

Über eine neue Darstellungsmethode von Senfölen

von

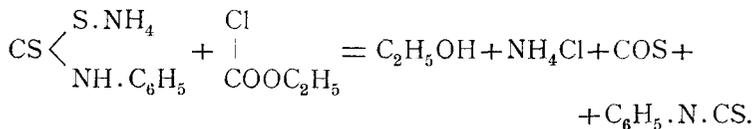
Dr. **Ludwig Kaluza,**

Assistent an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

Aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1912.)

Dieser Methode liegen die Beobachtungen Andreasch's¹ zugrunde, als er bei dem Versuche, durch Einwirkung von anderen Halogenfettsäureestern als Chloressigsäureäthylester auf Alkyl-, beziehungsweise Aryldithiocarbamate zu der Rhodaninsäure ähnlichen Ringsystemen zu gelangen, bei der entsprechenden Verwendung von Chlorameisensäureäthylester auf phenyldithiocarbaminsaures Ammoniak keinen Körper von ringförmiger Struktur, sondern neben Salmiak und Kohlenoxysulfid Phenylsenföl erhielt; nach dem Schema:



Da der Chlorameisensäureäthylester auch mit alkyldithiocarbaminsauren Salzen Senföle bildete (es wurde von mir aus isohexyldithiocarbaminsaurem Isohexylamin Isohexylsenföl erhalten²), so wurde diese Reaktion einer neuerlichen Untersuchung unterzogen.

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1211.

² Ebenda, 30, 701.

Neben den Prüfungen auf die allgemeine Anwendbarkeit dieser Bildungsweise und der Feststellung der Ausbeute an Senföl war die Untersuchung auch darauf gerichtet, die bei dieser Darstellungsart entstehenden Nebenreaktionen,¹ welche vorzugsweise in der Bildung von symmetrischen Harnstoffen bestehen, einzuschränken oder ganz auszuschließen.

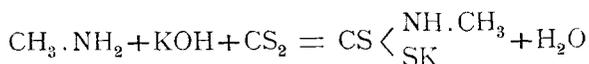
So befriedigende Resultate nun die durchgeführten Arbeiten hinsichtlich der ersten beiden Punkte lieferten, so wenig gelang es bis jetzt allgemein die Senföle frei von den diesbezüglich substituierten symmetrischen Harnstoffen zu erhalten, beziehungsweise dieselben von ihnen zu trennen.

Nichtsdestoweniger sollen im folgenden die diesbezüglichen Versuche nebst den Daten über die Ausbeute mitgeteilt werden.

Nach A. W. Hofmann² reagieren Alkylamine mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von alkyldithiocarbaminsauren Alkylaminen. Da bei der darauffolgenden Einwirkung von Chlorameisensäureester nur die Hälfte des Alkylamins für die Senfölbildung disponibel wird, während die andere Hälfte als salzsaures Alkylamin in der Flüssigkeit verbleibt, wurde die Ausbeute dadurch zu einer vollständigen zu machen gesucht, daß man für die Bildung des dithiocarbaminsauren Salzes eine andere Base als das betreffende Alkylamin, meist Kalihydrat, wählte.

Methylsenföl, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}$.

Aus der durch Titrierung genau bewerteten wässrigen Methylaminlösung wurde durch Zusatz der äquivalenten Mengen Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst, und Schwefelkohlenstoff zunächst das methyldithiocarbaminsaure Kaliumsalz hergestellt,³

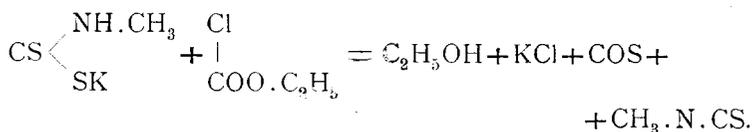


¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1211.

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1, 25.

³ Heller und Bauer, Journ. f. prakt. Chemie, 65, 380; ferner Losanitsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 40, 2970.

und dieses mit der einem Molekül entsprechenden Menge Chlorameisensäureäthylester behandelt, indem derselbe bei gleichzeitiger sorgsamer Kühlung durch einen Tropftrichter zur carbamathältigen Lösung langsam hinzufließen gelassen wurde. Unter starker Erwärmung und heftigem Schäumen infolge der Bildung von Kohlenoxysulfid ging die Reaktion vor sich und wurde schließlich durch längeres Erwärmen am Wasserbade unter Rückflußkühlung zu Ende geführt, wobei sich das gebildete Methylsenföl als zitronengelbe ölige Schicht abschied:



Diese wurde in Äther aufgenommen, im Scheidetrichter von der chlorkaliumhaltigen Lösung getrennt, über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert: das Methylsenföl ging als wasserhelles Öl über, welches in der Vorlage zu blättrigen Krystallen von meerrettigähnlichem durchdringenden Geruch erstarrte; der Siede- und Schmelzpunkt des erhaltenen Methylsenföles stimmte mit den diesbezüglichen Daten in der Literatur überein (Schmelzpunkt 35° , Siedepunkt 118°).¹

Die Analyse des erhaltenen Methylsenföles ergab die nachstehenden Werte:

0·3121 g Substanz lieferten 0·3776 g CO_2 und 0·1197 g H_2O , entsprechend 0·1029 g C und 0·0134 g H.

0·3155 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 1·0040 g BaSO_4 , entsprechend 0·1379 g S.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{NS}$
C	32·99	32·82
H	4·29	4·14
S	43·69	43·84

¹ Hofmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1, 172; ferner Beilstein, I, 1282.

Äthylsenföl,¹ C₂H₅.N. CS.

Dieses wurde in derselben Weise aus einer 30prozentigen Äthylaminlösung über das äthylthiocarbaminsäure Kalium dargestellt; die Versuche wurden sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung vorgenommen und verliefen gleich gut.

Die Analyse des dargestellten Äthylsenföles ergab:

0·2938 g Substanz gaben 0·4461 g CO₂ und 0·1600 g H₂O, entsprechend 0·1217 g C und 0·0179 g H.

0·2423 g Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·6438 g BaSO₄, entsprechend 0·0884 g S.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃ H ₅ NS
C	41·41	41·31
H	6·10	5·79
S	36·48	36·79

Bei der Darstellung dieses Senföles konnte das Auftreten von Verunreinigungen nicht wahrgenommen werden; auch nach mehrere Monate langem Stehen blieb das Senföl klar und es konnte keinerlei Trübung oder Bodensatz beobachtet werden. Dieselben Verhältnisse wurden bereits früher bei der Darstellung des Isohexylsenföles² vorgefunden. Daraus kann wohl die Folgerung gezogen werden, daß bei der Darstellung von aliphatischen Senfölen der Harnstoff nur in Spuren auftritt, so daß die Reinheit des Senföles dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Daß aber ganz geringe Mengen von Verunreinigungen — vermutlich die entsprechend substituierten Harnstoffe — in diesen Senfölen gelöst enthalten waren, darauf weisen die Analysenwerte hin. Durch die Anwesenheit dieser Harnstoffe wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Senföle erhöht

¹ Hofmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1, 172; ferner Beilstein, 1, 1282.

² Monatshefte für Chemie, 30, 701.

und der Schwefelgehalt verringert; tatsächlich zeigten die erhaltenen Analysenwerte diese Verschiebungen, allerdings in so geringem Maße, so daß man wohl von reinen Produkten sprechen kann.

Die Ausbeute an reinem destillierten Senföl schwankte in den beiden voranstehenden Fällen zwischen 78% und 85% der Theorie; die Ausbeute an rohem Senföl (zum Teil durch Ammoniak in den betreffenden Monoalkylthioharnstoff verwandelt, als solcher gewogen und auf das bezügliche Senföl zurückgerechnet) betrug bis 90%, berechnet auf das als Ausgangsmaterial verwendete Amin. Berücksichtigt man, daß die Carbamatbildung auch nicht vollkommen quantitativ verläuft, ferner daß bei den mit verhältnismäßig geringen Mengen Amin gemachten Versuchen (es wurde durchschnittlich von 15 g Amin ausgegangen), die bei den einzelnen Manipulationen vorkommenden Verluste um so mehr in die Wagschale fallen, so kann man von einer der Theorie ziemlich nahestehenden Ausbeute sprechen.

Phenylsenföl $C_6H_5 \cdot N \cdot CS$,
***o*- und *p*-Tolylsenföl $C_7H_7 \cdot N \cdot CS$.**

Diese bereits von Andreasch¹ aus Phenyl-, beziehungsweise *o*- und *p*-Tolylthiocarbamat und Chlorameisensäure-äthylester dargestellten Senföle enthielten alle die entsprechenden disubstituierten Harnstoffe beigemengt, und zwar in einer Menge von 12% bis 25%. Diese Harnstoffe schieden sich in den Senfölen teils sofort bei der fraktionierten Destillation in der Kühlröhre (oft in dem Maße, daß dieselbe verstopft wurde), teils erst in dem Destillat aus, und zwar entweder sofort oder erst nach längerer Zeit und weiters auch in verschiedener Menge, vom leichten Bodensatz bis zur vollständigen breiartigen Durchsetzung des Öles.

Die Erscheinung, daß sich aus Senfölen, namentlich bei längerem Stehen, fremde Körper ausscheiden, ist öfters beobachtet worden: so gibt Lachmann² bekannt, daß sich aus

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1211.

² Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879.

destilliertem Senföl Krystallflitter abschieden. Mainzer¹ erhielt bei seinen Versuchen »Über die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren« sowohl bei Verwendung von Salzsäure nach Merz und Weith² als auch von Phosphorsäure nach Hofmann³ als spaltende Agentien speziell das *o*-Tolylsenföl durch Di-*o*-tolylschwefelharnstoff verunreinigt, welcher sich sowohl bereits bei der Destillation abschied, »als auch im klaren Öl erst nach einigen Stunden erschien und nahe bis zur Bildung einer breiigen Masse sich vermehrte«.

Die Art des Auftretens der Verunreinigungen ist bei beiden Gewinnungsmethoden ganz analog; nur bestehen bei der Senföldarstellung aus Carbamat und Chlorameisensäureester die Ausscheidungen nicht aus den Sulfoharnstoffen, wie zuerst vermutet wurde, sondern merkwürdigerweise aus den entsprechenden disubstituierten Harnstoffen. Dies bewies die Analyse der aus den Senfölen gesammelten und durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten Ausscheidungen: qualitativ wurde die völlige Abwesenheit von Schwefel im ausgeschiedenen Material konstatiert; des weiteren stimmen die Schmelzpunkte und Analysenwerte mit denen der ungeschwefelten symmetrisch substituierten Harnstoffe überein.

Für den aus dem *o*-Tolylsenföl auskrystallisierten Körper ergab sich der Schmelzpunkt bei 251° und die Analyse lieferte die nachstehenden Werte:

0·1192 g Substanz gaben 0·3268 g CO₂ und 0·0730 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O
C	74·78	74·93
H	6·87	6·72

Der im *p*-Tolylsenföl enthaltene Körper schmolz bei 263° und die Analyse ergab:

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 15, 1412 und 16, 2016.

² Zeitschrift für Chemie, N. F. 1869, 589.

³ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 15, 985.

0·1709 g Substanz gaben 0·4690 g CO₂ und 0·1052 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O
C	74·84	74·93
H	6·90	6·72

Somit ist ihre Identität mit dem Diortho-, beziehungsweise Diparatolylharnstoff erwiesen. Daß der verunreinigende Stoff des Phenylsenföles Carbanilid ist, wurde bereits von Andreasch¹ konstatiert.

Eine Erklärung für diese Harnstoffbildung im Senföl wurde bereits von Andreasch zu geben versucht;² zu bemerken wäre noch, daß aus dem vom Harnstoff durch Filtrieren befreiten Senföl nach einiger Zeit sich derselbe immer wieder vom frischen ausscheidet.

Bei den neuerdings vorgenommenen Versuchen der Phenylsenföl-, *o*- und *p*-Tolylsenföldarstellung erstreckten sich die Arbeiten namentlich darauf, Mittel und Wege zu finden, um diese Darstellungsmethode von der so lästigen Nebenbildung der Harnstoffe zu befreien. Alle bisher gemachten Versuche waren jedoch erfolglos, weshalb auf diese hier nicht näher eingegangen werden soll.

o-Anisidylsenföl, C₆H₄(O·CH₃)·N·CS.

Dieses wurde gelegentlich von Dr. R. Haid aus *o*-anisidyl-dithiocarbaminsaurem Ammoniak und Chlorameisensäureäthylester in glatter Reaktion dargestellt; nach längerer Zeit bildete sich in dem Öl ein Bodensatz von *o*-Dianisidylharnstoff.

α -Naphtylsenföl, C₁₀H₇·N·CS.

Um die Anwendbarkeit der beschriebenen Senföldarstellung weiter zu untersuchen, wurde die Reaktion auch auf die Naphtylamine ausgedehnt.

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1211.

² Ebenda.

Das aus den molekularen Mengen von α -Naphtylamin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak oder Kalihydrat (in wenig Wasser gelöst) erhaltene α -naphtyldithiocarbaminsäure Ammonium oder Kalium wurde, ohne es zu isolieren, der Behandlung mit Chlorameisensäureäthylester unterworfen. Die Reaktion verlief in der oben beschriebenen Weise; das α -Naphtylsenföl schied sich zunächst als dunkles Öl aus, welches bald erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Kochen mit Tierkohle wurde das Senföl in glänzenden weißen langen Nadeln (Schmelzpunkt = 58°) erhalten. Auch hier bildete sich eine geringe Menge von Di- α -naphtylharnstoff, von welchem aber das α -Naphtylsenföl infolge der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse durch Alkohol leicht getrennt werden konnte, so daß es vollkommen rein gewonnen wurde.

Die Analyse ergab:

0·2041 g Substanz lieferten 0·5326 g CO_2 und 0·0726 g H_2O , entsprechend 0·1452 g C und 0·00814 g H.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NS}$
C	71·16	71·28
H	3·98	3·82

Aus 13·6 g α -Naphtylamin wurden 15 g α -Naphtylsenföl erhalten, was einer Ausbeute von 85 bis 86%₀ entspricht.

β -Naphtylsenföl, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}\cdot\text{CS}$.

Das aus β -Naphtylamin, Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat erhaltene β -naphtyldithiocarbaminsäure Kalium wurde in diesem Falle isoliert; durch Waschen mit Äther möglichst gereinigt und in der früheren Weise weiter verarbeitet. Durch die Isolierung des carbaminsäuren Salzes wurde jedoch die Ausbeute nicht sonderlich erhöht und auch die Nebenreaktion der Harnstoffbildung wurde nicht wesentlich vermindert.

15 g β -Naphtylamin lieferten 25 g β -naphtyldithiocarbaminsäures Kalium und aus dieser Menge wurden 17 g Senföl erhalten, was auf das Carbamat bezogen einer 94prozentigen

Ausbeute entspricht und bezüglich des Ausgangsmaterials (β -Naphthylamin) einer Ausbeute von 88%.

Die Reinigung des β -Naphthylsenföles von dem nebenbei in sehr geringer Menge entstandenen β -Dinaphthylharnstoff gelang leicht auf Grund der verschiedenen Löslichkeit dieser beiden Körper in Äther oder Alkohol. Das Senföl wurde in Form von gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 62 bis 63° völlig rein erhalten.

Die Analyse ergab:

0·4502 g Substanz gaben 1·1736 g CO₂ und 0·1580 g H₂O, entsprechend 0·3200 g C und 0·0177 g H.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₇ NS
C	71·08	71·28
H	3·94	3·82

Nach den bisherigen Versuchen scheint die neue Methode der Senföldarstellung allgemeiner Anwendbarkeit fähig zu sein. Wenn man bedenkt, daß schon die Darstellung der Tolylsenföle aus den Ditolythioharnstoffen durch Salzsäure oder Phosphorsäure schlechte Ausbeuten liefert und diese Ausbeute bei höherem Molekulargewicht des Senföles noch abzunehmen scheint, so dürfte die in Rede stehende Methode infolge ihrer Bequemlichkeit und Raschheit der Durchführung sich zur Darstellung größerer Mengen von Senfölen eignen.