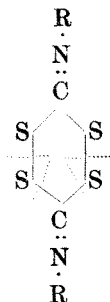


Verbindungen dieser Form dürften vollkommen stabil sein und sich leicht nachweisen lassen, da der bisher bekannte Repräsentant dieser Gruppe — das Dimethylimidodimethylentrisulfid (Formel IV), welches Freund (l. c.) durch Umlagerung des isomeren

dimethylirten Disulfazolidinderivats, 
$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \cdot \ddot{\text{C}} \\ \text{S} \cdot \ddot{\text{C}} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
 gewonnen hat, sich

als vollkommen beständige Verbindung erwiesen hat.

Das Nichtauftreten dieser Körper bei unserer Reaction dürfte vielleicht darin seinen Grund haben, dass der ganz symmetrische Bau der Verbindungen:



ein vollkommen analoges Verhalten beider Hälften des Moleküls bedingt, demzufolge sich dasselbe glatt in zwei Atome Schwefel und zwei Moleküle Senföl zerlegen muss.

## 122. J. v. Braun und K. Rumpf: Ueber einige Senföle und Sulfoharnstoffe der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Von den bereits in grösserer Anzahl bekannten und nach verschiedenen Richtungen charakterisirten Basen der hydroaromatischen und der Terpen-Reihe sind bis jetzt weder die Senföle, noch die dialkylirten Sulfoharnstoffe dargestellt worden. Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen über die Bildung und das Verhalten der disubstituirten Thiaramidisulfide wurden daher verworther, um die Kenntniss einiger hierhergehöriger Körper zu vermitteln.

Als Ausgangsmaterial dienen: Methylcyclohexylamin (erhalten durch Reduction des Methylcyclohexanonoxims), Camphylamin, Pinyllamin (erhalten durch Reduction des Nitrosopinens), Thuylamin und *l*-Menthylamin (aus den Oximen der entsprechenden Ketone).

Alle diese Amine verbinden sich mit Schwefelkohlenstoff leicht zu den entsprechenden Dithiocarbamaten; Letztere lassen sich sehr glatt in der beschriebenen Weise in die Disulfide überführen, die man in flüssiger Form erhält. Beim Erwärmen zerfallen die Disulfide vorwiegend in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Dialkylsulfoharnstoff, daneben tritt noch stets schwacher Senfölgernuch auf. Die Lösungen der Disulfide in alkoholischem Alkali liefern beim Behandeln mit Jod die entsprechenden Senföle, die mit Wasserdampf abgeblasen und unter vermindertem Druck fractionirt werden. Sie stellen farblose Flüssigkeiten von schwachem, nicht unangenehmem Geruch dar; die Ausbeuten sind beim Methylcyclohexylamin nahezu quantitativ, bei den anderen Basen geringer; doch sank die Ausbeute selbst bei Verarbeitung kleiner Mengen Base (2—5 g) nie unter 50 pCt. der Theorie. Mit den Ausgangsbasen verbinden sich die Senföle zu denselben dialkylirten Sulfoharnstoffen, die direct durch Zersetzung der Thiuramdisulfide erhalten werden. Diese zeichnen sich fast alle durch mangelnde Krystallisationsfähigkeit aus. Mit Anilin entstehen phenylirte Sulfoharnstoffe, identisch mit denen, die z. Th. schon früher aus Phenylsenföl und den entsprechenden Aminen erhalten worden sind.

Methylcyclohexylsenföl,  $C_7H_{13}.N:CS$ , siedet unter 13 mm Druck bei  $115.5^\circ$ .

0.1772 g Sbst.: 0.4015 g  $CO_2$ , 0.1348 g  $H_2O$ .

$C_8H_{13}NS$ . Ber. C 61.84, H 8.46.

Gef. » 61.80, » 8.53.

Mit Anilin vermischt, erstarrt die Verbindung sehr schnell unter Bildung des schon von Th. am Ende <sup>1)</sup> kurz erwähnten Methylcyclohexyl-Phenyl-Thioharnstoffs. Derselbe schmilzt bei  $92^\circ$ .

0.1400 g Sbst.: 0.3471 g  $CO_2$ , 0.0993 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{20}N_2S$ . Ber. C 67.65, H 8.13.

Gef. » 67.62, » 7.95.

Beim Vermischen mit Methylhexylamin tritt Erwärmung ein, die Masse bleibt aber flüssig. Beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure wird der Dimethylcyclohexylsulfoharnstoff in fester Form gewonnen. Schmp.  $119^\circ$ . Denselben Schmelzpunkt zeigte auch das durch Zersetzung des Dimethylcyclohexyl-Thiuramdisulfids gewonnene Product.

0.1440 g Sbst.: 0.3524 g  $CO_2$ , 0.1365 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{28}N_2S$ . Ber. C 67.06, H 10.54.

Gef. » 66.74, » 10.63.

Camphylsenföl,  $C_{10}H_{17}.N:CS$ , welches vor einiger Zeit Goldschmidt und Schulhof <sup>2)</sup> durch Destillation des camphyl-

<sup>1)</sup> Dissertation, Göttingen 1894.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 713 [1886].

dithiocarbaminsauren Camphylamins mit Quecksilberchlorid in einer kleinen, zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge erhielten, siedet unter 25 mm Druck bei 160°.

0.1112 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{11}H_{17}NS$ . Ber. N 7.18. Gef. N 7.38.

Der durch Vermischen mit Camphylamin unter beträchtlicher Erwärmung entstehende Dicapphylsulfharnstoff konnte nicht in fester Form gewonnen werden. Mit Anilin wird der Camphylphenylsulfharnstoff vom Sdp. 120° gebildet.

Pinylsenfö,  $C_{10}H_{15}.N:CS$ , zeigt bei 14 mm Druck den Sdp. 142—143°.

0.1851 g Sbst.: 0.2152 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{15}NS$ . Ber. S 16.58. Gef. S 15.97.

Durch Zersetzung des Dipinylthiuramdisulfids wurde ein Sulfharnstoff vom Schmp. 189° erhalten. Derselbe erwies sich aber bei der Analyse als nicht ganz rein. Zur Darstellung des Körpers aus dem Senfö und Pinyllamin reichte der kleine Vorrath an Pinyllamin nicht aus.

Thujylsenfö,  $C_{10}H_{17}.N:CS^1)$ . Siedet bei 126—128° (14 mm Druck).

0.0919 g Sbst.: 0.2255 g  $CO_2$ , 0.0733 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}NS$ . Ber. C 67.70, H 8.72.

Gef. » 66.93, » 8.91.

Auch hier liess sich der Dithujylthioharnstoff nicht in reiner, krystallisirter Form erhalten. Der Thujylphenylthioharnstoff — auf zweierlei Weise erhalten — schmilzt bei 107—108°.

0.1985 g Sbst.: 0.5136 g  $CO_2$ , 0.1503 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{24}N_2S$ . Ber. C 70.90, H 8.14.

Gef. » 70.58, » 8.47.

Menthylsenfö,  $C_{10}H_{19}.N:CS$ , destillirt unter 12 mm Druck bei 138°.

0.1111 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{11}H_{19}NS$ . Ber. N 7.18. Gef. N 7.50.

Mit Anilin liefert es den schon bekannten Menthylphenylthioharnstoff (Schmp. 135°), mit Menthylamin, den auch auf dem anderen Wege leicht darstellbaren Dimenthylthioharnstoff vom Schmp. 200°.

0.1077 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{21}H_{40}N_2S$ . Ber. N 7.95. Gef. N 8.20.

Wie Vorversuche gezeigt haben, reagiren die Sulfharnstoffe der hydroaromatischen Reihe mit derselben Leichtigkeit mit Halogenalkylen, wie dies für Derivate der Fett- und aromatischen Reihe schon seit Langem bekannt ist. Da die hierbei entstehenden Verbindungen  $RN:C \begin{smallmatrix} \text{NH.R} \\ \text{S.R} \end{smallmatrix}$  bekanntlich leicht Mercaptan abspalten, so

<sup>1)</sup> Dargestellt von Hrn. M. F. Bengen.

steht zu hoffen, dass man auf diesem Wege zu bis jetzt noch unbekannten hydroaromatischen Carbodimimiden,  $R.N:C:C.R$ , und Guanidinen,

$\begin{array}{c} \text{NH.R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C:N.R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.R} \end{array}$ , gelangen wird. Versuche nach dieser Richtung sollen demnächst in Angriff genommen werden.

**123. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong:**  
**Ueber die isomeren Acetohalogen-Derivate der Zucker und die**  
**Synthese der Glucoside.**

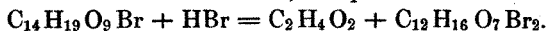
(II. Mittheilung<sup>1)</sup>.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Einwirkung der wasserfreien flüssigen Salzsäure auf die beiden isomeren Pentacetylglucosen, welche zur Entdeckung der  $\alpha$ -Acetochlorglucose und zu einer bequemen Darstellung der  $\beta$ -Verbindung führte, findet viel rascher statt als wir früher angenommen haben. Sobald die Lösung der Acetylglucose eingetreten, ist auch die Reaction beendet, und dazu bedarf es bei Zimmertemperatur nur  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Diese Beobachtung ist wichtig für die Bereitung der Bromverbindungen, denn wie schon in der ersten Mittheilung kurz erwähnt wurde, geht die Wirkung des Bromwasserstoffs über die Bildung der Acetobromglucose hinaus, und es entsteht ein schwer lösliches bromreicheres Product. Für die Darstellung der einfachen Acetobromglucose ist deshalb die Behandlung mit flüssigem Bromwasserstoff auf  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zu beschränken.

Dauert dieselbe 20 Stunden wie früher angegeben, so hat man schon ein Gemisch des einfachen und des complicirten Bromkörpers, und nach 8-tägiger Einwirkung des Bromwasserstoffs ist die erste Bromverbindung fast vollständig verschwunden. Der hochschmelzende Bromkörper hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}O_7Br_2$  und entsteht aus der Acetobromglucose in derselben Weise wie diese aus der Pentacetylglucose, d. h. durch Ablösung von einem Molekül Essigsäure, an dessen Stelle ein Bromatom tritt, entsprechend der Gleichung:



Wir nennen die neue Verbindung vorläufig Acetodibromglucose. In ihr sind die beiden Bromatome verschieden gebunden, denn eines davon wird ebenso leicht abgelöst, wie in der einfachen Acetobromglucose. Schüttelt man zum Beispiel die feingepulverte Substanz mit

<sup>1)</sup> I. Mittheilung diese Berichte 34, 2885 [1901].