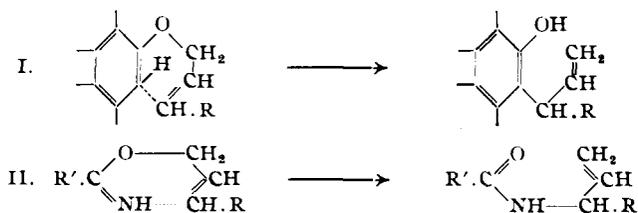


135. Otto Mumm und Helmut Richter: Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung (IV. Mitteil.*): Allylrhodanid \rightarrow Allylsenföl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Juli 1940.)

Unsere früheren Arbeiten über die Theorie der Allyl-Umlagerung hatten zu dem Ergebnis geführt, daß der Allylrest nach der Umlagerung immer dann mit einem anderen Kohlenstoffatom gebunden ist, wie vorher, wenn unter der Beteiligung von Partialvalenzen die intermediäre Bildung eines Sechsringgebildes möglich ist. Das trifft, wie gezeigt wurde, für die Umlagerung sowohl von Phenyl-allyl-äthern in *o*-Allyl-phenole (I) als auch von Imido-allyl-äthern in die isomeren Säure-allyl-amide (II) zu.



Nach diesen Erfahrungen war ein entsprechender Reaktionsverlauf, also mit einem „Umklappen“ des Allylrestes, auch für die Umlagerung von Allylrhodaniden in die entsprechenden Allylsenföle (III) zu erwarten:



Damit stand jedoch ein Befund von E. Bergmann¹⁾, nach dem bei der Umwandlung von Phenyl-allyl-rhodanid (= Cinnamyl-thiocyanat) in Phenyl-allyl-senföl (= Cinnamyl-*iso*-thiocyanat) beide Male das gleiche Kohlenstoffatom des ungesättigten Restes die Bindung vermittelt, im Widerspruch.

Allgemein gültige Schlüsse auf das Verhalten von Allylrhodaniden bei der Umlagerung können aus diesem Versuchsergebnis aber nicht gezogen werden, weil mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß der Benzolkern durch seine große Raumbeanspruchung die Umlagerung in ihrem normalen Verlauf stört.

Darauf ist bereits 10 Jahre vor Bergmann von O. Billeter²⁾ hingewiesen worden, als er dieselbe Reaktion wie jener studieren wollte, ohne daß ihm allerdings damals die Umlagerung in das isomere Senföl gelang. Er sagt: „Ce résultat négatif n'infirmé évidemment pas l'hypothèse du mécanisme de la transposition. Il est plutôt propre à la confirmer indirectement. En effet, si la transposition s'opérait uniquement par un échange des atomes du groupe CNS, de telle façon que l'atome d'azote se lierait au même atome de carbone qui avait porté le soufre, la non-transposition du thiocyanate de cinnamyle reste inexplicable. On comprend par contre aisément la possibilité que le noyau de benzène que porte l'atome de carbone auquel, dans notre hypothèse, l'atome d'azote devrait se lier au cours de la transposition, oppose à cette liaison un empêchement stérique.“

*) III. Mitteil.: O. Mumm u. J. Diederichsen, B. **72**, 1523 [1939].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, II, 1361.

²⁾ Helv. chim. Acta **8**, 337 [1925].

Wir haben deshalb an einem, wie uns scheint, günstiger ausgewählten Versuchsobjekt, nämlich dem Crotylrhodanid (= $[\gamma\text{-Methyl-allyl}]\text{-rhodanid}$; R in Gleichung III = CH_3) die Frage nach dem Verlauf der Umlagerung eines Allyl-rhodanides in das isomere Senföl einer erneuten Prüfung unterzogen.

Zur Darstellung dieses Stoffes aus Crotylbromid und Ammoniumrhodanid hielten wir uns im allgemeinen an die Angaben von J. v. Braun³⁾, waren jedoch besonders bedacht auf Einhaltung solcher Bedingungen, die eine Umlagerung in das entsprechende Senföl nach Möglichkeit ausschlossen.

Ein Versuch, das Rhodanid durch Destillation im Wasserstrahlpumpen-Vakuum zu reinigen, führte nicht zum Ziel. Das dabei beobachtete langsame Absinken des Siedepunktes zeigte nämlich den allmählichen Übergang in das niedriger siedende Senföl an⁴⁾.

Es gelang dagegen die Destillation im Hochvakuum. Dabei kondensierte sich das Crotylrhodanid in der mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Vorlage als farblose, stark lichtbrechende und sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Die physikalischen Konstanten⁵⁾ einer zweimal destillierten Mittelfraktion waren: d_4^{20} 0.9884; n_{He_r} 1.49760; n_{He_g} 1.50249; $n_{\text{He}_{gr}}$ 1.51089; n_{He_v} 1.51942.

G. Taubmann⁶⁾ beschreibt das Crotylrhodanid als rotes Öl. Die rote Farbe, die z. B. auch bei der Darstellung des Stoffes die alkoholische Lösung annimmt, rührt nach unseren Erfahrungen aber nur von einer Verunreinigung (wahrscheinlich Eisen) her. Dasselbe gilt für die Verärfung des Crotylrhodanides und des isomeren Senföles sowie auch der im folgenden noch zu beschreibenden Äthyl-allyl-rhodanide und -senföle beim Aufbewahren in Glasgefäßen. Behandelt man nämlich letztere vorher längere Zeit mit starken Säuren, so bleiben diese Stoffe in ihnen farblos.

Bei 0° im Dunkeln ist das Crotylrhodanid einige Tage haltbar. Bei Zimmertemperatur lagert es sich jedoch im Verlaufe weniger Tage bereits zum größten Teil um, wie der sich bald bemerkbar machende stechende Senfölguruch erkennen läßt.

Um eine Umlagerung des Crotylrhodanids möglichst hintanzuhalten, bewahrten wir es während der Dauer der Messungen und sonstigen Versuche gut verschlossen in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aceton im Dunkeln auf.

Für die geplanten Versuche war es sehr wesentlich, zu zeigen, daß das Rhodanid genau dieselbe Kohlenstoffkette enthält, wie das als Ausgangsmaterial verwendete Bromid; daß also dasselbe Kohlenstoffatom, das vorher am Bromatom saß, auch die Bindung zum Rhodanrest vermittelt.

Diesen Konstitutionsbeweis erbrachten wir durch Überführung des Crotylrhodanids in das Ozonid und Spaltung desselben mit Wasser.

Liegt das Rhodanid der Erwartung entsprechend mit gestreckter Kette des Kohlenwasserstoffrestes vor, so muß bei der Spaltung seines Ozonides (IV) Acetaldehyd entstehen; handelt es sich dagegen um eine verzweigte Kette,

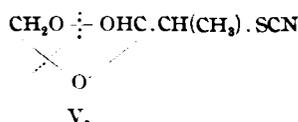
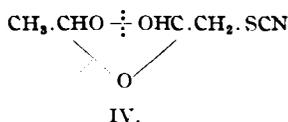
³⁾ B. 56, 545 [1923].

⁴⁾ Betreffs eines ähnlichen Verhaltens des Allyl-rhodanids vergl. Gerlich, A. 178, 89 [1875].

⁵⁾ Die Brechung wurde mit einem Pulfrich-Refraktometer (Neukonstruktion) bei 20° gemessen.

⁶⁾ C. 1930 II, 1398.

so kann aus dem Ozonid (V) wohl Formaldehyd, bestimmt aber kein Acetaldehyd abgespalten werden.



Tatsächlich bildete sich Acetaldehyd, den wir nach mehreren der bekannten, im Versuchsteil angegebenen Methoden nachwiesen und bei einem zweiten Versuch zu seiner quantitativen Erfassung mit alkalischer Permanganatlösung bei Zimmertemperatur gleich zur Säure weiter oxydierten. Die Titration ergab 77% der erwarteten Menge Essigsäure. Da die Ozonisation und die Aufarbeitung bis zur Titration sicher nicht quantitativ und verlustfrei verliefen, konnte mit einer größeren Ausbeute an Essigsäure kaum gerechnet werden.

Die Säure wurde nach der Titration analytisch als Essigsäure identifiziert. Den Schmelzpunkt des dabei isolierten Natriumacetats fanden wir nach dem Trocknen bei 100° im Kupferblock zu 323°, korr. 330°. Ein Vergleichsprodukt schmolz ebenso. R. Kuhn⁷⁾ gibt den Schmelzpunkt 347—348.5° (korr. Berl-Block) an. In der übrigen Literatur findet man 319—324°.

Das Crotylrhodanid läßt sich durch Destillation unter Atmosphärendruck quantitativ in das Crotylsenfö überführen. Bei etwa 140° des Außenbades trat als sichtbares Zeichen einer Umwandlung Rotbraun-Färbung ein; das von v. Braun beschriebene Aufschäumen haben wir dagegen nicht beobachtet. Bei 158—159° ging dann das Crotylsenfö, durch eine Spur Zersetzungsprodukte noch schwach gelblich gefärbt, über. Eine zweite Destillation zeigte, da der Siedepunkt derselbe geblieben war, daß die Umlagerung damit beendet war. Durch eine anschließende Vakuumdestillation erhielt man das Produkt völlig rein. Unter 11.5 mm ging es aus einem Bade von 60° bei 50° als stechend riechende, farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit über. Die physikalischen Konstanten einer Mittelfraktion, gemessen wie bei dem Crotylrhodanid, waren: d_4^{20} 0.9720; n_{He_r} 1.50538; n_{He_g} 1.51083; $n_{\text{He}_{gr}}$ 1.52012; n_{He_r} 1.52971.

Bei dem Versuch, das Crotylsenfö im Hochvakuum zu destillieren, ging es, im Gegensatz zum Rhodanid, bei gleichem Druck und gleicher Kühlung seines niedrigeren Siedepunktes wegen gasförmig durch die Vorlage.

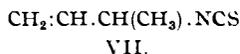
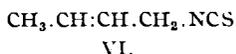
Gelegentlich ihrer Arbeiten über natürliche, aus indischen Senfsamen gewonnene Crotylsenföle war von Schimmel u. Co.⁸⁾ auch ein künstliches Crotylsenfö beschrieben worden, das auf Grund seiner Synthese (ausgehend von Crotonaldehyd, Überführung in das Oxim, Reduktion mit Natriumamalgam zum Amin und Umsetzung des letzteren mit CS₂ und HgCl₂ nach v. Hofmann zum Senfö) offenbar nur in der Form der gestreckten Kette (VI) vorliegen konnte. Der Siedepunkt dieses Senföles ist zu 174—176° angegeben und der zugehörige Thioharnstoff als Blättchen vom Schmp. 65—66° beschrieben.

⁷⁾ Helv. chim. Acta **12**, 70 [1929].

⁸⁾ Schimmels Ber., Okt. **1910**, 116.

Dem stand entgegen, daß Charon⁹⁾ für sein aus Crotylbromid und Ammoniumrhodanid dargestelltes Crotylsenfö, das identisch ist mit dem von uns über das Rhodanid als Zwischenstufe gewonnenen, den Siedepunkt zu 83—85°/50 mm (wir fanden 158—159°/760 mm) und den Schmelzpunkt des Thioharnstoffs zu 105° (wir fanden 107—108°) angegeben hatte. Dementsprechend heißt es im Beilstein¹⁰⁾, daß über die Beziehungen dieser beiden Crotylsenföle zu einander nichts bekannt sei.

Wie wir jetzt zeigen konnten, liegt in dem von uns dargestellten „Crotylsenfö“, das auch schon Charon in Händen hatte, im Gegensatz zu dem von Schimmel u. Co. synthetisierten (VI) eine verzweigte Kohlenstoffkette (VII) vor. Es handelt sich also um das [α -Methyl-allyl]-senfö.



Bei der Umlagerung des Crotylrhodanids hat demnach gemäß Gleichung III ein „Umklappen“ stattgefunden.

Zur Aufklärung der Struktur unseres „Crotylsenföles“, wie wir den Stoff zunächst noch benennen wollen, führten wir es nach Charon mit wäßrigem Ammoniak in den Thioharnstoff über, der tafelfö- oder lanzettförmige Blättchen vom Schmp. 107—108° bildete (Charon gab den Schmp. 105° an). Unter einem Wasserstoffdruck von 15 Atm. wurde derselbe alsdann in wäßriger Lösung mit BaSO₄-Pd-Katalysator zu dem entsprechenden, in farblosen Spießeln vom Schmp. 131—133° krystallisierenden Butylthioharnstoff hydriert. (Der entsprechende Crotyl-phenyl-thioharnstoff nahm bei der Hydrierung unter den gleichen Bedingungen in wäßrig-alkoholischer Lösung keine Spur Wasserstoff auf.)

Wenn unsere Annahme eines Umklappens des Crotylrestes bei der Umlagerung richtig war, mußte nach der Hydrierung der *sek.*-Butyl-thioharnstoff, CH₃ · CH₂ · CH(CH₃) · NH · CS · NH₂, vorliegen.

Der Schmelzpunkt ist in der Tat identisch mit demjenigen eines von v. Hofmann¹¹⁾ beschriebenen, aus *d,l.*-Butylsenfö und Ammoniak gewonnenen Thioharnstoffs, den er zu 133° fand, während Dixon¹²⁾ dafür den Schmp. 127.5—128.5° angab.

Bei der Herstellung des Vergleichsproduktes gingen wir von dem *sek.*-Butylbromid aus, führten es nach Gabriel über das Butyl-phthalimid (Schmp. 24.5—25.5°) in das *sek.*-Butylamin (identifiziert durch sein Pt-Salz) über und wandelten dieses mit Schwefelkohlenstoff zunächst in das Dithiocarbamat, C₄H₉ · NH · CS · S · NH₂ · C₄H₉, vom Schmp. 108—109° um. Dessen Umsetzung mit der berechneten Menge HgCl₂ lieferte das *sek.*-Butylsenfö, CH₃ · CH₂ · CH(CH₃) · NCS, vom Sdp. 159.5°, aus dem dann schließlich mit alkoholischem Ammoniak der in farblosen Spießeln krystallisierende *sek.*-Butyl-thioharnstoff vom Schmp. 133° erhalten wurde. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Hydrierung unseres Crotylthioharnstoffs gewonnenen Produkt gab keine Erniedrigung. Beide Stoffe waren also identisch.

⁹⁾ Ann. Chim. [7] 17, 262 [1899].

¹⁰⁾ Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl. Erg.-Bd. 4, 395 [1929].

¹¹⁾ B. 7, 513 [1874].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 67, 559 [1895].

Als zweiten Beweis für die Richtigkeit der Auffassung unseres durch Umlagerung des Crotylrhodanids entstandenen „Crotylsenföles“ als $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ -senfö (VII) führten wir es nach einem Verfahren von F. Moine¹³⁾ durch Erhitzen mit Phthalsäure in das zugehörige Phthalimid (Schmp. 87—88°) über, das dadurch, daß sein Hydrierungsprodukt sich als identisch erwies mit dem oben beschriebenen aus *sek.*-Butylbromid und Phthalimidkalium hergestellten *sek.*-Butyl-phthalimid vom Schmp. 24.5—25.5°, als $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ -phthalimid erkannt wurde.

Ein indirekter Strukturbeweis liegt auch darin, daß Neumann¹⁴⁾ den Schmelzpunkt des *iso*-Butyl-phthalimids zu 93° und Reese¹⁵⁾ denjenigen des *n*-Butyl-phthalimids zu 65° angeben und es sich bei unserem, bei 24.5—25.5° schmelzenden Butylphthalimid demnach nur um die einzige noch mögliche dritte Form, das *sek.*-Butyl-phthalimid handeln kann.

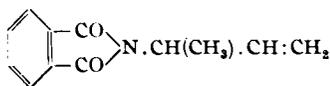
Zur weiteren Kontrolle wurde unser Butylphthalimid schließlich noch in die zugehörige Phthalamidsäure, deren Schmelzpunkt bei 132—133° liegt, umgewandelt. Sie erwies sich mit der aus dem Vergleichsprodukt hergestellten Amidsäure durch den Mischschmelzpunkt ebenfalls als identisch.

Die für unser „Crotylsenfö“ abgeleitete Formel eines $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ -senföles (VII) ist also einwandfrei bewiesen.

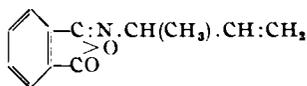
Bei der Umwandlung des „Crotylsenföles“ mittels Phthalsäure in das $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ -phthalimid vom Schmp. 87—88° erhielten wir als Nebenprodukt noch eine damit isomere Verbindung vom Schmp. 52—53°. Die Isomerie blieb auch bestehen bei der Hydrierung der beiden Stoffe zu den entsprechenden Butyl-phthalimiden sowie bei deren Überführung in die zugehörigen Amidsäuren. Während das als *sek.*-Butyl-phthalimid erkannte Hydrierungsprodukt des höher schmelzenden Phthalimid-Derivates bei 24.5—25.5° schmolz, erstarrte das aus dem niedriger schmelzenden Isomeren erhaltene erst bei etwa 20° kristallin, um schon bei 0° wieder ölig zu werden. Die Schmelzpunkte der Phthalamidsäuren lagen bei 132—133° für die oben besprochene *sek.*-Butyl-phthalamidsäure und bei 101° für ihr Isomeres.

Durch die Tatsache, daß der aus dem Nebenprodukt durch Hydrierung erhaltene Stoff seinem Schmelzpunkt nach mit keinem der jetzt sämtlich bekannten Butyl-phthalimide identisch ist, wurde der zunächst auftauchende Verdacht, unserem „Crotylsenfö“ könnte noch etwas eines Crotylsenföles mit unverzweigter Kohlenstoffkette beigemischt sein, widerlegt.

Dann bleibt aber als Deutung für die Isomerie nur die Annahme, daß die Isomeren in demselben Verhältnis zu einander stehen, wie das symmetrische und das unsymmetrische Methyl- bzw. Benzyl-phthalimid von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp¹⁶⁾. Entsprechend deren Erfahrungen haben wir in Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen das jeweils höher schmelzende Isomere als symmetrisches (VIII), das niedriger schmelzende als unsymmetrisches $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ - bzw. *sek.*-Butyl-phthalimid (IX) zu formulieren:



VIII.

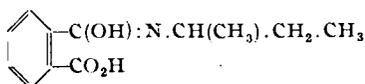


IX.

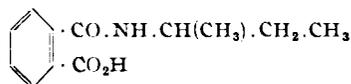
¹³⁾ Jber. Fortschr. Chem. 1886, 558. ¹⁴⁾ B. 23, 999 [1890]. ¹⁵⁾ A. 242, 16 [1887].

¹⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 13, 93 [1894].

Für die aus dem unsymmetrischen Butyl-phthalimid entstandene Säure möchten wir die Formel X in Erwägung ziehen, die auch die zur Rückbildung des zugehörigen Phthalimid-Derivates führende, auffallend leichte Wasserabspaltung erklärt, während der aus dem symmetrischen Butyl-phthalimid entstandenen Säure die übliche Formel XI zukommt.



X.



XI.

Aus den oben bereits mitgeteilten Werten für Dichte und Brechung ergeben sich für die Molekular-Refraktion und -Dispersion des Crotylrhodanids und des [α -Methyl-allyl]-senföles die in der folgenden Tafel zusammengestellten Werte.

Tafel 1.

Formel	Mol.-Gew.	M_D	$M_{He}^{*})_{\text{gelb}}$	$M_{He_v} - M_{He_r}$
		ber.	gef.	
$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot SCN$	113.12	32.70	33.80	1.24
$CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) \cdot NCS$	113.12	34.85	34.85	1.39

*) Der geringe Unterschied zwischen der D-Linie und der gelben He-Linie kann hierbei vernachlässigt werden.

Zur Berechnung des theoretischen Wertes für das [α -Methyl-allyl]-senföl legten wir den in den Tafeln von Landolt-Börnstein¹⁷⁾ für die Molekular-Refraktion des Allylsenföles angegebenen Wert zugrunde:

$$\begin{aligned} CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NCS &= 30.07 \\ + CH_2 &= 4.781 \\ \hline M_D &= 34.851. \end{aligned}$$

Den denselben Tafeln¹⁸⁾ für das Allylrhodanid entnommenen Wert konnten wir für die Berechnung der Molekular-Refraktion des Crotylrhodanids jedoch nicht verwenden, da er mit dem Werte für das Allylsenföl übereinstimmt und die dort angegebene Dichte des Allylrhodanids von dem durch Gerlich¹⁹⁾ dafür ermittelten Werte abweicht. Wir vermuten daher, daß statt des Allylrhodanids, welches offenbar unbeständiger als das Crotylrhodanid ist, bei der Ausmessung in Wirklichkeit bereits das Allylsenföl vorgelegen hat.

Bei der Berechnung der Molekular-Refraktion des Crotylrhodanids gingen wir deshalb von dem von Price und Twiss²⁰⁾ für die Molekular-Refraktion des Äthylrhodanids gefundenen Werte aus und addierten die noch fehlenden Atom-Refraktionen:

$$\begin{aligned} CH_3 \cdot CH_2 \cdot SCN &= 23.93 \\ + 2CH &= 7.036 \\ + \overline{\overline{C}} &= 1.733 \\ \hline M_D &= 32.699. \end{aligned}$$

¹⁷⁾ Haupt-Bd. **2**, 975 [1923].

¹⁸⁾ Erg.-Bd. **3b**, 1685 [1935].

¹⁹⁾ A. **178**, 90 [1875] (Landolt-Börnstein Erg.-Bd. **1**, 197 [1927]).

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 1262 [1912].

Wie ersichtlich, stimmen für das Senföl der gefundene und der berechnete Wert gut überein. Der für das Crotylrhodanid gefundene Wert liegt dagegen annähernd in der Mitte zwischen dem berechneten und dem für das Senföl gefundenen und berechneten Werte.

Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür sehen wir darin, daß in dem Crotylrhodanid ein Zwischenzustand zwischen Rhodanid und Senföl vorliegt, ähnlich wie ihn Mumm und Möller²¹⁾ auch bei anderen Allyl-Umlagerungen annehmen.

Die aus unserem Befund abzuleitende Regel, daß nach der Umlagerung eines Allylrhodanids in das isomere Senföl der Allylrest durch ein anderes Kohlenstoffatom gebunden ist, wie vorher, ließe sich noch wesentlich stützen, wenn gezeigt werden könnte, daß ebenso wie die Umlagerung des [γ -Methylallyl]- (= Crotyl)-rhodanids auch diejenige des [α -Methylallyl]-rhodanids mit einem Umklappen des Allylrestes verläuft.

Dahingehende Versuche mußten wegen des Kriegsausbruchs, ohne daß sie planmäßig zu Ende geführt werden konnten, vorzeitig abgebrochen werden, aber die bisher vorliegenden Ergebnisse enthalten auch so schon eine Stütze für die Gültigkeit der Regel und sollen hier deshalb mitgeteilt werden.

Es hätte am nächsten gelegen, die oben beschriebenen Versuche einfach mit dem Crotylbromid mit verzweigter Kette, also dem [α -Methylallyl]-bromid zu wiederholen. Nach den Forschungsergebnissen von S. Winstein und W. G. Young²²⁾ ist dieser Stoff unter normalen Bedingungen aber nicht beständig, wandelt sich vielmehr schnell zu 87% in das Crotylbromid um.

Wir wandten uns daher dem nächst höheren Homologen zu, und zwar verwendeten wir hier das γ -Äthylallylchlorid und das α -Äthylallylchlorid, von denen aus den Arbeiten von Meisenheimer und Link²³⁾ bekannt ist, daß sie bei Zimmertemperatur voneinander getrennt zu bestehen vermögen. Ein Nachteil hierbei ist allerdings, daß die Chloride infolge ihrer, verglichen mit den Bromiden, geringeren Reaktionsfreudigkeit eine längere Dauer für die Umsetzung mit Ammoniumrhodanid benötigen.

Es kam zuerst das dem Chlorid mit verzweigter Kohlenstoffkette an Reaktionsfreudigkeit erheblich überlegene Chlorid mit der geraden Kette vom Sdp. 109—110° zur Umsetzung mit Ammoniumrhodanid, wobei das Fortschreiten der Reaktion an der abgeschiedenen Menge Ammoniumchlorid verfolgt wurde. Nach 72-stdg. Stehenlassen bei 0° waren 83% umgesetzt, und mit Rücksicht auf eine u. U. schon einsetzende Umlagerung des Rhodanids wurde der Versuch in diesem Stadium unterbrochen. Bei der Destillation im Hochvakuum erschien das [γ -Äthylallyl]-rhodanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$, als unangenehm riechende, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit in der Vorlage. Die physikalischen Konstanten einer Mittelfraktion waren: d_4^{20} 0.9608; n_{He} 1.49459; n_{He_g} 1.49941; $n_{\text{He}_{gr}}$ 1.50752; n_{He_v} 1.51578.

Bei Zimmertemperatur trat in wenigen Tagen Umlagerung und Schwefelabscheidung ein. Die Verbindung wurde daher wie das Crotylrhodanid zur Verhinderung dieser Veränderungen während der Dauer der Versuche in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aceton aufbewahrt.

²¹⁾ B. 70, 2217 [1937].

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, I, 104 [1936].

²³⁾ A. 479, 254 [1930].

Um zu entscheiden, ob in dem Rhodanid die gestreckte Kohlenstoffkette tatsächlich noch vorlag, führten wir es in das Ozonid über und zersetzten dieses mit Wasser. Wenn die Annahme zutrif, mußte entsprechend dem für das Crotylrhodanid Gesagten als Aldehyd der Propionaldehyd entstehen. Enthielte das Rhodanid dagegen eine verzweigte Kohlenstoffkette, so könnte Propionaldehyd bei der Ozonid-Spaltung nicht erhalten werden.

Den entstandenen Propionaldehyd konnten wir nach v. Bittó²⁴⁾ nachweisen und nach Harries²⁵⁾ als *p*-Nitrophenylhydrazon sicher identifizieren. Zu seiner quantitativen Erfassung oxydierten wir bei einem zweiten Versuch mit alkalischer Permanganatlösung bei Zimmertemperatur gleich weiter zur Säure. Die Titration mit 0.1-*n*. NaOH ergab zwar 98% der erwarteten Menge an Säure, in Übereinstimmung mit der bekannten Abneigung des Natriumpropionats, zu krystallisieren, gelang es uns jedoch nicht, den durch organische Verunreinigungen noch braun gefärbten Rückstand der eingedampften titrierten Lösung durch Umkrystallisieren zu reinigen. Da aber das vermutliche Natriumpropionat betreffs Krystallisierfähigkeit sich ebenso verhielt wie ein Vergleichsprodukt, begnügten wir uns mit der Tatsache, daß nach dem Ansäuern der Geruch nach Propionsäure deutlich zu erkennen war, was wir um so eher durften, als der Propionaldehyd als solcher ja sicher identifiziert war.

Das [γ -Äthyl-allyl]-rhodanid wurde durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in das Senföl umgelagert. Bei etwa 160° des Außenbades begann das Rhodanid sich als Zeichen dafür, daß eine Umwandlung stattfand, dunkel zu färben. Bei 176—178° ging dann ein zunächst noch schwach grün-gelb gefärbtes Öl über, das sehr unangenehm, aber nicht ganz so stechend wie Crotyl-senföl roch. Die Wiederholung der Destillation ergab denselben Siedepunkt; die Umlagerung war also beendet. Da ein großer Vorlauf abgetrennt wurde, belief sich die Ausbeute nur auf 60%. Unter 19 mm destillierte das Senföl bei 71° als völlig farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Konstanten einer Mittelfraktion waren: d_4^{20} 0.9570; $n_{D_{16}}$ 1.50336; $n_{He_{\gamma}}$ 1.50862; $n_{He_{\epsilon}}$ 1.51746; $n_{He_{\nu}}$ 1.52653.

Sofern die Umlagerung, was in Analogie zum Crotylrhodanid von vornherein sehr wahrscheinlich ist, mit einem Umklappen verläuft, ist der Stoff als [α -Äthyl-allyl]-senföl, $CH_2 : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot NCS$, anzusprechen.

Aus den oben angegebenen Werten für Dichte und Brechung ergeben sich für die Molekular-Refraktion und -Dispersion des Rhodanids und des Senföles die in folgender Tafel zusammengestellten Werte.

Tafel 2.

Formel	Mol.-Gew.	M_D	$M_{He_{\gamma}}^{*)}$	$M_{He_{\nu}} - M_{He_{\epsilon}}$
		ber.	gef.	
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot SCN$	127.14	37.48	38.88	1.39
$CH_2 : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot NCS$	127.14	39.63	39.64	1.517

*) Der geringe Unterschied zwischen der D-Linie und der gelben He-Linie kann hierbei vernachlässigt werden.

²⁴⁾ A. 267, 376 [1892].

²⁵⁾ „Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organ. Verbindungen“ [Berlin 1916], S. 183.

Der Berechnung der theoretischen Werte wurden dieselben Daten, die für das Crotylrhodanid und das Crotylsenföl verwendet wurden, zugrunde gelegt.

Rhodanid:	Senföl:
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN} = 23.93$	$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS} = 30.07$
$+ 2\text{CH} = 7.036$	$+ 2\text{CH}_2 = 9.562$
$+ \text{CH}_2 = 4.781$	$\text{M}_D = 39.632.$
$+ \text{---} = 1.733$	
$\text{M}_D = 37.480.$	

Wie beim Crotylsenföl stimmen also auch beim Äthyl-allyl-senföl der gefundene und der berechnete Wert gut überein. Der für das Äthyl-allyl-rhodanid gefundene Wert der Molekular-Refraktion liegt, wie beim Crotylrhodanid, wieder ziemlich angenähert in der Mitte zwischen dem berechneten und dem für das Senföl berechneten und gefundenen. Wir möchten auch hier diese Tatsache so deuten, daß das $[\gamma\text{-Äthyl-allyl}]$ -rhodanid in einem Zwischenzustand vorliegt.

Aus dem Äthyl-allyl-senföl wurde mit alkoholischem Ammoniak der Thioharnstoff erhalten, der, wenn unsere Formulierung des Senföles zutrifft, als $[\alpha\text{-Äthyl-allyl}]$ -thioharnstoff, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, anzusprechen ist. Er krystallisierte aus Wasser in farblosen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 92° .

Die Hydrierung dieses Thioharnstoffs in wäßriger Lösung mit BaSO_4 -Pd-Katalysator verlief unter gewöhnlichem Druck sehr langsam, ließ sich aber unter 15 Atm. Wasserstoffdruck zu Ende bringen. Weil dabei schon Spuren Senföl offenbar als Katalysatorgift wirkten, wurde, um dessen Entstehung zu verhindern, die Substanz kalt gelöst, und die Lösung, um doch noch vorhandene Senfölsuren zu beseitigen, über Nacht mit etwas Tierkohle geschüttelt.

Das Reaktionsprodukt bildete Nadelrosetten vom Schmp. $78\text{--}79^\circ$. Unter der obigen Voraussetzung lag in ihm der $[\text{Diäthyl-methyl}]$ -thioharnstoff, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, vor.

Es war beabsichtigt gewesen, den $[\text{Diäthyl-methyl}]$ -thioharnstoff als Vergleichssubstanz zu synthetisieren. Durch den Ausbruch des Krieges wurde dieser Plan jedoch vereitelt, und ebenfalls mußten die Untersuchung des aus dem α -Äthyl-allyl-chlorid erhältlichen Rhodanids mit verzweigter Kette sowie die Erbringung des genauen Konstitutionsbeweises für das durch Umlagerung daraus hervorgehende Senföl, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$, das seine gerade Kette entsprechend unserer Regel infolge Umklappens des Allylrestes enthalten mußte, vorläufig zurückgestellt werden.

Um die Arbeit trotzdem beschleunigt zu einem Abschluß zu bringen, haben wir wenigstens noch das dem Rhodanid mit verzweigter Kohlenstoffkette zugehörige Senföl hergestellt, weil schon ein bloßer Vergleich der Eigenschaften beider Senföle mit ziemlicher Sicherheit über die Richtigkeit unserer Formulierung zu entscheiden gestattet.

Sind nämlich beide Senföle identisch, so bedeutet dies, daß die Umlagerung im einen Falle mit, im anderen Falle ohne Umklappen vor sich geht. Sind sie dagegen nicht identisch, so beweist dies, daß beide Umlagerungen sich in gleicher Weise, d. h. entweder beide mit oder beide ohne Umklappen abspielen. Dem Senföl mit gerader Kohlenstoffkette mußte dann, ebenso

wie es übrigens auch für die beiden Crotylsenföle zutrifft, ohne Zweifel ein höherer Siedepunkt zukommen, als demjenigen mit verzweigter Kette.

Tatsächlich sind die beiden Senföle verschieden, und zwar siedet das neue Senföl bei 186—188°. Der Siedepunkt liegt also volle 10° über demjenigen des aus dem Chlorid mit verzweigter Kohlenstoffkette erhaltenen Senföles, für das wir den Sdp. 176—178° gefunden hatten.

In Übereinstimmung mit unserer Formulierung ist demgemäß das neue Senföl als dasjenige mit gestreckter und das aus dem [γ -Äthyl-allyl]-rhodanid erhaltene als dasjenige mit verzweigter Kohlenstoffkette anzusprechen. In beiden Fällen ist also der Äthyl-allyl-Rest nach der Umlagerung des Rhodanids in das Senföl entsprechend unserer Regel mit einem anderen Kohlenstoffatom gebunden wie vorher.

Zur Darstellung des neuen Senföles wurde das α -Äthyl-allyl-chlorid vom Sdp. 92—93° zunächst in der gleichen Weise, wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit Ammoniumrhodanid umgesetzt. Dabei erwies sich dieses Chlorid jedoch als noch viel reaktionsträger als sein Isomeres mit gestreckter Kohlenstoffkette. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei 0° und weiterem 5-tägigen bei Zimmertemperatur hatte es sich erst zu 72% umgesetzt. Ohne das Rhodanid erst in reinem Zustand zu isolieren, wurde es gleich, und zwar wieder wie oben, auf das Senföl, das eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 186—188° vorstellte, weiter verarbeitet.

Beschreibung der Versuche.

1) Crotylrhodanid.

a) Darstellung: Als Ausgangsmaterial diente käuflicher Crotonaldehyd. Dieser wurde nach Young, Hartung und Crossley²⁶⁾ mit Aluminiumisopropylat, dargestellt nach H. Lund²⁷⁾, zu Crotylalkohol reduziert. Nach mehrfacher Destillation mit Kolonne wurde der von 117° bis 122° siedende Anteil aufgefangen und weiter verarbeitet. Die Überführung des Crotylalkohols in das Crotylbromid erfolgte durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, doch wurde statt des 5- bis 6-fachen Volumens, wie Charon²⁸⁾ angab, nur das 4-fache Volumen genommen. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich das Bromid als schweres Öl ab, das nach Charon aufgearbeitet und unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Statt des von Charon zu 102—103° angegebenen Siedepunktes beobachteten wir sein gleichmäßiges Ansteigen von 102—110°, was mit den Beobachtungen von Winstein und Young²²⁾ in Übereinstimmung steht, nach denen sich ein Gleichgewicht mit 87% primärem und 13% sekundärem Bromid einstellt.

30 g Crotylbromid wurden in 2 Portionen von je 15 g in je 50 ccm Äthylalkohol gelöst und in Eis-Kochsalz-Kältemischung vorgekühlt. Dann wurde langsam im Laufe von je einer Stunde unter gutem Umschütteln in sehr kleinen Anteilen die ebenfalls gut gekühlte gesättigte Lösung von je 13 g (1½ Mol.) Ammoniumrhodanid in Äthylalkohol hinzugefügt. Bereits

²⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, I, 100 [1936].

²⁷⁾ B. **70**, 1520 [1937]; s. a. B. **71**, 725 [1938].

²⁸⁾ Ann. Chim. [7] **17**, 232 [1899].

während des Zusetzens begann sich Ammoniumbromid abzuscheiden und machte sich der höchst unangenehme Geruch des entstehenden Crotylrhodanids bemerkbar. Zur Beendigung der Reaktion wurde dann noch 3 Stdn. bei 0° im Dunkeln stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren vom Ammoniumbromid wurde die alkohol. Lösung mit der 3-fachen Menge Eiswasser versetzt, worauf das Rhodanid sich abschied. Es wurde durch wiederholtes Ausschütteln in eiskaltem Äther aufgenommen, die Ätherlösung zweimal mit Eiswasser gewaschen und bei 0° über Nacht mit $MgSO_4$ getrocknet. Beim Abdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur blieben aus beiden Ansätzen zusammen 22 g (= 88% d. Th.) Roh-Rhodanid als gelbliches Öl zurück. Dieses wurde unter 0.7 mm aus einem Wasserbad von 54° destilliert, wobei das Thermometer im Kolben 40° anzeigte. Aus der Mittelfraktion der ersten Destillation wurde eine zweite Mittelfraktion unter denselben Bedingungen herausdestilliert und diese zu den im allgemeinen Teil angeführten Dichte- und Brechungsmessungen sowie zur Analyse verwendet.

4.692 mg Sbst.: 9.125 mg CO_2 , 2.700 mg H_2O . — 5.810 mg Sbst.: 0.571 ccm N (20°, 756 mm).

C_5H_7NS . Ber. C 53.04, H 6.24, N 12.38. Gef. C 53.04, H 6.44, N 11.39.

b) Ozonspaltung: In eine Lösung von 3 g des Rhodanids in 50 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde bei -20° so lange Ozon eingeleitet, bis das Ozon sich an der Austrittsstelle durch ein Kleben des Quecksilbers im Quecksilberschluß an der Glaswand bemerkbar machte, was nach ungefähr 6 Stdn. erreicht war. Es hatte sich dabei eine zähe, fest an der Glaswand haftende Masse abgeschieden, die beim Anreiben mit etwas Äther teilweise krystallin erstarrte. Sie wurde mit Hilfe von Chloroform aus dem Ozonisationsgefäß herausgespült und das Lösungsmittel im Vakuum wieder abgedunstet. Dabei blieben 4.1 g eines grünlich-gelben, stechend riechenden Öles zurück.

Zur Aldehydspaltung wurden 2.5 g des Ozonids mit 100 ccm Wasser 3 Stdn. erhitzt und anschließend in eine mit Wasser beschickte Vorlage destilliert, wobei Schwefelabscheidung beobachtet wurde. Das Destillat wurde von der Hauptmenge des Schwefels befreit und gab als Reaktion auf Acetaldehyd mit Nitroprussidnatrium und KOH eine kirschrote Färbung²⁹⁾ und mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Piperidin eine Blaufärbung³⁰⁾, die durch Ammoniak aufgehoben wurde. Nach Leys³¹⁾ wurde eine Auflösung von 1 g HgO in einer 5-proz. Natriumsulfidlösung, die dieser Autor zur Unterscheidung des Acetaldehyds von Formaldehyd besonders empfiehlt, verwendet. Zu 10 ccm dieser Lösung wurden 2 ccm unseres Destillates und ein paar Tropfen stark verdünnter Kalilauge gegeben. Es fiel ein verunreinigter weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und in einer wäßrigen Kaliumjodid-Lösung mit viel Jod erhitzt. Es trat intensiver Jodoformgeruch auf, und nach einiger Zeit hatten sich gelbe Jodoformkrystalle abgeschieden.

Für die Reaktion mit Dimedon wurde das Destillat von der Ozonspaltung nochmals destilliert und in drei gleichen Anteilen aufgefangen.

²⁹⁾ v. Bittó, A. **267**, 376 [1892].

³⁰⁾ L. Simon, Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 1105 [1897].

³¹⁾ C. **1905** II, 855.

Aus dem ersten Anteil, der offenbar die größte Menge des Acetaldehyds enthält, wurde bei der fraktionierten Fällung mit Dimedon nach Abtrennung des zuerst Ausgefallenen eine zweite Fällung erhalten, die beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol die Dimedonverbindung des Acetaldehyds vom Schmp. 140° lieferte. Vergleichsprodukt Schmp. 141°. Mischschmp. 141°.

5.082 mg Sbst.: 13.110 mg CO₂, 3.800 mg H₂O.

C₁₈H₂₆O₄. Ber. C 70.54, H 8.55. Gef. C 70.36, H 8.36.

Zur Oxydationsspaltung wurden 1.6 g Ozonid in der hinreichenden Menge Chloroform gelöst und bis zur Entfärbung mit einer in Anteilen von 50 ccm hinzugefügten alkalischen Permanganatlösung (12.7 g KMnO₄ und 34 g Na₂CO₃ auf 1 l Wasser) bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nachdem 450 ccm der Permanganatlösung hinzugefügt waren, blieb die Farbe auch nach 6-stdg. Schütteln bestehen. Das ausgefallene Mangandioxyd wurde abfiltriert, die wäßrige Schicht vom Chloroform getrennt, mit Phosphorsäure stark angesäuert, dann mit einigen Tropfen Perhydrol entfärbt und die flüchtigen Säuren mit dem Wasserdampf zusammen aus dem mit Tropfenfänger versehenen Kolben abdestilliert.

Das Destillat wurde zur Entfernung von CO₂- und H₂S-Resten noch 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und verbrauchte dann 77.3 ccm 0.1-n. NaOH (Phenolphthalein als Indicator) statt der berechneten 100 ccm. Nach dem Eindampfen der ausfälligen Lösung wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, abermals eingedampft und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 323° (korr. 330°). Ein Vergleichsprodukt und die Mischung damit hatten denselben Schmelzpunkt. Der Rückstand wurde weiter als Natriumacetat identifiziert dadurch, daß Proben desselben eine blutrote Färbung mit FeCl₃ gaben, beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure Essigestergeruch auftrat, und die Kakodylreaktion sowie die Lanthan-Jod-Reaktion positiv verliefen.

2) Crotylsenföl.

Über Gewinnung vergl. S. 845. Sdp.₇₆₀ 158—159°, Sdp._{11.5} 50°.

4.524 mg Sbst.: 8.810 mg CO₂, 2.650 mg H₂O. — 2.164 mg Sbst.: 0.204 ccm N (22.5°, 743 mm). — 14.880 mg Sbst.: 31.530 mg BaSO₄.

C₈H₇NS. Ber. C 53.04, H 6.24, N 12.38, S 28.34.

Gef. „ 53.11, „ 6.55, „ 10.65, „ 29.10.

3) Crotylthioharnstoff.

Darstellung vergl. S. 846. Tafel- oder lanzettförmige farblose Blättchen vom Schmp. 107—108°.

5.294 mg Sbst.: 8.995 mg CO₂, 3.700 mg H₂O. — 2.054 mg Sbst.: 0.379 ccm N (24°, 766 mm).

C₅H₁₀N₂S. Ber. C 46.10, H 7.74, N 21.52. Gef. C 46.34, H 7.82, N 21.38.

0.55 g Crotylthioharnstoff wurden in 50 ccm Wasser kalt gelöst und mit BaSO₄-Pd-Katalysator, hergestellt nach Feulgen³²⁾, unter 15 Atm. Wasserstoffdruck bei Zimmertemperatur über Nacht geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen der Lösung hinterblieben farblose Krystalle, die, unter Verwendung von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert, bei etwa 127° schmolzen. Sie wurden wieder in Wasser gelöst und mit neuem Katalysator unter den gleichen Bedingungen abermals mit

³²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 177, 225 [1928].

Wasserstoff behandelt. Nach 7 Stdn. wurde nochmals neuer Katalysator zugegeben und das Schütteln über Nacht fortgesetzt. Der nach dem Aufarbeiten verbliebene, als *sek.*-Butyl-thioharnstoff identifizierte Rückstand bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle lange farblose Spieße vom Schmp. 131—133°. Ausb. 0.3 g.

4.905 mg Sbst.: 8.215 mg CO₂, 3.970 mg H₂O. — 2.100 mg Sbst.: 0.378 ccm N (21.5°, 750 mm).

C₅H₁₂N₂S. Ber. C 45.40, H 9.14, N 21.19. Gef. C 45.67, H 9.06, N 20.59.

4) *sek.*-Butyl-thioharnstoff und *sek.*-Butyl-phthalimid als Vergleichsprodukte.

a) *sek.*-Butyl-phthalimid: Es wurden 5 Bombenrohre mit je 10 g käuflichem *sek.*-Butylbromid und je 13.5 g feingepulvertem, nach W. Hale und E. Britton³³⁾ hergestellten Phthalimidkalium beschickt und 4 Stdn. auf 210° erhitzt. Beim Öffnen der Rohre entwich unter großem Druck ein mit hell leuchtender Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich durch HBr-Abspaltung aus dem Butylbromid entstandenes Butylen. Der Inhalt der Rohre wurde mit heißem Wasser herausgespült und dann kurze Zeit aufgekocht, wobei sich zeigte, daß das entstandene braune Öl mit Wasserdampf flüchtig war. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, die Lösung filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der braune Rückstand unter Atmosphärendruck über freier Flamme destilliert. Bei 280—286° ging ein gelbliches Öl über, das bei guter Kühlung und Anreiben teilweise krystallin erstarrte. Ausb. 25 g (35% d. Th.).

Die Wasserdampfdestillation des so gewonnenen *sek.*-Butyl-phthalimids lieferte ein schwach gelbliches Öl, während ein kleiner, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand hinterblieb. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit MgSO₄ getrocknet und der Äther im Vakuum abgedunstet. Der ölige Rückstand erstarrte zu fast farblosen Krystallen. Im Wasserstrahl-pumpen-Vakuum ließen diese sich aus einem Wasserbad von 100° an einen mit Leitungswasser gekühlten Zylinder übertreiben und erschienen dann in rein weißen glänzenden Krystallen, die nach zweimaliger Wiederholung des Prozesses den Schmp. 24.5—25.5° aufwiesen. U. U. ist Animpfen des sich zunächst ölig abscheidenden Produktes erforderlich.

4.157 mg Sbst.: 10.800 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. — 2.733 mg Sbst.: 0.164 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.99, H 6.45, N 6.89. Gef. C 70.85, H 6.43, N 6.92.

b) *sek.*-Butyl-phthalamidsäure: 0.2 g *sek.*-Butyl-phthalimid wurden mit 0.14 g reinstem NaOH in 2 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, auf 0° abgekühlt und mit eiskalter konz. Salzsäure vorsichtig sauer gemacht, wobei die Butylphthalamidsäure in Gestalt sehr feiner weißer Nadeln vom Rohschmp. 132° ausfiel. Ausb. 0.2 g (92% d. Th.). Es gelang nicht, die Säure unizukrystallisieren. Zur weiteren Reinigung wurde sie über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, in reinstem trockenem Aceton kalt gelöst, filtriert und die Lösung im Vakuum

³³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 841 [1919].

wieder eingedunstet. Durch diese Behandlung stieg der Schmelzpunkt auf 132—133°.

5.083 mg Sbst.: 12.145 mg CO₂, 3.100 mg H₂O. — 3.075 mg Sbst.: 0.171 ccm N (21.5°, 752 mm).

C₁₂H₁₅O₃N. Ber. C 65.12, H 6.83, N 6.33. Gef. C 65.02, H 6.81, N 6.37.

c) *sek.*-Butylamin: 16 g *sek.*-Butyl-phthalimid wurden mit 4 g festem NaOH (etwas mehr als der theoretischen Menge) in wäßriger Lösung auf dem Wasserbad bis zur Auflösung unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure versetzt, wodurch zunächst die Phthalamidsäure ausfiel. Bei weiterem Erhitzen ging diese rückläufig in das Butyl-phthalimid über, das dann als Öl auf der Flüssigkeit schwamm. Nach 3-stdg. Kochen unter Rückfluß war die Verseifung jedoch vollständig. Die Lösung wurde in der Kälte mit festem NaOH alkalisch gemacht und das entstandene *sek.*-Butylamin mit Wasserdampf in eine mit verd. Salzsäure beschickte Vorlage getrieben. Beim Eindampfen des Destillates auf dem Wasserbad hinterblieb das sehr hygroskopische Hydrochlorid in einer Ausbeute von 8.5 g (99% d. Th.). Eine Probe wurde in das Platinsalz übergeführt. Es zeigte den von Pope und Gibson³⁴⁾ angegebenen Schmp. 228° (Zers.).

5.074 mg Sbst.: 3.245 mg CO₂, 1.860 mg H₂O, 1.776 mg Pt. — 3.729 mg Sbst.: 0.157 ccm N (24°, 748 mm).

2 C₄H₁₁N, H₂PtCl₆. Ber. C 17.26, H 4.34, N 5.03, Pt 35.10.

Gef. „ 17.44, „ 4.10, „ 4.76, „ 35.00.

d) *sek.*-Butyl-senföl: 8 g Butylamin-hydrochlorid wurden in Wasser gelöst und im Scheidetrichter unter Äther mit NaOH zersetzt. Die Ätherschicht, die die freigewordene Base enthielt, wurde mit einer ätherischen Lösung von 8 g CS₂ (theor. Menge 2.8 g) versetzt, worauf in wenigen Augenblicken das Dithiocarbamat in farblosen Blättchen ausfiel. Es wurde nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt. Ausb. 5 g (61% d. Th.).

Das Dithiocarbamat wurde in 50 ccm Wasser kalt gelöst und mit einer Lösung von 6.8 g HgCl₂ in 100 ccm Wasser versetzt. Das dabei entstandene Senföl wurde mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat ausgeäthert, die Ätherlösung mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und abgedampft. Es hinterblieb das Senföl vom Sdp. 159.5°. Ausb. 1 g (40% d. Th.).

e) *sek.*-Butyl-thioharnstoff: 0.5 g des *sek.*-Butyl-senföles wurden mit 2 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem absol. Alkohol stehen gelassen. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterblieben 0.5 g (88% d. Th.) an Thioharnstoff. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle wurden farblose Spieße vom Schmp. 133° erhalten.

5.324 mg Sbst.: 8.895 mg CO₂, 4.490 mg H₂O. — 2.164 mg Sbst.: 0.381 ccm N (18.5°, 762 mm).

C₅H₁₂N₂S. Ber. C 45.40, H 9.14, N 21.19. Gef. C 45.56, H 9.43, N 20.67.

Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Hydrierung von Crotyl-thioharnstoff erhaltenen Produkte zeigte keine Erniedrigung.

³⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **101**, 1702 [1912].

5) *sek.*-Butyl-phthalimid aus Crotylsenföl.

a) Crotyl-phthalimid: 4 g Crotylsenföl wurden mit 7 g Phthalsäure im Ölbad 6 Stdn. unter Rückfluß auf 155° erhitzt. Bei 140° begann Gasentwicklung und es entstand eine klare Schmelze. Nach dem Erkalten wurde mit Chloroform kurz erwärmt und von der unveränderten Phthalsäure abfiltriert. Beim Abdunsten des Chloroforms blieb das Reaktionsprodukt als ein braunes Öl zurück, das beim Anreiben unter Eiskühlung krystallin erstarrte. Ausb. 8.55 g.

Da das Produkt auch nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol noch unscharf zwischen 60 und 75° schmolz, wurde es zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde dabei in zwei Portionen getrennt aufgefangen. Die erste Portion, 3 g, wurde mit Tierkohle in Alkohol gekocht und 5-mal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt der farblosen Substanz auf den endgültigen Wert 87—88° anstieg. In diesem Stoff lag das symmetrische Crotyl-phthalimid (VIII) vor.

4.765 mg Sbst.: 12.530 mg CO₂, 2.380 mg H₂O. — 2.873 mg Sbst.: 0.178 ccm N (22°, 748 mm).

C₁₂H₁₁O₂N. Ber. C 71.61, H 5.51, N 6.96. Gef. C 71.71, H 5.58, N 7.05.

Der zweite Anteil des bei der fraktionierten Wasserdampfdestillation erhaltenen Produktes zeigte beim Umkrystallisieren aus Alkohol statt Ansteigens ein Abfallen des unscharfen Schmelzpunktes auf den Endwert von 52—53°. Ausb. 0.3 g. In diesem Stoff vermuten wir das unsymmetrische Crotyl-phthalimid (IX).

5.063 mg Sbst.: 13.305 mg CO₂, 2.490 mg H₂O. — 3.241 mg Sbst.: 0.197 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₂H₁₁O₂N. Ber. C 71.61, H 5.51, N 6.96. Gef. C 71.76, H 5.50, N 7.01.

Bei einem zweiten Ansatz zur Darstellung des Crotyl-phthalimids gelang es nur, die höher schmelzende Komponente zu isolieren, während die Anwesenheit des Isomeren sich nur durch den auffallend niedrigen Schmelzpunkt des Rohproduktes bemerkbar machte.

b) Hydrierung des Crotyl-phthalimids vom Schmp. 87—88° (VIII): 0.63 g des Crotyl-phthalimids vom Schmp. 87—88° wurden in 40 ccm Essigester gelöst und in Gegenwart von BaSO₄-Pd-Katalysator hydriert. Nach 1/2 Stde. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und der Essigester abgedunstet. Der ölige Rückstand erstarrte beim Einstellen in Kältemischung zu Krystallen. Diese ließen sich aus einem Bad von 100° in einem Sublimationsapparat übertreiben und schmolzen dann bei 24.5—25.5°.

2.290 mg Sbst.: 6.005 mg CO₂, 1.370 mg H₂O. — 2.828 mg Sbst.: 0.172 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.99, H 6.45, N 6.89. Gef. C 71.51, H 6.69, N 7.01.

Der Mischschmelzpunkt mit dem aus *sek.*-Butylbromid und Phthalimidkalium hergestellten *sek.*-Butyl-phthalimid (4,a) ergab keine Erniedrigung, beiden Körpern kommt somit ein und dieselbe Struktur zu.

c) *sek.*-Butyl-phthalamidsäure (XI): 0.2 g des obigen Hydrierungsproduktes wurden mit 0.14 g festem NaOH in 2 ccm Wasser in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln bis zur Lösung

erhitzt, filtriert, auf 0° abgekühlt und mit kalter konz. Salzsäure tropfenweise sauer gemacht, wobei die Amidsäure (XI) in weißen Flocken ausfiel. Rohschmp. 132°. Ausb. 0.2 g.

Wie bei der auf dem Vergleichswege (4,b) dargestellten *sek.*-Butyl-phthalamidsäure gelang es auch hier nicht, sie umzukristallisieren. Sie wurde daher, wie dort beschrieben, vom eingeschlossenen NaCl befreit und zeigte dann den Schmp. 132—133°.

4.923 mg Subst.: 11.795 mg CO₂, 3.040 mg H₂O. — 3.228 mg Subst.: 0.178 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₂H₁₆O₃N. Ber. C 65.12, H 6.83, N 6.33. Gef. C 65.34, H 6.91, N 6.35.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichsprodukt gab keine Erniedrigung.

d) Hydrierung des Crotyl-phthalimids vom Schmp. 52—53° (IX): 0.22 g des Produktes wurden in 40 ccm Essigester gelöst und mit BaSO₄-Pd als Katalysator hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff war nach kurzer Zeit aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Essigesters hinterblieb ein Öl, das bei —20° größtenteils krystallin erstarrte, aber schon bei 0° wieder schmolz. Zur Reinigung wurde es aus einem Bad von 100° im Vakuum in einer Sublimationsapparatur übergetrieben, mit reinem Aceton aufgenommen und das Lösungsmittel wieder verdunstet.

0.22 g dieses Hydrierungsproduktes wurden zur Umwandlung in die *sek.*-Butyl-*iso*-phthalamidsäure (X) mit 0.15 g NaOH in 3 ccm Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Die Auflösung war sehr viel schneller als bei dem isomeren Phthalimid (5,c) beendet. Es wurde filtriert, auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit kalter konz. Salzsäure versetzt. Dabei fiel ein nach einiger Zeit zu strahlenförmig angeordneten Krystallen erstarrendes Öl aus. Rohschmp. 97°. Es gelang nicht, die Säure umzukristallisieren. Beim Versuch, sie durch Sublimation zu reinigen, entstand ein Öl, das nicht wieder zum Krystallisieren gebracht werden konnte, und es lag die Vermutung nahe, daß unter Wasserabspaltung sich das entsprechende Phthalimid zurückgebildet hatte. Mit dieser Probe konnte nämlich die Aufspaltung zur Säure über das Natriumsalz wiederholt werden. Beim Ansäuern erschien zunächst wieder ein Öl, das nach wenigen Minuten krystallin erstarrte. Die Substanz wurde durch Umlösen aus Chloroform vom Natriumchlorid befreit und schmolz dann bei 101°.

4.736 mg Subst.: 11.200 mg CO₂, 2.930 mg H₂O.³⁵⁾

C₁₂H₁₅O₃N. Ber. C 65.12, H 6.83. Gef. C 64.52, H 6.92.

6) [γ -Äthyl-allyl]-rhodanid.

a) Darstellung: Äthyl-vinyl-carbinol, hergestellt nach Bouis³⁶⁾, wurde nach Meisenheimer und Link²³⁾ in ein Gemisch von primärem (= γ -Äthyl-allyl-chlorid) und sekundärem Chlorid (= α -Äthyl-allyl-chlorid)

³⁵⁾ Die Analysen bis einschließlich dieser wurden von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin, die folgenden vom Labor. Dr. Johannes Hoppe, München, ausgeführt.

³⁶⁾ Ann. Chim. [10] 9, 407 [1928].

übergeführt und dieses mit der Fraktioniersäule nach Jantzen, die bereits früher mit gutem Erfolg von uns³⁷⁾ benutzt worden war, getrennt.

19.9 g des primären Chlorids, Sdp. 109—110°, wurden in zwei Portionen in je 20 ccm Alkohol gelöst und unter guter Kühlung langsam mit der doppelten theoretischen Menge an in Alkohol gelöstem Ammoniumrhodanid versetzt. Im Gegensatz zum Crotylbromid ging die Umsetzung hier wesentlich langsamer vonstatten. Als nach 72 Stdn. aus der bis dahin gebildeten Menge Chlorammonium sich ergab, daß 83% des Chlorids in Reaktion getreten waren, wurde der Versuch unterbrochen und das Rhodanid in der gleichen Weise, wie beim Crotylrhodanid angegeben (1,a), aufgearbeitet. Es ging aus einem Bad von 70° unter 1.6 mm bei 55° als farbloses Öl über.

4.335 mg Subst.: 9.030 mg CO₂, 2.700 mg H₂O. — 4.765 mg Subst.: 0.4851 ccm N (24°, 710 mm). — 19.565 mg Subst.: 36.100 mg BaSO₄.

C₆H₉NS. Ber. C 56.63, H 7.13, N 11.01, S 25.21.

Gef. „ 56.81, „ 6.97, „ 10.93, „ 25.34.

b) Ozonspaltung: 5 g des Rhodanids, in 50 ccm trockenem Tetra-
chlorkohlenstoff gelöst, wurden in der gleichen Weise, wie beim Crotyl-
rhodanid beschrieben (1,b), mit Ozon behandelt. Die Reaktion war nach
etwa 10 Stdn. beendet, und beim Aufarbeiten hinterblieb das Ozonid in einer
Menge von 7 g als zähes, gelbes, stechend riechendes Öl.

1 g desselben wurde mit 100 ccm Wasser durch 3-stdg. Erhitzen auf etwa
90° zersetzt und der entstandene Aldehyd mit Wasserdampf fraktioniert
überdestilliert. Eine Probe des ersten Anteils gab mit Nitroprussidnatrium
und Alkali eine braunrote Färbung (Reaktion nach v. Bittó²⁴⁾ auf Propion-
aldehyd). Der Rest desselben wurde mit einer Lösung von *p*-Nitro-phenyl-
hydrazin in 40-proz. Essigsäure versetzt, worauf alsbald das aus feinen gelben
Nadeln bestehende *p*-Nitro-phenyl-hydrason des Propionaldehyds,
das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol bei 123—124°
schmolz, ausfiel. Ein Vergleichsprodukt hatte denselben Schmelzpunkt und
gab damit keine Erniedrigung.

4.300 mg Subst.: 8.820 mg CO₂, 2.255 mg H₂O. — 3.015 mg Subst.: 0.6174 ccm N (23°, 713 mm).

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. C 55.93, H 5.74, N 22.26. Gef. C 55.94, H 5.86, N 22.15.

Die Oxydationsspaltung mit alkalischer Permanganatlösung wurde
hier wie beim Crotylrhodanid durchgeführt. 1 g Ozonid lieferte soviel Säure,
daß statt der berechneten 57 ccm eine Menge von 56 ccm 0.1-*n*. NaOH
(Phenolphthalein als Indicator) verbraucht wurde.

7) [α -Äthyl-allyl]-senfö. l.

14 g [γ -Äthyl-allyl]-rhodanid wurden unter gewöhnlichem Druck in
einem Destillierkolben erhitzt. Bei etwa 160° Außenbad-Temperatur begann
das Rhodanid sich dunkel zu färben, ein Zeichen dafür, daß eine Umwandlung
stattfand, und bei 176—178° ging ein durch Zersetzungsprodukte schwach
grünlich gelb gefärbtes Öl über, das intensiv, aber nicht ganz so stechend wie

³⁷⁾ Mumm, Hornhardt u. Diederichsen, B. 72, 107 [1939].

Crotylsenfö! roch. Es wurde ein zweites Mal destilliert, wobei derselbe Siedepunkt angezeigt wurde. Die Umlagerung war also beendet. Zwecks weiterer Reinigung wurde das Senfö! nochmals im Vakuum unter 19 mm destilliert, wobei es bei 71° übergang.

3.775 mg Sbst.: 7.845 mg CO₂, 2.395 mg H₂O. — 4.985 mg Sbst.: 0.5120 ccm N (21°, 718 mm). — 23.590 mg Sbst.: 43.460 mg BaSO₄.

C₆H₉NS. Ber. C 56.63, H 7.13, N 11.01, S 25.21.

Gef. „ 56.68, „ 7.10, „ 11.26, „ 25.30.

8) [α -Äthyl-allyl]-thioharnstoff.

a) Darstellung: 2 g [α -Äthyl-allyl]-senfö! ließ man mit einem Überschuß von bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigtem Alkohol stehen. Beim Abdampfen auf dem Wasserbad blieb der gesuchte Harnstoff zurück, der jedoch einige Zeit bis zur völligen Krystallisation brauchte. Er wurde unter Verwendung von Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei er zunächst in Blättchen, zuletzt in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 92° erschien.

4.460 mg Sbst.: 8.155 mg CO₂, 3.280 mg H₂O. — 3.445 mg Sbst.: 0.6076 ccm N (25°, 724 mm). — 21.055 mg Sbst.: 33.825 mg BaSO₄.

C₆H₁₂N₂S. Ber. C 49.94, H 8.38, N 19.43, S 22.23.

Gef. „ 49.87, „ 8.23, „ 19.24, „ 22.06.

b) [Diäthyl-methyl]-thioharnstoff aus [α -Äthyl-allyl]-thioharnstoff (Darstellung vergl. S. 851): Aus Wasser zu Rosetten angeordnete Nadelchen vom Schmp. 78—79°.

4.435 mg Sbst.: 7.955 mg CO₂, 3.735 mg H₂O. — 3.620 mg Sbst.: 0.5978 ccm N (21°, 718 mm). — 17.670 mg Sbst.: 28.440 mg BaSO₄.

C₆H₁₄N₂S. Ber. C 49.25, H 9.58, N 19.16, S 21.93.

Gef. „ 48.92, „ 9.42, „ 18.11, „ 22.11.

9) [γ -Äthyl-allyl]-senfö!.

2 g des bei der Darstellung von γ -Äthyl-allyl-chlorid mittels der Jantzen-Säule abgetrennten α -Äthyl-allyl-chlorids vom Sdp. 92—93° wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und bei 0° mit einer gesättigten alkohol. Lösung von 3 g Ammoniumrhodanid versetzt. Die Lösung blieb zunächst drei Tage bei 0° und, weil, nach dem abgeschiedenen Ammoniumchlorid zu urteilen, die Reaktion außerordentlich langsam verlief, noch fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen. Der Versuch wurde ebenso wie beim Crotylrhodanid angegeben (1 a) aufgearbeitet. Jedoch wurde auf die Reindarstellung des Rhodanids verzichtet, dieses vielmehr durch Destillation unter Atmosphärendruck gleich in das Senfö! umgewandelt. Sdp. 186—188°.