Eine Synthese aromatischer Thioanilide;

von

Ludwig Gattermann.

Wie Leuckart¹⁾ gezeigt hat, vereinigt sich Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern zu Aniliden von Carbonsäuren. Nach Leuckart kommt die Reaction in der Weise zu Stande, dass sich das Phenylcyanat zunächst mit Salzsäure, die bei Aluminiumchlorid-Synthesen ja stets vorhanden ist, zu dem unbeständigen Chlorid der Phenylcarbaminsäure vereinigt:

In der zweiten Phase reagirt dann dieses wie ein beständiges Säurechlorid mit dem Kohlenwasserstoff oder Phenoläther unter Austritt von Salzsäure, welch' letztere mit dem Cyanat dann wieder eine neue Menge Chlorid bildet u. s. f.:

Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle der Cyanate deren schwefelhaltige Analoga, d. h. die leichter zugänglichen Senföle zu verwenden. Meines Wissens hat Leuckart diesen Versuch auch ausgeführt, jedoch ohne Erfolg. Als ich nun vor längerer Zeit diesen Versuch unter Anwendung von sehr wirksamem Aluminiumchlorid, welches, wie ich zuerst vorgeschlagen habe²⁾, sehr leicht aus Aluminium und gasförmiger Salzsäure erhalten werden kann, wiederholte, trat die gewünschte Umsetzung mit grösster Leichtigkeit ein. Ich habe diese Reaction deshalb eingehend studiren lassen und möchte im Nachfolgenden unsere Resultate mittheilen.

Was die experimentelle Ausführung der Synthese anbelangt, so ist diese verschieden je nach der Leichtigkeit, mit der die Reactive auf einander wirken. Tritt die Reaction sehr leicht ein, so verdünnt man die äquimolekulare Mischung des Senföles und Kohlenwasserstoffs bzw. Phenoläthers mit dem

¹⁾ Ber. 18, 876, 2638, sowie dies. Journ. [2] 41, 301.

²⁾ Ber. 25, 3521.

gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und trägt das Aluminiumchlorid (das gleiche bis doppelte Gewicht des Senföles) allmählich unter Kühlung ein. Ein eventuelles nachträgliches gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade begünstigt meistens die Ausbeute. Will man sich davon überzeugen, ob die Reaction eingetreten ist, so zersetzt man eine kleine Probe der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Aluminiumchloriddoppelverbindung des Reactionsproduktes mit Wasser, wobei sich das Thioanilid in krystallinischer Form abscheiden muss. Tritt dies nicht ein, so erhitze man noch längere Zeit und füge event. noch etwas Aluminiumchlorid hinzu. In anderen Fällen, wo die Reaction nicht so leicht eintritt, wendet man kein Verdünnungsmittel an, sondern trägt das Aluminiumchlorid direct unter Kühlung allmählich ein. Von dem Eintritt der Reaction überzeugt man sich wieder, wie soeben, durch Entnahme einer kleinen Probe. Sollte die Reaction nach kurzer Zeit nicht eingetreten sein, so lasse man das Reaktionsgemisch längere oder kürzere Zeit stehen, wobei man dasselbe durch ein Chlorcalciumrohr vor der Feuchtigkeit der Luft schütze. Will die Reaction auch so nicht eintreten, so erwärme man je nach Bedürfniss kürzere oder längere Zeit auf dem Wasserbade. Bei der Ausführung eines neuen Versuches stellt man zweckmässig unter Anwendung von wenigen Zehntelgrammen einen Vorversuch an.

Die Synthese verläuft auch hier in zwei Phasen, indem sich zunächst Salzsäure an das Senföl anlagert, wobei sich das unbeständige Chlorid einer substituirten Thiocarbaminsäure bildet, welches dann in der zweiten Phase mit dem zweiten Reactiv unter Austritt von Salzsäure reagirt:

In der That nehmen Senföle, wenn man in dieselben unter Kühlung Salzsäure einleitet, beträchtliche Mengen der letzteren auf.

Die so erhaltenen Thioanilide, welche aus ein- und mehrwerthigen Senfölen einerseits, sowie aus Kohlenwasserstoffen, ein- und mehrwerthigen Phenoläthern andererseits in meistens guter Ausbeute entstehen und sehr gut krystallisirte Körper

darstellen, lassen sich mit den üblichen Mitteln nur sehr schwer verseifen. Die besten Resultate werden erhalten, wenn man jene mit verdünnter Sodalösung etwa 4–5 Stunden lang in einer Bombe auf 170°–180° erhitzt. Durch Ansäuern der zuvor filtrirten alkalischen Lösung erhält man die zugehörigen Säuren meistens gleich im Zustande grosser Reinheit.

Aus der Constitution derselben, welche zumeist bekannt ist, folgt zugleich diejenige der Thioanilide. Bezüglich der Stelle, an welcher die Synthese sich vollzieht, ergaben sich die folgenden Gesetzmässigkeiten:

1. Bei den Homologen des Benzols tritt das Senföl in die Parastellung zu einem Alkylrest ein.

2. Bei Phenoläthern bilden sich ebenfalls p-Thioanilide.

3. Bei den Aethern von Homologen des Phenols wirkt der Phenolätherrest und nicht die Alkylgruppe orientirend ein.

4. Ist in einem Phenoläther die p-Stellung zu dem Oxalkylrest durch einen Kohlenwasserstoffrest besetzt, so tritt die Synthese in o-Stellung zum Oxalkylrest ein.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass aus dem gleichen Kohlenwasserstoff bzw. Phenoläther und verschiedenen Senfölen der Natur der Sache nach Derivate der gleichen Säure sich bilden.

Mit einem Theil der unten beschriebenen Thioanilide haben wir dann noch zwei weitere Reactionen ausgeführt. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung derselben mit alkoholischer Jodlösung, so verschwindet die Farbe der Letzteren, indem das Jod oxydirend wirkt und das Schwefelatom des Thioanilides durch Sauerstoff ersetzt wird. Auf diese Weise wurden Sauerstoffanilide erhalten, welche man nach der Leuckart'schen Methode mit den entsprechenden Isocyanaten direct darstellen kann.

Schliesslich haben wir einige Thioanilide noch in alkalischer Lösung einer Oxydation mit rothem Blutlaugensalz unterworfen, wobei, wie bekannt, eine Ringbildung in folgender Weise eintritt:

Benzol und Phenylsenföl (F.).

Eine Mischung von 5 Grm. Phenylsenföl und 10 Grm. Benzol wurde allmählich mit 10 Grm. Aluminiumchlorid versetzt und dann noch etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf einem Wasserbade erhitzt. Zur Vollendung der Reaction lässt man das Gemisch zweckmässig über Nacht stehen. Man zersetzt dann vorsichtig mit Eiswasser und destillirt überschüssiges Benzol, sowie unverändertes Senföl mit Wasserdampf über. Das beim Erkalten erstarrende, nichtflüchtige Reactionsprodukt ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einer Mischung des Thioanilides mit einem indifferenten, sich in Alkalien nicht lösenden Körper. Zur Trennung erwärmt man das Gemisch mit verdünnter Kalilauge und säuert das alkalische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei reines Thiobenzanilid ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form hellgelber Blätter vom Schmelzp. 93° . Wie bei manchen mit Benzol ausgeführten Friedel-Crafts'schen Reactionen ist gerade im einfachsten Falle die Ausbeute auch hier keine gute.

Der in Alkali unlösliche Körper bildet aus Alkohol umkrystallisirt lange, hellgelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 154° . Eine nähere Untersuchung ergab, dass er durch die Einwirkung des Aluminiumchlorides auf das Phenylsenföl allein entsteht, und dass in demselben das von Proskauer und Sell¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl erhaltene sog. Phenylsenfölsulfid vorliegt. Da diese Körperklasse s. Z. gerade auch von anderer Seite eingehend untersucht wurde, so habe ich weitere Versuche in dieser Richtung unterlassen.

Toluol und Phenylsenföl (F.).

Da die Homologen des Benzols bei weitem leichter als letzteres reagiren, so ist in diesem Falle die Ausbeute an Thioanilid eine bessere als zuvor. Auch tritt die Bildung des Senfölsulfides fast ganz zurück. Zur Darstellung des Thioanilides wurde eine Mischung von 5 Grm. Phenylsenföl, 10 Grm. Toluol und 10 Grm. Aluminiumchlorid 2 Stunden lang auf dem

¹⁾ Ber. 9, 1262.

576 Gattermann: Eine Synthese aromat. Thioanilide.

Wasserbade erhitzt und sonst wie vorher verfahren. Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 140° — 141° .

0,2033 Grm. Substanz gaben 0,206 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}$: Berechnet S: 14,1 %, gefunden 13,92 %.

Da bei der Verseifung p-Toluylsäure entsteht, so muss dem Körper die folgende Constitution zukommen:

o-Xylol und Phenylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Prismen. Schmelzp. 106° — 107° .

0,128 Grm. Substanz gaben 0,1224 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}$: Berechnet S: 13,27 %, gefunden 13,13 %.

Bei der Verseifung entsteht o-Xylylsäure, woraus sich für das Thioanilid die folgende Constitution ergibt:

m-Xylol und Phenylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol citronengelbe Prismen. Schmelzp. $106,5^{\circ}$ bis $107,5^{\circ}$.

0,1206 Grm. Substanz gaben 0,1152 Grm. BaSO_4 .

= $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}$: Ber. S: 13,27 %, gef. 13,12 %.

Toluol und p-Tolylsenföl (F.).

Aus Aceton messbare grosse gelbe Krystalle. Schmelzp. 165° — 166° .

0,2096 Grm. Substanz gaben 0,2063 Grm. BaSO_4 .

= $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}$: Ber. S: 13,27%, gef. 13,5%.

Bei der Verseifung entsteht p-Toluylsäure. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Thioanilides so lange mit alkoholischer Jodlösung, bis die Farbe der Letzteren nicht mehr verschwindet, so erhält man das bekannte p-Toluid der p-Toluylsäure vom Schmelzp. 158° .

Neben dem Thioanilid bildet sich auch das Senfölsulfid, welches man auch durch halbstündiges Erwärmen gleicher Gewichtsmengen von Aluminiumchlorid und Senföl auf dem Wasserbade erhalten kann. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet dasselbe hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 183° — 184° .

0,1818 Grm Substanz gaben 0,3835 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3$: Ber. S: 29,09 %, gef. 28,99 %.

Anisol und Phenylsenföl (T).

Eine Mischung von 7 Grm. Phenylsenföl, 6 Grm. Anisol und 12 Ccm. Schwefelkohlenstoff wurde allmählich mit 8 Grm. Aluminiumchlorid versetzt und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum schwachen Sieden des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, wobei sich reichliche Mengen von hellgelben Krystallen neben geringen Mengen eines Oeles abschieden. Zur Trennung wurde an der Saugpumpe scharf abgesaugt, und der Krystallbrei mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das in guter Ausbeute erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in Form langer, hellgelber Nadeln vom Schmelzp. 153° — 154° . Bei der Einwirkung von Jod bildet sich das bekannte Anilid der Anissäure. Beim Erhitzen mit Sodalösung erhält man Anissäure.

0,2019 Grm. Substanz gaben 0,511 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O .

0,2015 Grm. Substanz gaben 10,3 Ccm. N (19° , 755 Mm.).

0,2052 Grm. Substanz gaben 0,204 Grm. BaSO_4 .

$$= \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NSO}: \quad \text{Ber.: C } 69,13, \text{ H } 5,34, \text{ N } 5,76, \text{ S } 13,16\%.$$

$$\quad \quad \quad \text{Gef.: C } 68,98, \text{ H } 5,79, \text{ N } 5,78, \text{ S } 13,66\%.$$

Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung entsteht ein Körper, welcher aus Eisessig umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzp. 134° — 135° bildet.

0,2049 Grm. Substanz gaben 0,522 Grm. CO_2 , 0,084 Grm. H_2O .

0,2124 Grm. Substanz gaben 0,201 Grm. BaSO_4 .

Phenetol und Phenylsenfö (T.).

In diesem Falle tritt die Reaction noch leichter als beim Anisol ein, so dass es sich empfiehlt, beim Eintragen des Aluminiumchlorides mit Wasser zu kühlen. Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in Form langer, hellgelber Nadeln vom Schmelzp. 143° . Bei der Verseifung entsteht p-Oxäthylbenzoesäure.

0,2011 Grm. Substanz gaben 0,5163 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O .

0,1861 Grm. Substanz gaben 0,17 Grm. BaSO_4 .

$$= \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}: \quad \text{Ber.: C } 70,03, \text{ H } 5,83, \text{ S } 12,45\%.$$

$$\quad \quad \quad \text{Gef.: C } 70,02, \text{ H } 5,81, \text{ S } 12,56\%.$$

Oxydationsprodukt: Aus Alkohol oder Eisessig farblose Blättchen vom Schmelzp. 120° .

0,201 Grm. Substanz gaben 0,517 Grm. CO_2 u. 0,0948 Grm. H_2O .

0,1823 Grm. Substanz gaben 9,2 Cem. N ($19,6^{\circ}$, 750 Mm.).

0,1655 Grm. Substanz gaben 0,15 Grm. BaSO_4 .

Ber.: C 70,58%, H 5,09%, N 5,49%, S 12,54%.

Gef.: C 70,37%, H 5,25%, N 5,72%, S 12,52%.

o-Kresolmethyläther und Phenylsenföl (Z.).

Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 177°. Bei der Verseifung erhält man die o-Homoanissäure vom Schmelzp. 193°.¹)

0,2218 Grm. Substanz gaben 0,201 Grm. BaSO₄.

Es hat sich hier also wiederum die Gesetzmässigkeit bestätigt, dass der Phenolätherrest auf die Stelle, an der sich die Synthese vollzieht, orientirend wirkt.

o-Kresoläthyläther und Phenylsenföl (Tf.).

Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°.

0,1995 Grm. Substanz gaben 0,172 Grm. BaSO₄.

Bei der Verseifung wird eine Säure erhalten, welche aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzp. 199° bildet und die folgende Constitution haben dürfte:

0,2301 Grm. Substanz gaben 0,561 Grm. CO₂ u. 0,1365 Grm. H₂O.

m-Kresolmethyläther und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 96°.

¹) Ber. 12, 825.

580 Gattermann: Eine Synthese aromat. Thioanilide.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,1603 Grm. BaSO₄.

= C₁₅H₁₅NSO: Ber. S: 12,45 %, gef. 12,62 %.

Die entsprechende Säure schmilzt bei 176° und ist somit identisch mit Schall's¹⁾ m-Homoanissäure.

m-Kresoläthyläther und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117°.

0,2468 Grm. Substanz gaben 0,2143 Grm. BaSO₄.

= C₁₆H₁₇NSO: Ber. S: 11,8 %, gef. 11,95 %.

Zugehörige Säure: Aus Wasser farblose Nadeln. Schmelzp. 146°.

0,1429 Grm. Substanz gaben 0,347 Grm. CO₂ u. 0,0815 Grm. H₂O.

= C₁₀H₁₂O₃: Ber.: C 66,66 %, H 6,66 %.
Gef.: C 66,32 %, H 6,38 %.

p-Kresoläthyläther und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol oder Eisessig derbe gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 111°.

0,2333 Grm. Substanz gaben 0,2025 Grm. BaSO₄.

= C₁₆H₁₇NSO: Ber. S: 11,8 %, gef. 11,97 %.

Da für das aus Harnstoffchlorid und p-Kresoläthyläther erhaltene Säureamid nachgewiesen wurde, dass der Säureamidrest in die o-Stellung zum Phenolätherrest eintritt²⁾, so dürfte

¹⁾ Ber. 12, 825.

²⁾ Ann. Chem. 244, 67.

der Analogie nach dem Thioanilide die obige Constitution zukommen.

Thymolmethyläther und Phenylsenföf (K.).

Aus Alkohol derbe prismatische gelbe Krystalle vom Schmelzp. 132° — 133° .

0,2216 Grm. Substanz gaben 0,1808 Grm. BaSO_4 .

Bei der Verseifung entsteht die p-Thymotinmethyläthersäure. Mit Jod wurde das von Leuckart aus dem Aether und Phenylcyanat dargestellte Sauerstoffanilid erhalten.

Thymoläthyläther und Phenylsenföf (H.).

Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmelzp. 147° — 148° .

0,2051 Grm. Substanz gaben 0,1576 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NSO: Ber. S: } 10,23\%, \text{ gef. } 10,57\%.$

Die entsprechende Säure schmilzt bei 169° und ist identisch mit der p-Thymotinäthyläthersäure.

Resorcindiäthyläther und Phenylsenföf (R.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 121° .

0,1336 Grm. Substanz gaben 0,101 Grm. BaSO_4 .

Die Constitution ergibt sich daraus, dass bei der Verseifung die bei 99° schmelzende Resorcyläthyläthersäure erhalten wurde.

Phenyloxyd und Phenylsenföf (Z.).

Aus Alkohol gelbe Blätter vom Schmelzp. 133° .

582 Gattermann: Eine Synthese aromat. Thioanilide.

0,2633 Grm. Substanz gaben 0,202 Grm. BaSO₄.

Die zugehörige Säure ist identisch mit der p-Carbonsäure des Phényloxyds. Schmelzpt. 159,5°. ¹⁾

α-Naphtylmethyläther und Phenylsenfö (v. K.)

Aus Eisessig gelbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 179°.

0,1691 Grm. Substanz gaben 7,4 Ccm. N (24°, 757 Mm.).

0,1661 Grm. Substanz gaben 0,1327 Grm. BaSO₄.

Höchst wahrscheinlich dürfte ein 1,4-Derivat vorliegen. Die Verseifung gelang auf keine Weise.

α-Naphtyläthyläther und Phenylsenfö (T.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 199°—200°.

0,2 Grm. Substanz gaben 0,1558 Grm. BaSO₄.

β-Naphtylmethyläther und Phenylsenfö (Tf.).

Aus Alkohol derbe, gelbe Krystalle vom Schmelzpt. 141°.

0,1981 Grm. Substanz gaben 0,158 Grm. BaSO₄.

β-Naphtyläthyläther und Phenylsenfö (Tf.).

Aus Alkohol derbe, gelbe Krystalle vom Schmelzpt. 164°—165°.

0,2098 Grm. Substanz gaben 0,158 Grm. BaSO₄.

Bei den beiden zuletzt beschriebenen Thioaniliden ist wahrscheinlich die Condensation an der benachbarten α-Stelle erfolgt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 28, 199.

o-Chloranisol und Phenylsenföl (K.).

Während halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'schen Reactionen meistens nicht sehr glatt eingehen, gelingt dieselbe bei halogensubstituierten Phenoläthern sehr leicht. Es ist dies nicht überraschend, da ja Phenoläther bei weitem leichter als Kohlenwasserstoffe reagiren, weshalb der störende Einfluss des Halogens bei ersteren nicht so bemerkbar wird, wie bei letzteren.

Eine Mischung von 2 Grm. o-Chloranisol (nach Sandmeyer aus o-Anisidin hergestellt; Siedep. 195° — 196°) und 2 Grm. Phenylsenföl wurde ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels allmählich mit ca. 8—10 Grm. Aluminiumchlorid versetzt und dann so lange gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser zersetzt eine reichliche Abscheidung gelber Krystalle ergab. Das so erhaltene Thioanilid bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 205° .

0,1523 Grm. Subst. gaben 0,1293 Grm. BaSO_4 u. 0,0794 Grm. AgCl .

$= \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NSClO}$: Ber.: S 11,53 %, Cl 12,79 %.
Gef.: S 11,66 %, Cl 12,9 %.

Bei der Verseifung mit Soda wurde die von Schall und Dralle¹⁾ beschriebene Chloranissäure vom Schmelzp. 213° erhalten, woraus sich für das Thioanilid die obige Constitution ergibt.

o-Bromanisol und Phenylsenföl (K.).

Die Darstellung des Thioanilides erfolgte wie soeben. Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in Form derber, gelber Nadeln vom Schmelzp. 204° .

0,1821 Grm. Subst. gaben 0,1266 Grm. BaSO_4 u. 0,1068 Grm. AgBr .

$= \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NSBrO}$: Ber.: S 9,93 %, Br 24,84 %.
Gef.: S 9,54 %, Br 24,96 %.

¹⁾ Ber. 17, 2529.

o-Jodanisol und Phenylsenföl (K.).

Das Jodanisol war aus o-Anisidin hergestellt und siedete bei 236°—237°. Zur Darstellung des Thioanilides wurden angewandt: 2 Grm. o-Jodanisol, 2 Grm. Phenylsenföl, 5 Grm. Aluminiumchlorid (ohne Verdünnungsmittel). Das Thioanilid krystallisirt aus Eisessig in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 206,5°.

o-Chlorphenetol und Phenylsenföl (K.).

Aus Alkohol breite, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 195,5°.

Aethylendiphenyläther und Phenylsenföl (K.).

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu entscheiden, ob die Synthese sich nur an einem der beiden Phenylreste oder an beiden vollzieht. Es zeigte sich, dass das letztere eintritt.

5 Grm. Aethylendiphenyläther wurden in einer reichlichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 4 Grm. Phenylsenföl versetzt. Dann wurden unter wiederholtem Umrühren 15 Grm. Aluminiumchlorid allmählich eingetragen und die sich nur langsam vollziehende Reaction durch längeres gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt. Die sich schon im Kölbchen gelblich färbende Masse gab nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs und nach Zersetzung des Rückstandes mit Wasser eine reichliche Ausbeute an Thioanilid. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren und Abpressen mit Alkohol verrieben und dann wieder abfiltrirt. Sodann wurde der vorher abgepresste Filtrerrückstand mit Schwefelkohlenstoff in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um nicht in Reaction getretenen

Aethylendiphenyläther in Lösung zu bringen. Nach dem Abfiltriren wurde der Filtrerrückstand in Nitrobenzol gelöst. Aus der filtrirten Nitrobenzollösung schied sich beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation ab, die abgesaugt, erst mit Nitrobenzol, dann mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich mit Aether kräftig ausgewaschen wurde. Das so erhaltene Thioanilid bildete gelbe, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzp. 255°.

0,2086 Grm. Substanz gaben 0,1978 Grm. BaSO₄.

Anisol und o-Tolylsenfö (T).

o-Tolylsenfö reagirt mit Phenoläthern nicht so leicht wie Phenylsenfö, so dass ein 4—5stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich ist.

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 95°.

0,172 Grm. Substanz gaben 0,1553 Grm. BaSO₄.

Bei der Verseifung erhält man Anissäure.

Phenetol und o-Tolylsenfö (T).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 106°.

0,2001 Grm. Substanz gaben 0,1688 Grm. BaSO₄.

Beim Verseifen entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und o-Tolylsenfö (Tf).

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 137°.

0,2228 Grm. Substanz gaben 0,1834 Grm. BaSO₄.

586 Gattermann: Eine Synthese aromat. Thioanilide.

Bei der Verseifung wurde die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure erhalten.

Anisol und m-Tolylsenfö (Sch. R.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 125°.

0,0906 Grm. Substanz gaben 0,0808 Grm. BaSO₄.

Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

Phenetol und m-Tolylsenfö (Sch. R.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 130°.

C₁₅H₁₇NSO: Ber. S: 11,8 %, gef. 12,02 %.

Bei der Verseifung entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

Anisol und p-Tolylsenfö (T.).

p-Tolylsenfö reagirt wieder ebenso leicht wie Phenylsenfö, so dass es fast scheint, als ob die o-ständige Methylgruppe des o-Tolylsenfö die Reaction vielleicht aus sterischen Gründen erschwerte.

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 157°.

0,204 Grm. Substanz gaben 0,1896 Grm. BaSO₄.

Zugehörige Säure: Anissäure.

Phenetol und p-Tolylsenfö (T.).

Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 151°.

0,1417 Grm. Substanz gaben 0,123 Grm. BaSO₄.

C₁₅H₁₇NSO: Ber. S: 11,8 %, gef. 11,94 %.

Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und p-Tolylsenfö (Tf.).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 185°. Zugehörige Säure: die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

0,2024 Grm. Substanz gaben 0,1652 Grm. BaSO₄.

C₁₇H₁₉NSO: Ber. S: 11,2 %, gef. 11,22 %.

Phenetol und m-Xylylsenfö (Tf.).

Derbe, gelbe Krystalle. Schmelzp. 139° — 140° . Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1565 Grm. Substanz gaben 0,1266 Grm. BaSO_4 .

o-Kresoläthyläther und m-Xylylsenfö (Tf.).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 132° — 133° . Zugehörige Säure: die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

o-Kresoläthyläther und Pseudocumylsenfö (Tf.).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 143° .

0,1808 Grm Substanz gaben 0,133 Grm. BaSO_4 .

Anisol und Anisylsenfö (Tf.).

Das p-Anisylsenfö wurde in bekannter Weise aus p-Anisidin und Thiophosgen in Chloroformlösung unter Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge von wässriger Natronlauge dargestellt.

Kleine, gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), die sich beim Abfiltriren filzig zusammenballen. Schmelzp. 148° .

0,191 Grm. Substanz gaben 0,1623 Grm. BaSO_4 .

Bei der Verseifung wird Anissäure erhalten.

Phenetol und p-Anisylsenfö (Tf.).

Aus viel Alkohol lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. $154,5^{\circ}$.

0,2091 Grm. Substanz gaben 0,1698 Grm. BaSO_4 .

Bei der Verseifung entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

Anisol und p-Phenetylsenfö (Tf.).

Das noch nicht beschriebene p-Phenetylsenfö wurde wie soeben angegeben aus p-Phenetidin und Thiophosgen dargestellt. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 62,5°.

0,2111 Grm. Substanz gaben 0,4664 Grm. CO₂ u. 0,0955 Grm. H₂O.

0,3023 Grm. Substanz gaben 21,1 Ccm. N (17°, 758 Mm.).

0,113 Grm. Substanz gaben 0,1477 Grm. BaSO₄.

Das Thioanilid bildet gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure) vom Schmelzp. 135,5°.

0,1081 Grm. Substanz gaben 0,0873 Grm. BaSO₄.

Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

Phenetol und p-Phenetylsenfö (Tf.).

Aus viel Alkohol kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 151° bis 152°.

0,2132 Grm. Substanz gaben 0,1652 Grm. BaSO₄.

C₁₇H₁₉NSO₂: Ber. S: 10,64 %, gef. 10,65 %.

Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

Sauerstoffanilid: Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzp. 171°.

0,1911 Grm. Substanz gaben 0,5005 Grm. CO₂ u. 0,1158 Grm. H₂O.

0,1971 Grm. Substanz gaben 9,1 Ccm. N (26°, 754 Mm.).

C₁₇H₁₉NO₃: Ber.: C 71,56 %, H 6,68 %, N 4,93 %.

Gef.: C 71,43 %, H 6,75 %, N 5,08 %.

Oxydationsprodukt: Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzp. 163°.

0,1796 Grm Substanz gaben 0,1372 Grm. BaSO₄.

Ber. S: 10,72 %, gef. 10,51 %.

Anisol und p-Chlorphenylsenfö (v. K.).

Aus Eisessig derbe, gelbe Prismen vom Schmelzp. 182°.

0,1494 Grm. Subst. gaben 0,123 Grm. BaSO₄ und 0,0769 Grm. AgCl.
 $1,4\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CS.NH.C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{cases} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NSClO}$: Ber. S: 11,53 %, Cl 12,79 %.
 Gef. S: 11,3 %, Cl 12,73 %.

Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

Phenetol und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig derbe, gelbe Prismen vom Schmelzp. 194° bis 195°.

0,1866 Grm. Subst. gaben 0,1511 Grm. BaSO₄ und 0,089 Grm. AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NSClO}$: Ber.: S 10,97 %, Cl 12,17 %.
 Gef.: S 11,11 %, Cl 11,8 %.

Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Prismen vom Schmelzp. 203°.

0,1623 Grm. Subst. gaben 0,1261 Grm. BaSO₄ und 0,074 Grm. AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NSClO}$: Ber.: S 10,48 %, Cl 11,62 %.
 Gef.: S 10,67 %, Cl 11,27 %.

Zugehörige Säure: Die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

α-Naphtylmethyläther und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Hellgelbe Prismen aus Eisessig. Schmelzp. 205°—206°.

0,1318 Grm. Subst. gaben 0,0949 Grm. BaSO₄ und 0,0554 Grm. AgCl.

0,1551 Grm. Substanz gaben 6,1 Ccm. N (26°, 755 Mm.).

$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CS.NH.C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{cases} = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NSClO}$:
 Ber.: S 9,77 %, N 4,27 %, Cl 10,84 %.
 Gef.: S 9,88 %, N 4,33 %, Cl 10,4 %.

α-Naphtyläthyläther und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmelzp. 191°—192°.

0,1794 Grm. Subst. gaben 0,1272 Grm. BaSO₄ und 0,0728 Grm. AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NSClO}$: Ber.: S 9,37 %, Cl 10,39 %.
 Gef.: S 9,73 %, Cl 10,04 %.

Anisol und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Das noch nicht bekannte m-Bromphenylsenföl wurde aus m-Bromanilin und Thiophosgen in Chloroformlösung unter

Zusatz von Natronlauge dargestellt.¹⁾ Es erwies sich als vortheilhaft, nicht das Thiophosgen allmählich zu der Base hinzuzufügen, sondern umgekehrt zu verfahren, da unter diesen Umständen sich weniger Thioharnstoff und mehr Senföl bildet. Das m-Bromphenylsenföl siedet bei 256° (uncorr.) und erstarrt beim Abkühlen zu prismatischen Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen.

0,1129 Grm. Subst. gaben 0,1142 Grm. BaSO₄ und 0,0977 Grm. AgBr.

Das aus Anisol und m-Bromphenylsenföl erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Eisessig in Form feiner gelber Nadeln vom Schmelzp. 150°—151°. Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

0,1574 Grm. Substanz gaben 0,1176 Grm. BaSO₄.

0,1545 Grm. Substanz gaben 0,09 Grm. AgBr.

0,187 Grm. Substanz gaben 7,5 Ccm. N (27°, 753 Mm.).

Phenetol und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 139°. Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1418 Grm. Subst. gaben 0,1028 Grm. BaSO₄ und 0,078 Grm. AgBr.

o-Kresoläthyläther und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 144°. Zugehörige Säure: die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

α-Naphtylmethyläther und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 149°—150°.

¹⁾ Ber. 20, 228.

0,1783 Grm. Subst. gaben 0,1141 Grm. BaSO₄ und 0,0892 Grm. AgBr.

α -Naphthyläthyläther und m-Bromphenylsenfö (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°—160°.

0,1416 Grm. Subst. gaben 0,087 Grm. BaSO₄ und 0,0684 Grm. AgBr.

Anisol und α -Naphthylsenfö (v. K.).

Aus Alkohol tiefgelbe Prismen vom Schmelzp. 147° bis 148°. Verseift: Anissäure.

0,17 Grm. Substanz gaben 0,1347 Grm. BaSO₄.

0,2169 Grm. Substanz gaben 9,4 Ccm. N (20°, 754 Mm.).

Phenetol und α -Naphthylsenfö (v. K.).

Gelbe Prismen. Schmelzp. 156°—157°. Verseift: p-Ox-äthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und α -Naphthylsenfö (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 154°—155°. Verseift: die obige Aethoxytoluylsäure.

0,121 Grm. Substanz gaben 0,0897 Grm. BaSO₄.

C₂₀H₁₉NSO: Ber. S: 9,96 %, gef. 10,17 %.

α -Naphthylmethyläther und α -Naphthylsenfö (v. K.).

In Alkohol, Eisessig etc. schwer lösliche, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 196°—197°.

0,1512 Grm. Substanz gaben 0,1018 Grm. BaSO₄.

α -Naphthyläthyläther und α -Naphthylsenfö (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 144°—145°.

592 Gattermann: Eine Synthese aromat. Thioanilide.

0,1869 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. BaSO_4 .

Anisol und β -Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Tafeln. Schmelzp. 158° — 159° . Verseift: Anissäure.

0,1568 Grm. Substanz gaben 0,1273 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NSO}$: Ber. S: $10,92\%$, gef. $11,15\%$.

Phenetol und β -Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Tafeln. Schmelzp. 148° — 149° . Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1606 Grm. Substanz gaben 0,1278 Grm. BaSO_4 .

0,1668 Grm. Substanz gaben 7 Ccm. N (26° , 755 Mm.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NSO}$: Ber.: S $10,42\%$, N $4,56\%$.

Gef.: S $10,9\%$, N $4,62\%$.

Anisol und m-Phenylsenföl (Tf.).

Aus Xylol gelbe mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 218° — 219° . Schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Verseift: Anissäure.

0,2001 Grm. Substanz gaben 0,2285 Grm. BaSO_4 .

Phenetol und m-Phenylsenföl (Tf.).

Aus Xylol kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 233° . Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,2097 Grm. Substanz gaben 0,227 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: $14,73\%$, gef. $14,8\%$.

Anisol und p-Phenylsenföl (Tf.).

Aus Nitrobenzol gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 281° . Verseift: Anissäure.

0,2009 Grm. Substanz gaben 0,2292 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: $15,7\%$, gef. $15,68\%$.

Phenetol und p-Phenylsenföl (Tf.).

Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 293° . Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,2116 Grm. Substanz gaben 0,2267 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: 14,73 %, gef. 14,74 %.

Anisol und Benzidinsenföl (F.).

Das bei der Ausführung unserer Versuche noch nicht bekannte Benzidinsenföl wurde, wie oben beim m-Bromphenylsenföl beschrieben, dargestellt. Dasselbe ist inzwischen von Jaffé¹⁾ durch Erhitzen von Benzidin mit Thiophosgen unter Druck erhalten worden. Da die Ausbeute nach Jaffé nur 50% der Theorie, nach unserem Verfahren jedoch bis zu 90% beträgt, so dürfte letzteres vorzuziehen sein. Von etwas Thioharnstoff trennt man das Senföl durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 203°.

Das mit Anisol erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Nitrobenzol in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 302°—303°. Es ist in Alkalien löslich und liefert bei der Verseifung Anissäure.

0,1717 Grm. Substanz gaben 0,1646 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH.CS.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH.CS.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$ = $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: 13,22 %, gef. 13,1 %.

Phenetol und Benzidinsenföl (F.).

Aus Nitrobenzol gelbe mikroskopische Nadelchen vom Schmelzp. 293° (nicht ganz scharf). Verseift: p-Oxäthylbenzoesäure.

0,1796 Grm. Substanz gaben 0,1595 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: 12,5 %, gef. 12,2 %.

Anisol und o-Tolidinsenföl (F.).

Das schon von Hobbs²⁾ beschriebene o-Tolidinsenföl stellten wir mit Hülfe von Thiophosgen dar. Ausbeute 85% der Theorie.

Thioanilid: Aus Nitrobenzol gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 250°—252°. Verseift: Anissäure.

0,1916 Grm. Substanz gaben 0,1767 Grm. BaSO_4 .

C_6H_3 $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NH.CS.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3 \end{cases}$
 C_6H_3 $\begin{cases} \text{NH.CS.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ = $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: 12,5 %, gef. 12,68 %.

¹⁾ Ber. 27, 1557.

²⁾ Ber. 21, 1066.

Phenetol und o-Tolidinsenföl (F.).

Aus Nitrobenzol gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 235° bis 236° . Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1834 Grm. Substanz gaben 0,1644 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: Ber. S: 11,85 %, gef. 12,3 %.

Anisol und o-Dianisidinsenföl (F.).

Das aus o-Dianisidin und Thiophosgen dargestellte Senföl (Ausbeute 85 %) krystallisirt aus Nitrobenzol in Form gelblicher Blättchen vom Schmelzp. 192° — 194° .

0,2187 Grm. Substanz gaben 0,3114 Grm. BaSO_4 .

Das mit Anisol erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Nitrobenzol auf Zusatz von Alkohol in Form gelber Nadelchen vom Schmelzp. 222° — 224° . Verseift: Anissäure.

0,1514 Grm. Substanz gaben 0,1331 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$: Ber. S: 11,76 %, gef. 12,09 %.

Phenetol und o-Dianisidinsenföl (F.).

Aus Nitrobenzol auf Zusatz von Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzp. 233° — 235° . Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,3078 Grm. Substanz gaben 0,2531 Grm. BaSO_4 .

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$: Ber. S: 11,19 %, gef. 11,31 %.

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche wurden ausgeführt von den Herren: Friedmann (F.), Knüttel (K.), von Külenstjerna (v. K.), Roelofsen (R.), Schaar-Rosenberg (Sch. R.), Tetzlaff (Tf.), Tust (T.) und Zimmer (Z.).

Heidelberg, Universitätslaboratorium.