

Diese Frage musste durch die Oxydation des Ketons zu unterscheiden sein, indem unter obiger Annahme hierbei die bekannte *m*-Nitroanissäure vom Schmelzpunkt 186—187° erhalten werden muss. In der That erhielten wir beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Säure von dem angegebenen Schmelzpunkte, so dass aller Wahrscheinlichkeit nach dem Ketone die obige Constitutionsformel zukommt.

Auch mit *o*-Nitrophenetol haben wir bereits die gleiche Synthese ausgeführt und hierbei ein Keton erhalten, welches in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 66—67° erhalten wurde.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

524. A. Friedmann und L. Gattermann: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Leuckart gefunden hat (diese Berichte XVIII, 876, 2338 sowie Journ. f. pract. Chemie 41, 301) vereinigt sich Phenylcyanat mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Säureaniliden. Z. B. $C_6H_5NCO + C_6H_6 = C_6H_5NHCO \cdot C_6H_5$. Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle der Isocyanate die diesen analogen Schwefelverbindungen, d. h. die leicht zugänglichen Senföle anzuwenden, wobei man zu den Thioaniliden von Monocarbonsäuren gelangen musste. Unseres Wissens hat Leuckart diesen Versuch seiner Zeit bereits angestellt, allerdings ohne Erfolg; und der eine von uns, in der festen Ueberzeugung, dass die Reaction durchführbar sein müsse, hat ihn vor Jahren wiederholt, jedoch ebenfalls mit negativem Resultate. Im Besitz von sehr wirksamem Aluminiumchlorid haben wir die Reaction nochmals versucht, und es ist uns jetzt gelungen, dieselbe in dem gewünschten Sinne durchzuführen.

Benzol und Phenylsenföl.

5 g Phenylsenföl werden mit 10 g Benzol vermischt, allmählich mit 10 g feinpulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch ca. 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Vollendung der Reaction hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Mischung nach dem Erwärmen noch 24 Stunden sich selbst zu überlassen. Man versetzt dann vorsichtig mit Wasser, wodurch die Aluminiumdoppelverbindungen zersetzt werden und leitet solange Wasser-

dampf ein, bis keine Oeltröpfchen mehr übergehen. Beim Abkühlen des Rückstandes erstarrt das in Wasser unlösliche Reactionsproduct und kann durch Abfiltriren gewonnen werden. Wie unsere Versuche ergaben, ist dasselbe kein einheitlicher Körper, sondern dasselbe besteht aus dem in Alkali löslichen Thiobenzanilid und einem in Alkali unlöslichen Körper, welcher auch in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Um diese von einander zu trennen, erwärmt man mit verdünnter Kalilauge, filtrirt und säuert das alkalische Filtrat an. Der hierdurch ausgefallte Körper erwies sich als Thiobenzanilid, welches nach folgender Gleichung entstanden ist: $C_6H_5NCS + C_6H_6 = C_6H_5NHCS \cdot C_6H_5$.

Der in Alkali unlösliche Körper krystallisirt aus Alkohol, in dem er in der Kälte sehr schwer löslich ist, in hellgelben, lebhaft glänzenden, langen Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 154° zeigen. Die Analyse ergab Werthe, welche auf eine Verbindung von 2 Mol. Phenylsenföl mit 1 Atom Schwefel stimmen.

| Berechnet für $2(C_6H_5NCS) + S$ | | Gefunden |
|----------------------------------|-------|------------|
| C | 55.63 | 55.83 pCt. |
| H | 3.31 | 3.50 » |
| N | 9.27 | 9.49 » |
| S | 31.79 | 31.65 » |

Um über die Constitution dieses Körpers Aufklärung zu erhalten, führten wir eine Kalischmelze desselben aus. Beim Eintragen in das geschmolzene Alkali entweichen grosse Mengen von Phenylsenföl, während sich im Alkali unschmelzbare Krystallblättchen abcheiden. Wir hofften beim Ansäuern eine Säure zu erhalten, allein wir erhielten nur eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung einer kleinen Menge Schwefel. Da wir vermutheten, dass der Körper allein aus dem Phenylsenföl ohne Zuthun des Benzols entstanden sei, so untersuchten wir die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Phenylsenföl allein. Trägt man 5 g Aluminiumchlorid in die gleiche Gewichtsmenge Senföl ein, so tritt eine lebhafte Erwärmung ein, indem sich eine Doppelverbindung beider bildet. Nachdem die Mischung $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde dieselbe mit Wasser zersetzt und Wasserdampf eingeleitet. Es hinterblieb hierbei ein nicht flüchtiger, fester Körper, welcher aus Alkohol krystallisirt, sich mit dem oben erhaltenen als identisch erwies. Da beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid sich ein intensiver Geruch nach Phenylisonitril bemerkbar machte, so muss der Körper nach folgender Gleichung entstanden sein: $3(C_6H_5NCS) = (C_6H_5NCS)_2S + C_6H_5NC$.

Wir vermuthen, dass dieser Körper, welchen wir vorläufig als Phenylsenfölsulfid bezeichnen wollen, identisch ist mit einer Substanz, welche Proskauer und Sell (diese Berichte IX, 1262) erhielten,

Wir haben ferner die gleiche Reaction auf Homologe des Phenylsenföls und Benzols ausgedehnt, und bereits eine grössere Anzahl von Thioaniliden und Senfölsulfiden dargestellt. Ueber diese Körper, sowie über Derivate derselben wird später in einer ausführlichen Abhandlung berichtet werden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

525. K. Tust und L. Gattermann: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Phenoläther.

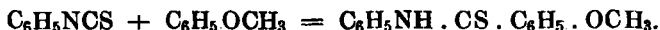
(Eingegangen am 1. December.)

Die in der vorigen Abhandlung beschriebene Condensation von Senfölen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verläuft bei weitem leichter, wenn man an Stelle der letzteren Phenoläther anwendet. Hier genügt ein kurzes Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade, um die Thioanilide in den meisten Fällen mit recht guter Ausbeute zu erhalten.

Anisol und Phenylsenföls.

Eine Lösung von 7 g Phenylsenföls und 6 g Anisol in 12 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 8 g Aluminiumchlorid versetzt und die Mischung eine halbe Stunde schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Wasser zersetzt, wobei sich ein von reichlichen Mengen gelber Krystalle durchsetztes Oel abscheidet. Dasselbe wurde von der wässrigen Lösung getrennt, mit wenig Alkohol aufgenommen und an der Saugpumpe abfiltrirt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man so gelbe Krystalle, welche bei 153—154° schmelzen. Eine Analyse erwies dieselben als das Thioanilid der Anissäure.

Die stattgefundenene Reaction findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Da die Reaction hier äusserst schnell sich vollzieht, so bildet sich nicht wie bei den Kohlenwasserstoffen neben dem Thioanilid ein Senfölsulfid.

| Ber. für | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$ | Gefunden | | |
|----------|--|----------|------|---------|
| C | 69.13 | 68.98 | — | — pCt. |
| H | 5.34 | 5.79 | — | — „ |
| N | 5.76 | — | 5.78 | — „ |
| S | 13.16 | — | — | 13.66 „ |