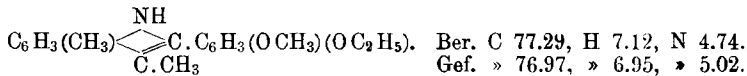


umkrystallisirt. Sie bildete dann in reinem Zustande weisse Nadelchen vom Schmp. 174°.

0.1854 g Sbst.: 0.5232 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O. — 0.2841 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 748 mm).



Stuttgart, Februar 1904. Laboratorium für allg. Chemie der königl. Techn. Hochschule.

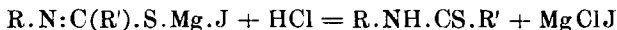
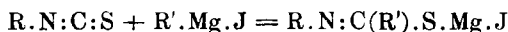
### 136. Franz Sachs und Hermann Loevy:

#### Ueber die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitrile. II.

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

(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

Wir geben im Folgenden die Ergänzungen zu unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> über die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle, die, wie wir bereits früher mitgetheilt hatten, nach den Gleichungen:



im Falle, dass das angewandte Senföl Phenylsenföl war, zu Thioacylanilinen führten.

Wir haben die Reaction weiter untersucht, erstens indem wir neue Magnesiumverbindungen zur Reaction brachten, und zweitens, indem wir andere Senföle zur Condensation benutzten.

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben wir alsdann die Einwirkung der Grignard'schen Verbindungen auf Isonitrile studirt. Diese letzteren Körper zeichnen sich ja bekanntlich durch ihr grosses Bestreben, noch zwei einwerthige oder einen zweiwerthigen Rest anzulagern, aus; es sei nur an die Addition von Chlor oder von Sauerstoff, z. B. beim Behandeln mit Quecksilberoxyd, erinnert. Alle diese Reactionen lassen sich ja durch die Nef'schen Formel der Isonitrile  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{C}$  mit zweiwerthigem Kohlenstoff sehr gut erklären. Es war nun wahrscheinlich, dass auch magnesiumorganische Verbindungen sich an Isonitrile anlagern würden, und diese Vermuthung wurde durch das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 585 [1903].

Experiment bestätigt. Die bei der Addition erhaltenen Substanzen haben die Formel  $R.N:C \begin{cases} \text{Aryl} \\ \text{Mg. Br} \end{cases}$  und geben bei der Behandlung mit Mineralsäuren vorübergehend wohl Aldehydimidderivate  $R.N:CH.Aryl$  und dann Aldehyde  $O:CH.Aryl$ . Mithin liegt in dieser Reaction ein neuer Weg zur Darstellung von Aldehyden mittels der magnesiumorganischen Verbindungen vor, der sich den in jüngster Zeit ausgeführten Synthesen mit Ameisensäureester, resp. Orthoameisensäureester und denjenigen mit Dialkylformamiden anreicht. Die Synthese haben wir zwar bisher nur im Falle des Benzaldehydes ausgeführt, doch ist nicht zu zweifeln, dass sie auch in anderen Fällen gehen wird. Ein praktisches Interesse dürfte ihr bei dem ziemlich hohen Preise der Isonitrile und bei ihren unangenehmen Eigenschaften kaum zuzusprechen sein.

#### Einwirkung von Methylcarbylamin auf Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer Lösung von 6 g Phenylmagnesiumbromid wurde eine Lösung von 2 g Methylcarbylamin in absolutem Aether unter Eiskühlung zuge tropft. Es entstand ein grauweisser Niederschlag. Die Lösung blieb bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen und wurde sodann, da sie sich inzwischen roth gefärbt hatte, ohne weitere Erwärmung durch Eis und verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Der ätherische Theil wurde einige Zeit vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, sodass mit dem Aether noch unverändert gebliebenes Isonitril entfernt wurde. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; hierbei ging neben unverändertem Brombenzol und erheblichen Mengen Diphenyl ein gelbliches, deutlich nach Benzaldehyd riechendes Oel über. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, der entstandene Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wieder ausgeäthert, und sodann der Aldehyd durch sein Phenylhydrazon identificirt. Dasselbe schmolz scharf bei  $157-158^{\circ}$ ; der Schmelzpunkt blieb auch unverändert, als es mit einem ad hoc hergestellten Benzalphenylhydrazon gemischt wurde.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über das Verhalten von Senfölen gegen magnesiumorganische Verbindungen wurden bisher noch folgende Körper dargestellt:

Thiophenyllessigsäure-Anilid:  $C_6H_5.CH_2.CS.NH.C_6H_5$ , aus Benzylmagnesiumbromid und Phenylsenföl; hellgelbe Nadeln, vom Schmp.  $87^{\circ}$  aus ca. 73-procentiger Essigsäure.

0.1796 g Sbst.: 0.4863 g  $CO_2$ , 0.0922 g  $H_2O$ . — 0.1825 g Sbst.: 10.2 ccm. N ( $21^{\circ}$ , 757 mm).

$C_{14}H_{13}NS$ . Ber. C 74.01, H 5.73, N 6.17.

Gef. » 73.87, » 5.71, » 6.31.

Thioacet-*p*-Chloranilid,  $CH_3.CS.NH.C_6H_4Cl$ , aus Magnesiummethyljodid und 1.4-Chlorphenylsenfö (Schmp. 45°); schwachgelbe Nadeln, Schmp. 143°, aus Essigsäure.

0.1337 g Sbst.: 0.2530 g  $CO_2$ , 0.0492 g  $H_2O$ .

$C_8H_8ClNS$ . Ber. C 51.75, H 4.31.

Gef. » 51.59, » 4.09.

Thioacet-*p*-Phenetidid,  $CH_3.CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5$  (Thio-Phenacetin), aus Magnesiummethyljodid und *p*-Phenetylsenfö (Schmp. 63°); schwach gelbe Blättchen, aus Essigsäure, Schmp. 99—100°.

0.1383 g Sbst.: 0.1695 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{13}ONS$ . Ber. S 16.41. Gef. S 16.83.

Thiopropion-*p*-Phenetidid,  $C_2H_5.CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5$ , aus Magnesiumäthylbromid und *p*-Phenetylsenfö; schwach gelbe Blättchen aus 75-procentiger Essigsäure, Schmp. 74—75°.

0.1403 g Sbst.: 0.3237 g  $CO_2$ , 0.0918 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{15}ONS$ . Ber. C 63.16, H 7.18.

Gef. » 62.92, » 7.27.

Thiobenzoësäure-*p*-Phenetidid,  $C_6H_5.CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5$ , aus Phenylmagnesiumbromid und *p*-Phenetylsenfö; glänzende, intensiv gelbe Blättchen aus Essigsäure. Schmp. 127°.

0.1462 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{15}H_{15}ONS$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.64.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen sind leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig etc., unlöslich in Wasser, in der Kälte löslich in Alkalien, daraus durch Säuren, auch durch Kohlendioxyd, wieder fällbar.

Als Vertreter der Körperklasse, welche zweimal die Senfögruppe NCS enthält, wurde angewendet das Benzidinsenfö, (Schmp. 203°) und aus diesem mit Magnesiumäthylbromid das Di-thiopropionyl-Benzidin dargestellt:



Da das Benzidinsenfö in Aether vollständig unlöslich ist, wurde dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff suspendirt und einige Stunden mit der Magnesiumäthylbromid-Lösung erhitzt. Das Thioanilid wurde, nach der üblichen Zersetzung der Magnesium-Verbindung, durch Kochen mit Eisessig von unverändertem Senfö getrennt; es krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in ganz schwach gelblich-weissen, verästelten Nadeln vom Schmp. 228—229°, ist in Alkalien bei gelindem Erwärmen

löslich, durch Säuren fällbar, unlöslich in Aether, Benzol, Wasser, löslich in heissem Alkohol, siedendem Eisessig.

0.1073 g Sbst.: 0.1485 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1808 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 8.54, S 19.51.

Gef. » 8.68, » 19.01.

Endlich wurden mit Senfölen der aliphatischen Reihe bisher folgende Körper gewonnen:

Thiobenzoësäure-Methylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CS.NH.CH<sub>3</sub>, aus Phenylmagnesiumbromid und Methylsenföl; hellgelbe, glänzende Nadeln, vom Schmp. 79°, aus verdünntem Alkohol, in Alkalien beim Erwärmen löslich, leicht löslich in Aether, mässig löslich in Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1363 g Sbst.: 0.3167 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.1944 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NS. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.28.

Gef. » 63.38, » 5.78, » 9.48.

Die Einwirkung von Allylsenföl auf die magnesiumorganischen Verbindungen erfolgt ebenfalls bei starker Reaction, die sich durch Sieden des Aethers, jedoch ohne dauernde Abscheidung eines Niederschlages kundgiebt. Es resultiren sodann aus dem Reactionsgemenge gelbe Oele von charakteristischem, schwach knoblauchähnlichem Geruch, die aber die gewöhnlichen Eigenschaften der Thioanilide zeigen, z. B. in ihrem Verhalten gegen verdünnte Alkalien. Diese Oele wurden durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck rein dargestellt; sie addiren, wie zu erwarten war, glatt 2 Atome Halogen, scheinen aber sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff zu sein, da sie sich bei Luftzutritt bald zersetzen.

Thioacet-Allylamid, CH<sub>3</sub>.CS.NH.CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>, gelbes Oel vom Sdp. 135—136° bei 17 mm Druck.

0.1080 g Sbst.: 0.2057 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.1174 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 753.5 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NS. Ber. C 52.17, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 51.95, » 7.62, » 12.09.

Thiopropion-Allylamid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CS.NH.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, gelbes Oel, Sdp. 136° bei 12 mm Druck.

0.1642 g Sbst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.1209 g H<sub>2</sub>O. — 0.2174 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 775 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NS. Ber. C 55.81, H 8.53, N 10.85.

Gef. » 55.71, » 8.24, » 10.76.

Aus letzterer Verbindung wurde ein Bromadditionsproduct durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Oeles dargestellt, das in schönen, weissen Nadeln, Schmp. 179°, aus absolutem Alkohol krystallisirt. Analyse dieses Additionsproductes:

0.1658 g Sbst.: 0.1522 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O. — 0.1340 g Sbst.: 5.9 ccm N (19.5°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NSBr<sub>2</sub>. Ber. C 24.91, H 3.81, N 4.84.  
Gef. » 25.03, » 3.71, » 5.02.

Thiobenzoësäure-Allylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CS.NH.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, gelbes Oel, Sdp. 214—215° bei 17 mm Druck.

0.2905 g Sbst.: 0.7332 g CO<sub>2</sub>, 0.1710 g H<sub>2</sub>O. — 0.2619 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1932 g Sbst.: 0.2457 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NS. Ber. C 67.8, H 6.21, N 7.91, S 18.08.  
Gef. » 68.8, » 6.54, » 8.09, » 17.46.

Das hierzu gehörige Bromadditionsproduct krystallisirt aus Eisessig in weissen, glänzenden Nadeln, Schmp. 208—209°.

0.1167 g Sbst.: 0.1315 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NSBr<sub>2</sub>. Ber. Br 47.48. Gef. Br 47.95.

### 137. Fr. Fichter und August Sulzberger: Ueber das Phenyl-benzochinon und einige Derivate des Biphenyls<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 26. Februar 1904.)

Das Phenyl-benzochinon, das Chinon des Biphenyls, ist von W. Borsche<sup>2)</sup> und von H. B. Hill<sup>3)</sup> kurz beschrieben worden: Wir haben versucht, den Körper durch Oxydation eines Aminobiphenyls zu gewinnen, also analog der Methode, die für die Darstellung des Benzochinons und seiner Homologen seit den bekannten Arbeiten von Nietzki<sup>4)</sup> allgemein angewandt wird.

Das *o*-Aminobiphenyl, das vor allem in Betracht kommt, ist nach Huebner<sup>5)</sup> aus *o*-Nitrobiphenyl nur durch Reduction mit Zinn und Eisessig chlorfrei zu erhalten; es gelang uns aber, dasselbe sehr

<sup>1)</sup> Auszug aus der im Juli 1903 erschienenen Dissertation des Hrn. Dr. Sulzberger.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 312, 220 [1900] und diese Berichte 32, 2937 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1242 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 1934 [1877] und Ann. d. Chem. 215, 125 [1882].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 209, 349 [1881].