersetzung stattfindet. Beim Destillieren im Vakuum zerfällt sie zum größten Teil unter Senfölbildung.

0.1958 g Sbst.: 0.4460 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 0.2336 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁ONS. Ber. C 62.18, H 5.70, S 16.62.

Gef. » 62.27, » 5.96, » 16.56.

Allylimino-thiolkohensäure-O-phenyl-S-äthylester,
C₃H₅.N:C(S C₂H₅)(O C₆H₅).

Dieser Ester wurde erhalten durch 1 1/2-stündiges Kochen des Silbersalzes des Allyl-thiocarbamidsäure-phenylesters mit Jodäthyl im Überschuß unter Zusatz von etwas Alkohol. Hierauf wurde das Jodäthyl im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol digeriert und die alkoholische Lösung vom Jodsilber abfiltriert. Nach Abdampfen des Alkohols unter vermindertem Druck hinterblieb eine stark nach Allylsenföl riechende, flüssige Reaktionsmasse. Sie wurde unter 20 mm Druck durch Destillation gereinigt, wobei der Ester zwischen 150° und 160° überdestillierte. Er stellt eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar, die sich mit allen organischen Solvenzien leicht mischt, nicht aber mit Wasser.

0.1731 g Sbst.: 0.1777 g BaSO₄.

C₁₇H₁₅ONS. Ber. S 14.51. Gef. S 14.09.

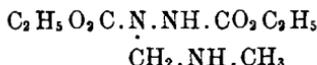
Beim Versuch, das gleiche Silbersalz mit Acetobromglucose umzusetzen, wurde stets nur eine stark dunkel gefärbte, sirupöse Masse erhalten, die stark nach Allylsenföhl roch und aus der trotz aller Bemühungen kein kristallisiertes Tetraacetylglykosid erhalten werden konnte.

286. Otto Diels und Ernst Fischer: Über *N*-Demethylkodein.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

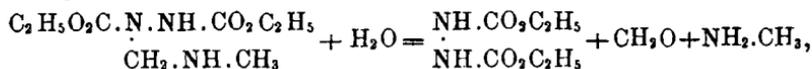
(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Nach Beobachtungen von O. Diels und P. Fritzsche¹⁾, sowie O. Diels und M. Paquin²⁾ vereinigen sich die intensiv gefärbten Azodicarbonsäureester mit Aminen aller Art zu charakteristischen, meist kristallinischen, farblosen Additionsprodukten. So tritt z. B. der Azodicarbonsäure-diäthylester mit Dimethylamin zu einer schön kristallisierenden Verbindung zusammen, der auf Grund ihrer Eigenschaften die Strukturformel:



zuerteilt wurde.

Sie erleidet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren eine Spaltung in Hydrozoester, Formaldehyd und Monomethylamin:



und in ganz analoger Weise lassen sich auch die anderen Azoester-Additionsprodukte spalten.

Hierdurch ist ein neuer Weg zur Entalkylierung von Aminen und damit zu einem milden Abbau von am Stickstoff alkylierten Alkaloiden vorgezeichnet, der, wie es scheint, allgemein gangbar ist.

So haben wir bis jetzt feststellen können, daß beim Methylpiperidin, Atropin, Morphin und Kodein die erwähnten Reaktionen stattfinden, und berichten zunächst ganz kurz über die beim Kodein erhaltenen Resultate.

¹⁾ B. 44, 3021 [1911].

²⁾ B. 46, 2008 [1913].