

107. Franz Sachs und Hermann Loevy:
 Ueber das Verhalten von Senfölen gegen magnesiumorganische
 Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

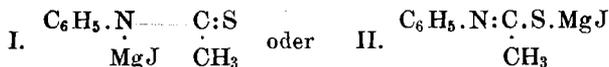
(Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 10. Februar 1903.)

Die in jüngster Zeit in so mannigfaltiger Richtung untersuchten magnesiumorganischen Verbindungen sind bisher zu synthetischen Zwecken fast ausschliesslich in der Art verwendet worden, dass man sie mit Körpern zur Reaction brachte, die zwischen Kohlenstoff einerseits und Sauerstoff oder Stickstoff andererseits eine mehrfache Bindung enthielten. Nur Houben und Kesselkaul¹⁾ haben in einer vorläufigen Mittheilung angegeben, dass sie auch eine Addition von Schwefelkohlenstoff an magnesiumorganische Verbindungen untersucht und dabei Dithiosäuren erhalten hätten. Es war daher von Interesse, das Verhalten anderer schwefelhaltiger Körper zu untersuchen. Hierfür waren in erster Reihe die Senföle geeignet, da sie leicht zugänglich sind und auch sonst sich in glatter Weise bei Anlagerungsreactionen verwenden lassen.

In der That zeigte es sich, dass beim Zusammengeben von Phenylsenfölen mit einer magnesiumorganischen Verbindung sofort Reaction eintrat, die sich zwar nicht, wie gewöhnlich durch Abscheidung eines schwerlöslichen Productes äusserte, sondern dadurch, dass der Aether in's Sieden gerieth.

Die Addition kann bei den Senfölen in verschiedener Weise erfolgen, da sowohl zwischen Kohlenstoff-Stickstoff, wie zwischen Kohlenstoff-Schwefel eine Doppelbindung vorhanden ist; danach musste z. B. aus Phenylsenfölen und Methyl-Magnesiumjodid entweder



und bei der darauf folgenden Zersetzung durch Wasser und Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{SH}$ entstehen. Diese letzten beiden Formeln stehen aber im Verhältnis der Thioamid- zur Isothioamid-Form: deshalb kann das Endproduct, das Thioacetanilid, nicht zur Entscheidung, an welcher Stelle die Addition stattgefunden habe, dienen. Da die Additionsproducte aber, wie erwähnt, in Aether löslich sind, ziehen wir die Formel II vor, zumal auch magnesiumorganische Verbindungen mit der Gruppe $\text{N} : \text{C}$, wie sie z. B. im Benzylidenanilin vorliegt, nicht zu reagiren scheinen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3695 [1902].

Ist das organische Radical der Magnesiumverbindung nicht zu klein (vom Isobutyl ab), so scheiden sich bei genügender Concentration die Additionsproducte nach dem Abkühlen in krystallisirter Form ab, bei den Methyl-, Aethyl- und Propyl-Derivaten bleiben nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum glasige Massen zurück. Die Thioanilide, die zum Theil schon bekannt sind, lassen sich auf diesem Wege in guter Ausbeute, meist zu 60–70 pCt., auf das angewandte Senföl berechnet, erhalten, ein weiterer Teil des Senföls kann unverändert wiedergewonnen werden.

Wenn man die Senföle als Derivate der Kohlensäure auffasst, kann man die beschriebene Reaction als eine Anwendung der von Grignard¹⁾, Houben und Kesselkaul²⁾ und von Zelinski³⁾ untersuchten Addition von Kohlendioxyd an magnesiumorganische Verbindungen (Synthese von Carbonsäuren) betrachten. Auch die Isocyanate, die nächsten Verwandten der Senföle, reagiren in analoger Weise unter schliesslicher Bildung von Aniliden, wie Blaise⁴⁾ kurz angegeben hat.

Experimenteller Theil.

Phenylsenföl und Methylmagnesiumjodid.

2 g Magnesiumband wurden mit 8 g Methyljodid und dem 6-fachen Volumen wasserfreien Aethers übergossen. Nachdem Lösung eingetreten war, gab man 5 g Phenylsenföl, mit etwas Aether verdünnt, hinzu. Es trat nach einigen Minuten starke Reaction ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach ihrer Beendigung wurde noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Da sich keine festen Producte abgeschieden hatten, wurde der Aether im Vacuum verdampft und der durchsichtige, etwas klebrige Rückstand direct mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich ein von Jod etwas gefärbtes Oel ab, das mit schwefliger Säure behandelt wurde. Dann wurde so lange Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, bis das überschüssige Methyljodid und Phenylsenföl verschwunden waren. Aus der erkalteten Lösung schied sich das Thioacetanilid in weissen Krystallen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den richtigen Schmp. 75° und alle Eigenschaften, die für das Thioacetanilid angegeben sind, besonders die Löslichkeit in verdünntem Alkali und die unveränderte Fällbarkeit daraus, zeigten.

0.1528 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 12.3 cem N (21°, 752 mm).

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 24, 435.

²⁾ Diese Berichte 35, 2519, 3695 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 2692 [1902].

⁴⁾ Compt. rend. 132, 40.

$C_6H_5.NH.CS.CH_3$. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.26.
Gef. » 63.58, » 5.97, » 9.20.

Phenylsenföl und Aethylmagnesiumjodid.

1.2 g Magnesium, 8.5 g Aethyljodid und 5 g Phenylsenföl wurden in derselben Weise verarbeitet, wie für die Methylverbindung angegeben ist. Die neue Verbindung, das Thiopropionanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH_3$, schied sich jedoch nicht aus der ziemlich verdünnten, wässrigen Lösung aus; diese musste vielmehr erst concentrirt werden, da das Product in Wasser ziemlich löslich ist. Weisse, glänzende Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 67—67.5°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, ausser in kaltem Ligroin und verdünnter Essigsäure; löslich in verdünntem Alkali und unverändert daraus fällbar.

0.145 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.2024 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 760 mm).

$C_9H_{11}NS$. Ber. C 65.45, H 6.67, N 8.48.
Gef. » 65.23, » 6.69, » 8.58.

Phenylsenföl und Phenylmagnesiumbromid.

Das schon früher auf verschiedenen anderen Wegen gewonnene Thiobenzanilid, $C_6H_5.NH.CS.C_6H_5$, wurde in einer Ausbeute von 65 pCt. erhalten, als 4 g Phenylsenföl, 0.8 g Magnesium und Brombenzol (8 g), dem etwas Jod zugesetzt war, zur Reaction gebracht wurden. Das Additionsproduct schied sich aus der ätherischen Lösung in diesem Falle direct in schön krystallisirter Form ab; es wurde abfiltrirt und in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Es bildete sich im ersten Moment ein gelbes Oel, das aber fast sofort zu einer gelben Krystallmasse erstarrte, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Essigsäure bei 101.5—102° schmolz. (In der Literatur ist 97.5—98.5° angegeben). Die Verbindung scheint äusserst hartnäckig einen etwas schwefelreicheren Körper zurückzuhalten (worauf die Analysen hindeuten), der sich auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht entfernen lässt. Die von anderen Forschern untersuchten Präparate scheinen sich ähnlich verhalten zu haben, wenigstens stimmt die einzige angeführte Schwefelbestimmung (15.59 pCt. Schwefel¹⁾), mit der unserigen fast genau überein, während Kohlenwasserstoffanalysen in der periodischen Literatur noch nicht angegeben sind, trotzdem die Verbindung bereits 4 Mal beschrieben ist.

0.1927 g Sbst.: 0.5107 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 0.3989 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1550 g Sbst.: 8.98 cccm N (16°, 767 mm). — 0.1174 g Sbst.: 0.1329 g $BaSO_4$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 192, 32 [1878].

$C_{13}H_{11}NS$. Ber. C 73.20, H 5.16, N 6.57, S 15.02.

Gef. » 72.28, 72.24, » 5.22, 5.30, » 6.81, » 15.54.

(Summe im Mittel 98.87.)

In der gleichen Weise wurden noch folgende Verbindungen dargestellt:

Thiobuttersäureanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH_2.CH_3$, aus Phenylsenföl und *n*-Propylmagnesiumbromid, weisse Nadeln vom Schmp. 32–33° aus verdünnter Essigsäure, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin.

0.1564 g Subst.: 10.4 ccm N (20.5°, 765 mm).

$C_{10}H_{13}NS$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.66.

Thioisovaleriansäureanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH(CH_3)_2$, aus Phenylsenföl und Isobutylmagnesiumbromid. Weisse Nadeln aus 50-procentiger Essigsäure, Löslichkeit wie beim vorigen Körper.

0.2072 g Subst.: 13.1 ccm N (18°, 761 mm.)

$C_{11}H_{15}NS$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.35.

Thioisocaproonsäureanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, aus Phenylsenföl und Isoamylmagnesiumbromid. Weisse Nadeln vom Schmp. 63°. Eigenschaften wie bei den vorangehenden Verbindungen.

0.1328 g Subst.: 0.3385 g CO_2 , 0.0953 g H_2O .

$C_{12}H_{17}NS$. Ber. C 69.56, H 8.21.

Gef. » 69.52, » 8.03.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

108. C. Haase: Ueber 2.7-Dimethylacridin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 9. Februar 1903.)

Bisher sind zwei Dimethylacridine bekannt. Einerseits das durch Reduction von 2.4-Dimethylacridon gewonnene 2.4-Dimethylacridin¹⁾, andererseits das aus Phenyl-*p*-toluidin und Eisessig mit Chlorzink entstehende 2.9-Dimethylacridin²⁾.

Ein drittes, das 2.7-Dimethylacridin, habe ich durch Abbau des aus Tetramidoditolylmethan gewonnenen 3.6-Diamido-2.7-dimethylacridins erhalten.

¹⁾ Kaufmann, Ann. d. Chem. 279, 286 [1894].

²⁾ Bonna, Ann. d. Chem. 239, 63 [1887].