

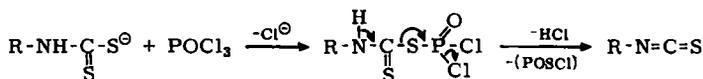
DIETER MARTIN, ELFRIEDE BEYER und HANS GROSS

## Notiz über eine einfache Methode zur Darstellung von Senfölen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 4. Januar 1965)

Amine können mit Thiophosgen direkt oder über dithiocarbamidsaure Salze in die entsprechenden Senföle übergeführt werden<sup>1)</sup>. Die erste Methode ist wegen der schwierigen Zugänglichkeit des Thiophosgens zur Darstellung größerer Mengen von Senfölen wenig geeignet. Zur Überführung von dithiocarbamidsauren Salzen in Senföle werden u. a. Phosgen und Chlorameisensäureester empfohlen<sup>1)</sup>. Wir fanden nun, daß anstelle der genannten Kohlenäurederivate das billige Phosphoroxchlorid mit Vorteil eingesetzt werden kann. Primär entsteht vermutlich ein gemischtes Anhydrid (I), das unter dem Einfluß von Triäthylamin in Senföl übergeht:



I

Das Verfahren bietet den Vorteil, daß man direkt vom Amin ausgehend das Senföl erhält. Eine Isolierung des dithiocarbamidsauren Salzes ist entbehrlich; die Suspension des Salzes in Äther, Benzol, Methylchlorid u. ä. wird unmittelbar mit Phosphoroxchlorid umgesetzt. Durch Ausschütteln der organischen Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung werden alle Nebenprodukte entfernt. Die Senföle lassen sich durch Destillation in guten Ausbeuten gewinnen (s. Tab.).

Während die Chlorameisensäureester-Methode vornehmlich in der aliphatischen und die Phosgen-Methode im wesentlichen in der aromatischen Reihe angewendet wird, läßt sich Phosphoroxchlorid gleichermaßen gut zur Darstellung aliphatischer und aromatischer Senföle verwenden.

Analog wie Phosphoroxchlorid gibt auch Brenzcatechyl-phosphortrichlorid<sup>2)</sup> mit dithiocarbamidsauren Salzen Senföle (s. Tab.).

Herrn Prof. Dr. A. RIECHE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> Zusammenfassungen: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 867, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; G. D. THORN und R. A. LUDWIG, „The Dithiocarbamates and related Compounds“, S. 100, Elsevier Publishing Company, Amsterdam—New York 1962.

<sup>2)</sup> H. GROSS und J. GLOEDE, Chem. Ber. 96, 1387 [1963].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Senföle aus dithiocarbamidsauren Salzen und Phosphoroxychlorid (Methode A)*: Zu einer Lösung von 0.3 Mol des *Amins* und 0.9 Mol (126 ccm) absol. Triäthylamin in 150 ccm absol. Äther werden unter Rühren bei  $-5^{\circ}$  0.3 Mol (18 ccm) *Schwefelkohlenstoff* zugetropft. Bei Verwendung aromatischer Amine läßt man über Nacht stehen. Danach versetzt man unter Rühren und Kühlen auf  $-10$  bis  $-5^{\circ}$  tropfenweise mit einer Lösung von 0.3 Mol (28 ccm) *Phosphoroxychlorid* in 30 ccm absol. Äther. Das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid wird am anderen Tag abgesaugt und noch zweimal gut mit Äther ausgerührt. Die vereinigten Ätherextrakte schüttelt man mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser aus. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert (Einzelheiten s. Tab.).

2. *Senföle aus dithiocarbamidsauren Salzen und Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (Methode B)*: Zu einer Lösung von 0.2 Mol des *Amins* in absol. Äther läßt man unter Rühren und Eiskochsalz-Kühlung eine Lösung von 0.1 Mol (6 ccm) *Schwefelkohlenstoff* in absol. Äther zutropfen. Das ausgefallene dithiocarbamidsaure Alkylammoniumsalz wird abgesaugt, in 40 ccm Benzol aufgenommen und tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 0.1 Mol (24.5 g) *Brenzcatechyl-phosphortrichlorid* in 20 ccm Benzol versetzt. Man erhitzt anschließend 1 Stde. im Wasserbad zum Sieden, kühlt ab, filtriert und entfernt das Lösungsmittel bei schwachem Vakuum. Dann wird bei vollem Wasserstrahlpumpenvakuum der Rückstand destilliert. Das Destillat versetzt man mit Eis und Natriumhydrogencarbonat, nimmt in Äther auf und wäscht mit Wasser neutral. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird fraktioniert (s. Tab.).

## Dargestellte Senföle

Amin $\text{RNH}_2$ R	Methode	Senföf Sdp.°C/Torr	Ausb. (% d. Th.)
$\text{C}_2\text{H}_5$	A	130—132/760	52
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	A (B)	67—68/15	60 (68)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	A	44/12	54
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	A (B)	126—128/14	55 (84)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	A (B)	143—145/12	55 (66)
$\text{C}_6\text{H}_5$	A	105—106/18	68
( <i>p</i> )Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	A	Schmp. 47—48	60