

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.

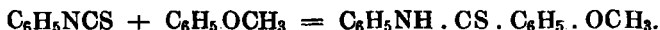
(Eingegangen am 1. December.)

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 „

Die Substanz erweist sich als Thioanilid, indem sie sich in wässrigen Alkalien auflöst und durch Säuren wieder ausgefällt wird.

Versetzt man die alkalische Lösung mit rothem Blutlaugensalz, so findet Oxydation statt, indem der Körper $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot C_6H_4OCH_3$ gebildet wird.

Da derselbe nicht mehr in Alkali löslich ist so scheidet er sich bei der Oxydation ab und kann durch Krystallisation aus Eisessig in Form von farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135° erhalten werden.

Die Analyse ergab.

Ber. für $C_{14}H_{11}NSO$		Gefunden	
C	69.71	69.48	— pCt.
H	4.52	4.56	— „
S	13.27	—	13.01 „

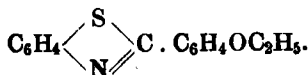
Was die Constitution des oben beschriebenen Anilides betrifft, so haben wir zur Zeit eine Verseifung desselben noch nicht ausgeführt; es dürfte jedoch kaum zu bezweifeln sein, dass das Thioanilid der Anissäure vorliegt.

Phenetol und Phenylsenföl

reagiren noch leichter auf einander. Beim Eintragen des Aluminiumchlorides wird die Reaction so lebhaft, dass ein stürmisches Sieden des Schwefelkohlenstoffes eintritt. Erhitzen auf dem Wasserbade ist in diesem Falle unnöthig, denn man erhält nach dem sofortigen Zersetzen mit Wasser eine reichliche Ausbeute von Thioanilid; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 143° und ist ebenfalls in wässrigen Alkali löslich.

Ber. für $C_6H_5NHCSC_6H_4OC_2H_5$		Gefunden	
C	70.03	69.95	— pCt.
H	5.83	5.49	— „
S	12.45	—	12.56 „

Bei der Oxydation mit Blutlaugensalz erhält man ein in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirendes Oxydationsproduct von der Formel



Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{13}ONS$		Gefunden	
C	70.58	70.37	— — pCt.
H	5.09	5.25	— — „
N	5.49	—	5.72 — „
S	12.54	—	— 12.52 „

α -Naphthyläthyläther und Phenylsenföl,

mit Aluminiumchlorid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt liefern das Thioanilid $C_6H_5NH.CS.C_{10}H_8.O.C_2H_5$, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200° krystallisirt. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

Ber. für $C_{14}H_{19}ONS$	Gefunden
S 10.42	10.71 pCt.

Anisol und *o*-Tolylsenföl.

o-Tolylsenföl reagirt mit Phenoläthern sowie mit Kohlenwasserstoffen schwieriger als Phenyl- resp. *p*-Tolylsenföl. Selbst nach 4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Ausbeute nur eine mässige. Das Thiotoluid der Anissäure krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 95°.

Ber. für $CH_3C_6H_4NHCSC_6H_4OCH_3$	Gefunden
S 12.45	12.42 pCt.

Der Körper ist in Alkali löslich.

Phenetol und *o*-Tolylsenföl

führen zu einem Thioanilid, welches gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 106° bildet.

Ber. für $C_{16}H_{17}ONS$	Gefunden
S 11.81	11.60 pCt.

Anisol und *p*-Tolylsenföl.

Angewandte Mengen: 4 g Senföl, 3 g Anisol, 10 ccm Schwefelkohlenstoff, 6 g Aluminiumchlorid.

Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen resultirte ein Anilid in guter Ausbeute, welches gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157° bildet.

Ber. für $CH_3C_6H_4NHCSC_6H_4OCH_3$	Gefunden
S 12.45	12.77 pCt.

Phenetol und *p*-Tolylsenföl

vereinigen sich zu einem Thioanilid vom Schmelzpunkt 151°.

Ber. für $C_{16}H_{17}ONS$	Gefunden
S 11.81	12.0 pCt.

Das Oxydationsproduct bildet farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°.

Ber. für $C_{16}H_{15}ONS$	Gefunden
S 11.89	11.51 pCt.

Aus

m-Xylolsenföl und Phenetol

erhielten wir gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°.

Ber. für $C_{17}H_{19}ONS$	Gefunden
S 11.23	11.12 pCt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.