

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

392. Band.

Untersuchungen über Senföle;

von *Wilhelm Schneider*.

II. Erysolin, ein Sulfonsenföl aus *Erysimum perowskianum*;

von *Wilhelm Schneider* und *Hans Kaufmann*.

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

(Eingelaufen am 23. Juni 1912.)

Gelegentlich seiner Untersuchung über das Cheirolin, das Senföl des Goldlacksamens¹⁾, hatte der eine von uns in einer dem Goldlack nahe stehenden Samenart der Cruciferenfamilie, im Samen von *Erysimum perowskianum*, ein schön krystallisierendes Senföl aufgefunden, das seinem hohen Schwefelgehalt nach in seiner Zusammensetzung dem Cheirolin nahezustehen schien.²⁾ Die inzwischen von uns durchgeführte nähere Untersuchung dieser Verbindung, die wir mit dem Namen „*Erysolin*“ bezeichnen wollen, hat in der Tat gezeigt, daß wir es hier mit einem neuen, dem Cheirolin verwandten Sulfonsenföl zu tun haben.³⁾

Das Erysolin läßt sich nach dem gleichen Verfahren, wie es für das Cheirolin beschrieben ist, aus dem genannten Samen gewinnen. Auch diese Verbindung kann

¹⁾ Schneider, diese Annalen 375, 207 (1910).

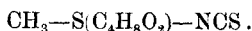
²⁾ Diese Annalen 375, 219 Anm. 1 (1910).

³⁾ Siehe auch die Dissertation von H. Kaufmann, Jena, 1912.

erst nach dem Anfeuchten des Samenmehls mit Wasser diesem durch Äther entzogen werden, scheint also ebenso, wie es für das Cheirolin wahrscheinlich gemacht worden war, im Samen in einem Glykosid gebunden zu sein¹⁾ und erst bei Gegenwart von Wasser durch einen enzymatischen Prozeß in Freiheit gesetzt zu werden. Die Ausbeute an Erysolin ist jedoch äußerst gering, ein Umstand, der seine Untersuchung sehr erschwert hat. Während man aus frischem Goldlacksamen 1,6—1,7 Proz., aus dem Samen von *Erysimum arkansanum* etwa 1,3 Proz. Cheirolin gewinnen kann, erhält man das Erysolin nur in einer Ausbeute von höchstens 0,05 Proz.

Die Elementarzusammensetzung des Erysolins wird durch die Formel $C_6H_{11}O_2NS_2$ ausgedrückt, was auf ein höheres Homologes des Cheirolins, dem die Formel $C_5H_9O_2NS_2$ zukommt, hindeutete. Wie jenes ist das Erysolin optisch inaktiv. Als Senföl zerfällt es bei der Verseifung durch Säuren oder Alkalien in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und eine schwefelhaltige Aminbase $C_5H_{13}O_2NS$ und liefert mit Ammoniak einen Sulfoharnstoff $C_6H_{14}O_2N_2S_2$. Bei der Oxydation des genanntenamins mit rauchender Salpetersäure entsteht, ebenso wie dies bei der dem Cheirolin zugrunde liegenden Base der Fall ist, Methylsulfonsäure.

Die angeführten Reaktionen erlauben die Formel des Erysolins aufzulösen in



Ein weitergehender Abbau zur Klärung der Konstitution des Komplexes $C_4H_8O_2$ war in Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Materialmengen nicht möglich. Das Vorkommen und die dem Cheirolin recht ähnlichen Eigenschaften des Erysolins ließen jedoch die Vermutung

¹⁾ Diese Annalen 375, 210—211 und 219—220 (1910). Es sei hier erwähnt, daß es mir inzwischen gelungen ist, das Glykosid des Cheirolins zu isolieren. Seine Untersuchung ist noch im Gange, und ich hoffe, bald über deren Resultate berichten zu können.

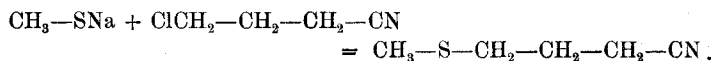
begründet erscheinen, daß dem neuen Senföl die dem Cheirolin homologe Konstitution



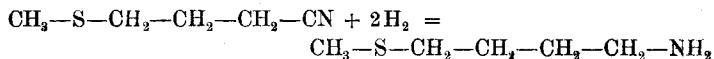
zukommt.

Es wurde deshalb das bisher noch nicht bekannte δ -Thiocarbimidobutylmethylsulfon obiger Konstitution synthetisch dargestellt.

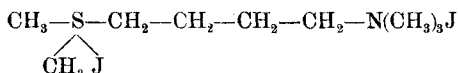
Trimethylenchlorcyanid, nach Gabriel¹⁾ aus Trimethylenchlorbromid und Cyankalium gewonnen, wurde mit Natriummethylmercaptid zur Reaktion gebracht:



Das so erhaltene γ -Methylsulfidbutyronitril lieferte bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das δ -Aminobutylmethylsulfid:



Diese neue schwefelhaltige Aminbase wurde durch Darstellung einiger Derivate charakterisiert. Es sei bemerkt, daß wir von ihr durch Behandlung mit Jodmethyl nur das *N-S-Dijodmethylat*



erhalten konnten, das sich beim Kochen in alkoholischer Lösung als beständig erwies. Während also, wie früher gezeigt wurde, die Jodmethylate vom Typus $\text{R—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N(CH}_3\text{)}_3\text{J}^2)$ kein Jodmethyl mehr an das Schwefelatom zu addieren vermögen, dagegen die Verbindung $\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N(CH}_3\text{)}_3\text{J}^3)$ wohl noch ein Molekül Jodmethyl an das Schwefelatom bindet, das dabei entstehende *N-S-Dijodmethylat* aber unbeständig ist und leicht wieder Jodmethyl abspaltet, sehen wir hier

¹⁾ Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1771 (1890).

²⁾ Schneider, Müller und Beck, diese Annalen **386**, 334 bis 335 (1912).

³⁾ Schneider, diese Annalen **375**, 216—217 (1910).

lierung, durch Jod zum entsprechenden Dithiuramdisulfid (II) oxydiert. Das Natriumsalz dieser Verbindung (III) wurde dann mit Jod zersetzt, worauf sich aus den Reaktionslaugen das gewünschte *Senföl*, das δ -Thiocarbimidobutylmethylsulfon (IV) in guter Ausbeute isolieren ließ.

Dieses synthetische Sulfonsenföl erwies sich als vollkommen identisch mit dem natürlichen Erysolin. *Das Erysolin ist demnach tatsächlich das höhere Homologe des Cheirolins, das δ -Thiocarbimidobutylmethylsulfon*



und damit die zweite bisher in der Natur aufgefundene Sulfonverbindung.

Experimenteller Teil.

I. Erysolin und seine Abbauprodukte.

Gewinnung des Erysolins aus dem Samen von Erysimum perowskianum.

Das von dem einen von uns verbesserte Verfahren Wagners zur Gewinnung des Cheirolins¹⁾ wurde für die Darstellung des Erysolins im wesentlichen beibehalten.

Der fein zermahlene, durch Äther entfettete²⁾ Samen von *Erysimum perowskianum*³⁾ wurde mit 5 prozentiger Sodalösung übergossen und durch Schütteln mit Äther extrahiert. Die Einzelheiten des Verfahrens waren die gleichen wie beim Cheirolin beschrieben. Nur erwies es sich als zweckmäßig, das entfettete Samenmehl vorher, mit etwas Wasser angerührt, einige Stunden bei einer Temperatur von 35° stehen zu lassen. Dadurch läßt sich die Ausbeute wesentlich verbessern, offenbar weil die enzymatische Abspaltung des Erysolins begünstigt wird.

¹⁾ Schneider, diese Annalen 375, 220—223 (1910).

²⁾ Der Fettgehalt des Samens beträgt etwa 15 Proz.

³⁾ Den Samen bezogen wir von der Firma Liebau & Co. in Erfurt.

Auch die Isolierung und Reinigung des Erysolins aus der rohen fetthaltigen ätherischen Lösung gestaltete sich der des Cheirolins analog. Nach dem Einengen der gereinigten ätherischen Lösung¹⁾ im Vakuum schied sich das Erysolin in Krystallen ab, die abfiltriert und mit Hilfe von Tierkohle aus Äther umkrystallisiert wurden.²⁾ Die Ausbeute betrug höchstens $\frac{1}{2}$ g aus einem Kilogramm frischen, fetthaltigen Samens.

Erysolin (δ -Thiocarbimidobutylmethylsulfon),



Die Verbindung krystallisiert aus Äther in schönen farblosen Prismen, die bei 59—60° schmelzen. Sie reizt stark die Schleimhäute. In Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton löst sie sich leicht, schwer in siedendem Äther (etwa 1:50), nur spurenweise in Ligroin. In warmem Wasser ist sie ebenso wie Cheirolin ganz beträchtlich löslich. Beim Erwärmen mit alkalischer Bleioxydlösung wird Schwefelblei gebildet. Durch Säuren und Alkalien wird das Erysolin unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verseift, ohne daß dabei eine flüchtige Aminbase auftritt.

Bei der Elementaranalyse mußten die gleichen Vor-

¹⁾ Beim Trocknen der ätherischen Lösung über Kaliumcarbonat nahm dieses eine intensive Gelbfärbung an, während bei der Cheirolindarstellung im gleichen Falle die Pottasche sich schön rosa färbte; vgl. diese Annalen 375, 222 (1910).

²⁾ Die ätherische Mutterlauge der ersten Krystallisation enthielt neben weiteren geringen Mengen von Erysolin noch ein nicht krystallisierendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Bei der Destillation unter vermindertem Druck zerfiel es in zwei Bestandteile, von denen der eine unter 11 mm Druck bei 132—135°, der andere unscharf zwischen 135—150° destillierte. Beides sind Senföle. Die erste Fraktion enthielt 22,88 Proz. Schwefel, die zweite 24,74 Proz. Benzylsenföl siedet unter 17 mm bei 140—141° [Hennicke, diese Annalen 344, 24 (1906)] und verlangt einen Schwefelgehalt von 21,51 Proz. Zur weiteren Untersuchung reichte die Menge der flüchtigen Senföle leider nicht aus.

sichtsmaßregeln wie beim Cheirolin beobachtet werden.¹⁾ Zur vollständigen Verbrennung des Schwefels war auch hier ein längeres Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf über 310° notwendig. Zur Stickstoffbestimmung mußte die Substanz mit gepulvertem Bleichromat vermischt und sehr langsam verbrannt werden, da sonst stets erheblich zuviel Stickstoff gefunden wurde.

0,2119 g gaben	0,2909 CO ₂	und	0,1142 H ₂ O.
0,2015 g „	0,2768 CO ₂	„	0,1062 H ₂ O.
0,1236 g „	0,3003 BaSO ₄ .		
0,1962 g „	12,3 ccm Stickgas bei 16°	und	746 mm Druck.
0,0706 g „	in 11,52 Benzol	0,170°	Gefrierpunktserniedrigung.
0,2193 g gaben in	10,81 Benzol	0,470°	Gefrierpunktserniedrigung.

	Ber. für C ₆ H ₁₁ O ₂ NS ₂	Gef.	
C	37,27	37,44	37,46
H	5,74	6,03	5,89
N	7,25	7,29	
S	33,16	33,38	
Molgew.	193	184	220

Mit alkoholischem Ammoniak liefert das Erysolin einen *Sulfoharnstoff* CH₃—SO₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—NH—CS—NH₂, der in Alkohol sehr schwer löslich ist und sich als mikrokristallinisches Pulver abscheidet. Schmelzpunkt 143—144°.

0,1440 g gaben	16,7 ccm Stickgas bei 17°	und	746 mm Druck.
	Ber. für C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ S ₂	Gef.	
N	13,33	13,38	

Verseifung des Erysolins. δ-Aminobutylmethylsulfon,



0,94 g Erysolin wurden mit etwa 1½ Mol. n-Salzsäure versetzt und bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (etwa 8 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand aus 100 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert. *Das salzsaure Salz der dem Erysolin zugrunde*

¹⁾ Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3416 (1909).

liegenden Base wurde so in einer Ausbeute von 80 Proz. der Theorie gewonnen. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpt. 160° und ist in Wasser sehr leicht, in heißem Alkohol ziemlich (etwa 1:10), in kaltem fast nicht löslich.

0,2115 g gaben	0,2610 BaSO ₄ .	
	Ber. für C ₅ H ₁₃ O ₂ NS.HCl	Gef.
S	17,11	16,95

Das Chloroplatinat scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der Komponenten auf Zusatz von Alkohol in sehr kleinen, hellgelben, algenartig verästelten Büschelchen aus. Es zersetzt sich bei $205-207^{\circ}$.

0,1869 g gaben	0,0509 Pt.	
	Ber. für (C ₅ H ₁₃ O ₂ NS) ₂ .H ₂ PtCl ₆	Gef.
Pt	27,39	27,23

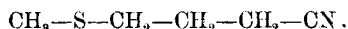
Oxydation der Base C₅H₁₃O₂NS mit rauchender Salpetersäure.

0,5 g des obigen salzsauren Salzes wurden im Rohr mit 5 ccm roter rauchender Salpetersäure 2 Stunden lang auf 200° erhitzt. Aus dem Rohrinhalt konnten, analog wie es beim Cheirolin beschrieben, 0,24 g Bariumsals der Methylsulfonsäure isoliert werden. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,2008 g gaben	0,2846 BaSO ₄ (S-Bestimmung).	
	Ber. für Ba(CH ₃ .SO ₃) ₂	Gef.
S	19,58	19,47

II. Aufbau des δ -Aminobutylmethylsulfons und seine Überführung in Erysolin.

γ -Methylsulfidbutyronitril,



20,8 g Chlorbutyronitril, nach Gabriel¹⁾ aus Trimethylenchlorbromid und Cyankalium dargestellt, wurden in eine eiskalte absolut-alkoholische Lösung der berechneten Menge Natriummercaptopid gegossen. Die Reaktion

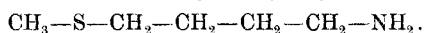
¹⁾ Gabriel, a. a. O.

trat alsbald unter spontaner Erwärmung und Ausscheidung von Bromnatrium ein und wurde nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stunde durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der flüssige Rückstand mit Äther aufgenommen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther hinterließ beim Eindampfen das *Sulfidnitril*, das durch Destillation gereinigt wurde. Der Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei 218° . Die Ausbeute betrug 14,4 g, d. h. etwa 63 Proz. der Theorie.

0,3056 g gaben 0,6229 BaSO₄.

	Ber. für C ₅ H ₉ NS	Gef.
S	27,82	28,00

δ-Aminobutylmethylsulfid,



14,4 g γ -Methylsulfidbutyronitril wurden in absolutem Alkohol mit Natrium in der Siedehitze reduziert. Das entstandene Amin war sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig und wurde deshalb nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers erst mit Ätzkali, dann über Bariumoxyd getrocknet. Das *Aminosulfid* siedet bei 188 bis 190° und stellt eine farblose, stark basische, piperidinähnlich riechende, hygroskopische Flüssigkeit dar. Seine verdünnten wäßrigen Lösungen verbreiten einen an *Krebse oder Hummer* erinnernden Geruch. Mit Wasser, Alkohol und Äther ist sie in jedem Verhältnis mischbar.

0,1768 g gaben 0,3434 BaSO₄.

0,2776 g „ 0,5157 CO₂ und 0,2677 H₂O.

0,2191 g „ 21,4 cem Stickgas bei $15,5^{\circ}$ u. 757 mm Druck.

	Ber. für C ₅ H ₁₃ NS	Gef.
C	50,42	50,66
H	10,92	10,79
N	11,77	11,51
S	26,89	26,69

Das salzsaure Salz läßt sich durch Krystallisation aus wasserfreiem Aceton in schönen, farblosen Blättchen vom Schmelzpt. $153\text{—}154^{\circ}$ gewinnen.

0,1886 g	gaben	0,1753	AgCl.
0,1859 g	„	0,2814	BaSO ₄ .
	Ber. für	C ₅ H ₁₃ NS.HCl	Gef.
S		20,58	20,79
Cl		22,81	22,99

*Das neutrale Oxalat*¹⁾ krystallisiert aus Wasser auf Zusatz von Alkohol in farblosen, derben Rhomboedern. Es zersetzt sich bei 202°.

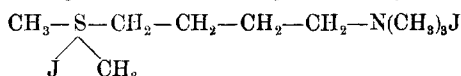
Das Pikrat kommt aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 116—118°.

Das Pikrolonat bildet, ebenfalls aus Alkohol krystallisiert, kanariengelbe, derbe Tafeln, die sich zwischen 172 und 174° zersetzen.

Aus δ -Aminobutylmethylsulfid und Schwefelkohlenstoff erhält man den *Di-(δ -methylsulfidbutyl)sulfoharnstoff*, (CH₃—S—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—NH)₂CS. Er schmilzt bei 42—45°.

0,1768 g	gaben	0,4470	BaSO ₄ .
	Ber. für	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ S ₃	Gef.
S		34,28	34,38

N-S-Dijodmethylat des δ -Dimethylaminobutylmethylsulfids,



2,38 g Base wurden in 20 ccm Methylalkohol mit einem großen Überschuß (15 g) von Jodmethyl und unter sukzessivem Zusatz von Natriummethylatlösung in bekannter Weise²⁾ in die quartäre Verbindung übergeführt. Die Reaktionslösung wurde dann eingedunstet und der ölige Rückstand mit absolutem Äthylalkohol behandelt, wobei er sich in einen Krystallbrei verwandelte. Durch Lösen in wenig Methylalkohol und Ausfällen mit Äthylalkohol wird die Verbindung gereinigt und so in farnkrautartig gruppierten, farblosen Nadelchen erhalten.

¹⁾ Die fehlenden analytischen Belege der Salze finden sich in der Dissertation von H. Kaufmann, Jena 1912.

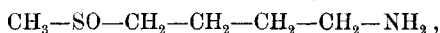
²⁾ Vgl. Schneider, diese Annalen **375**, 248—249 (1910).

Das Jodid ist stark hygroskopisch und schmilzt bei 142°. Merkwürdigerweise ist es in Methylalkohol außerordentlich leicht, in Äthylalkohol dagegen auch beim Erwärmen sehr wenig löslich.

	0,2676 g gaben 0,2924 AgJ.	
	Ber. für C ₆ H ₂₃ NSJ ₂	Gef.
J	58,94	59,06

Ein *N*-Monojodmethylat analog dem der Cheirolinreihe¹⁾ konnte weder neben dem obigen Dijodid aus dessen Mutterlaugen isoliert, noch aus ihm durch Abspaltung des am Schwefel gebundenen Jodmethyls durch Kochen mit Alkohol gewonnen werden. Beim Kochen der äthylalkoholischen Lösung wird das Salz auch nach längerer Zeit nicht verändert, sondern scheidet sich beim Erkalten unzersetzt wieder aus.

δ-Aminobutylmethylsulfoxyd,



wurde durch Oxydation des Sulfidamins in Acetonlösung mit konz. Wasserstoffsulfoxyd nach Maud Gadzer und Samuel Smiles²⁾ dargestellt. Die freie Base stellt ein basisch riechendes, weder bei Atmosphärendruck noch im Vakuum unzersetzt destillierbares Öl dar. Ihr äußerst hygroskopisches Chlorhydrat konnte wegen seiner geringen Krystallisationsfähigkeit nicht rein erhalten werden. Wir beschränkten uns daher darauf, die Verbindung durch Darstellung einiger gut krystallisierender Salze zu charakterisieren.

Das neutrale Oxalat kommt aus Alkohol in schönen, farblosen, rhombischen Tafeln, die sehr hygroskopisch sind und nur schwer völlig trocken erhalten werden können. Die Verbindung schmilzt daher auch unscharf zwischen 174 und 179°.

	0,1687 g gaben 0,2207 BaSO ₄ .	
	Ber. für (C ₅ H ₁₃ ONS) ₂ ·C ₂ O ₄ H ₂	Gef.
S	17,78	17,97

¹⁾ Schneider, diese Annalen **375**, 249 (1910).

²⁾ Zentralbl. **1909** I, 350.

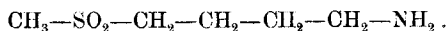
Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol beim Erkalten der konzentrierten heißen Lösung der Komponenten in charakteristischen, braunen, derbkörnigen Krystallen vom Schmelzp. 149°.

0,1105 g	gaben 14,6 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.	
	Ber. für C ₁₁ H ₁₆ O ₈ N ₄ S	Gef.
N	15,38	15,45

Das Pikrolonat, in analoger Weise hergestellt, bildet winzige, gelbe, prismatische Nadelchen, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

0,1445 g	gaben 21,81 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.	
	Ber. für C ₁₅ H ₂₁ O ₈ N ₅ S	Gef.
N	17,56	17,53

δ-Aminobutylmethylsulfon,



12,7 g salzsaures Aminosulfid wurden in wäßriger Lösung wie früher das Sulfid der Cheirolinreihe¹⁾ mit einer Permangansäurelösung aus 17,2 g Kaliumpermanganat oxydiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes war ebenfalls die gleiche, wie in früheren Fällen beschrieben. Die Ausbeute an salzsaurem Sulfonamin betrug etwa 82 Proz. der Theorie. Aus dem Salze wurde die *Sulfonbase* durch Umsetzung mit der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, Abfiltrieren und Eindampfen in Freiheit gesetzt. Das so gewonnene stark basische, sirupöse Öl wurde im Vakuum der Gädepumpe bei einem Druck von 4 mm destilliert. Es ging unter diesen Bedingungen ohne jede Zersetzung bei einer Temperatur von 165° über. Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit zu einer farblosen, sehr hygroskopischen Krystallmasse. Das Sulfonamin ist in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich, in Äther unlöslich. Es schmilzt bei 42°.

0,2467 g	gaben 0,3584 CO ₂ und 0,1888 H ₂ O.	
0,0889 g	„	7,1 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck
0,1634 g	„	0,2530 BaSO ₄ .

¹⁾ Schneider, diese *Annalen* **375**, 251 (1910).

	Ber. für $C_5H_{13}O_2NS$	Gef.
C	39,73	39,62
H	8,60	8,56
N	9,27	9,40
S	21,19	21,27

Das salzsaure Salz des synthetischen δ -Aminobutylmethylsulfons scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen Blättchen ab, die gleich dem durch Verseifung des Erysolins erhaltenen Hydrochlorid $C_5H_{13}O_2NS.HCl$ bei 160° schmelzen. Auch die Mischprobe beider Salze zeigt den gleichen Schmelzpunkt. Die Identität beider Verbindungen geht schließlich auch aus dem gleichen Krystallhabitus und den gleichen Löslichkeitsverhältnissen hervor.

0,2906 g gaben 0,3639 $BaSO_4$.

0,1829 g „ 0,1395 $AgCl$.

	Ber. für $C_5H_{13}O_2NS.HCl$	Gef.
S	17,07	17,20
Cl	18,91	18,86

Das Chloroplatinat der synthetischen Verbindung zersetzt sich auch bei 205 — 207° und stimmt in seinen sonstigen Eigenschaften ebenfalls vollkommen mit dem aus Erysolin gewonnenen überein.

0,2066 g gaben 0,0564 Pt.

	Ber. für $(C_5H_{13}O_2NS)_2.H_2PtCl_6$	Gef.
Pt	27,39	27,30

Da zur Charakterisierung des Sulfonamins aus Erysolin nur sehr kleine Mengen Material zur Verfügung standen, wurde das δ -Aminobutylmethylsulfon durch Darstellung einiger Salze und Derivate aus synthetischem Material näher gekennzeichnet.

Das Chloraurat¹⁾ krystallisiert aus Methylalkohol in schönen, derben, goldgelben Tafeln vom Schmelzpt. 187 bis 189° . Es ist äußerst leicht löslich in Wasser und Äthylalkohol.

Das Pikrat stellt, aus Alkohol krystallisiert, hellgelbe, winzige, dicht verfilzte Härchen dar. Es zersetzt sich bei 216° .

¹⁾ Bezüglich der analytischen Belege vgl. Anm. 1 S. 10.

Das Pikrolonat kommt aus Alkohol in goldgelben, radial gruppierten Nadeln, die bei 144° schmelzen und sich bei 205° zersetzen.

Das Jodmethylat des δ -Dimethylaminobutylmethylsulfons, $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, in üblicher Weise aus δ -Aminobutylmethylsulfon und Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat dargestellt und aus Äthylalkohol krystallisiert, bildet farblose, federartig angeordnete, gezackte Nadeln vom Schmelzpt. 138° . Es löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol.

0,2846 g gaben 0,2085 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NSJ}$	Gef.
J	39,56	39,60

Der *sym. Di-(δ -methylsulfonbutyl-)sulfoharnstoff*, $(\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH})_2\text{CS}$, entsteht aus δ -Aminobutylmethylsulfon und Schwefelkohlenstoff. Er krystallisiert nur sehr schwer aus seiner heißen alkoholischen Lösung. Meist scheidet er sich zunächst ölig ab, um dann als kompakte Masse zu erstarren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147° .

0,1081 g gaben 0,2178 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_3$	Gef.
S	27,90	27,68

Überführung des synthetischen δ -Aminobutylmethylsulfons in Erysolin.

Da die Verwandlung des γ -Aminopropylmethylsulfons in das Cheirolin nach der Hofmannschen Methode der Zersetzung des Quecksilberdithiocarbaminats durch Hitze nur schlechte Ausbeuten und ein durch Sulfoharnstoff verunreinigtes Produkt lieferte, benutzten wir zur Überführung des δ -Aminobutylmethylsulfons in das zugehörige Senföl, das Erysolin, die von J. v. Braun¹⁾ aufgefundene Senfölsynthese, bei der sich alle Reaktionen in der Kälte abspielen.

¹⁾ J. v. Braun, a. a. O.

6,23 g salzsaures Aminosulfon wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung umgesetzt, die Lösung vom Natriumchlorid abfiltriert und mit 1,27 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach Eintritt neutraler Reaktion ließen wir unter häufigem Umrühren und guter Kühlung eine Lösung von 2,11 g Jod in 50 ccm absolutem Alkohol zufließen. Das anfangs teilweise harzig abgeschiedene Dithiocarbaminat ging dabei in Lösung, und ein anderer harziger Körper, offenbar das Thiuramdisulfid, schied sich dafür gegen Ende der Reaktion aus. Ohne Rücksicht auf diese Abscheidung wurde mit Natriumäthylatlösung in geringem Überschuß versetzt und darauf nochmals, wieder unter guter Kühlung, die gleiche Menge Jod, in Alkohol gelöst, zugegeben. Nach völliger Entfärbung der Lösung wurde vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, der Alkohol verdampft und der noch warme ölige, dickflüssige Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche wurde der Äther bis auf ein Volumen von 200 ccm abgetrieben. Beim Erkalten krystallisierte das *δ*-Thiocarbimidobutylmethylsulfon in schönen, farblosen Prismen aus, die im Habitus ganz denen des Erysolins glichen und auch wie dieses bei 59—60° schmolzen. Eine Mischprobe mit natürlichem Erysolin wies denselben Schmelzpunkt auf. Die Ausbeute betrug etwa 59 Proz. der Theorie. Das bei anderen Senfölsynthesen so störende Auftreten von Sulfoharnstoff als Nebenprodukt der Reaktion konnte bei diesem Verfahren nicht beobachtet werden.

0,1710 g gaben 0,2350 CO₂ und 0,0897 H₂O.

0,1478 g „ 0,3584 BaSO₄.

	Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₂ NS ₂	Gef.
C	37,27	37,48
H	5,74	5,87
S	33,16	33,31