

erforderlich ist, in kleinen Stücken allmählig zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Erhitzung intensiv roth und ein brauner, krystallinischer Niederschlag scheidet sich aus. Nach dem Auflösen des Natriums wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt. Nachdem derselbe einige Mal unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Alkohol umkrystallisirt ist, wird das nitrirte Phenetol ganz rein erhalten.

Die Reinheit der Präparate wurde durch Schmelzpunktsbestimmungen und Analysen bestätigt. Das so erhaltene Trinitrophenetol krystallisirt in hübschen, bernsteingefärbten, zolllangen Nadeln, während das Dinitrophenetol kleine, gelbe Nadeln bildet.

Es ist bei dieser Reaction sehr auffallend, dass die Nitrogruppen durch die starke Wasserstoffentwicklung nicht reducirt werden, oder dass sie durch die heisse alkalische Alkalilösung nicht in Azoxygruppen verwandelt werden.

Mononitrochlorbenzol, nach dieser Weise behandelt, lieferte mir nur das bekannte Dichlorazoxybenzol. Aus den höheren Alkoholen, mit welchen die Wasserstoffentwicklung nicht so heftig war, erhielt ich nur schwarze, schleimartige Massen, vermuthlich Produkte einer partiellen Reduction. Aus Benzylalkohol und Dinitrobrombenzol hab' ich auch keinen Dinitrobenzylphenyläther gewonnen, sondern einen aus heissem Alkohol als gelbes Oel sich abscheidenden und ziemlich schwer krystallinisch zu erhaltenden Körper, welchen ich noch nicht habe rein erhalten können, aber welcher mir nach den bis jetzt erhaltenen analytischen Daten ein Dinitrodibromazoxybenzol zu sein scheint.

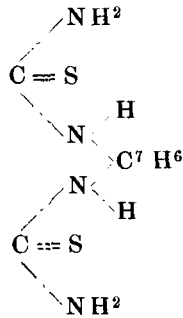
187. Robert Lussy: Ueber einige Derivate des Toluylendiamins.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

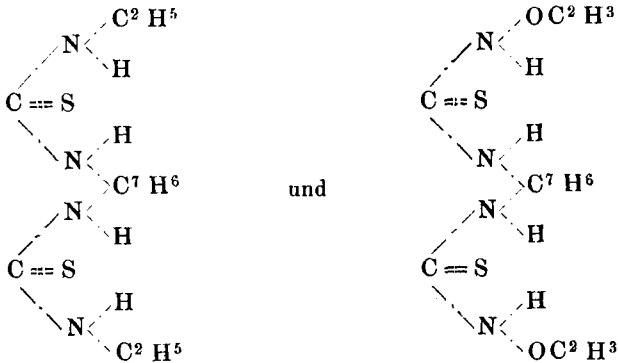
Toluylendisulfocarbamid.

Die mitgetheilten Untersuchungen über das Toluy lensulfocarbamid führten mich wieder zurück zu dem bereits von mir dargestellten geschwefelten Harnstoff¹⁾, den ich jetzt zum Unterschied vom andern Toluy lendisulfocarbamid nennen will. Derselbe wurde genau auf dieselbe Weise und mit allen dort verzeichneten Eigenschaften wieder erhalten. Ich ertheilte demselben damals schon die Formel:

¹⁾ Lussy, diese Berichte VII, 1264.



Hiernach ist es klar, dass wenigstens noch zwei Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzbar sind. Der Versuch hat dies nun auch bestätigt. Sowohl Jodäthyl, als Chloracetyl wirken auf denselben ein, indem sich die substituirten Harnstoffe:

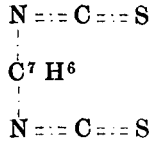


bilden. — Die Versuche gingen in beiden Fällen unter denselben Bedingungen vor sich. Die Substanzen wurden in zugeschmolzenen Glasröhren einer Temperatur von ungefähr 105° ausgesetzt und nach Verfluss von einigen Stunden war die Umsetzung vollendet. Der äthylirte Harnstoff bildet undeutliche, gelblichweisse Krystalle, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 225° schmelzen. Der acetylrte Harnstoff dagegen schießt in schönen, weissen Krystallnadeln an, die den Schmelzpunkt 232° haben und sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether nur schwer, in heissem Eisessig aber ziemlich leicht lösen. Die ausgeführten Verbrennungen stimmten mit den oben aufgestellten Formeln ziemlich gut zusammen.

		Theorie.	Versuch.
$\text{C}^{13} \text{H}^{20} \text{N}^4 \text{S}^2$ ergab:	C	52.702	52.524
	H	6.756	7.002
u. $\text{C}^{13} \text{H}^{16} \text{N}^4 \text{S}^2 \text{O}^2$ ergab:	C	48.148	48.093
	H	4.938	5.062

Toluy lensen fö l.

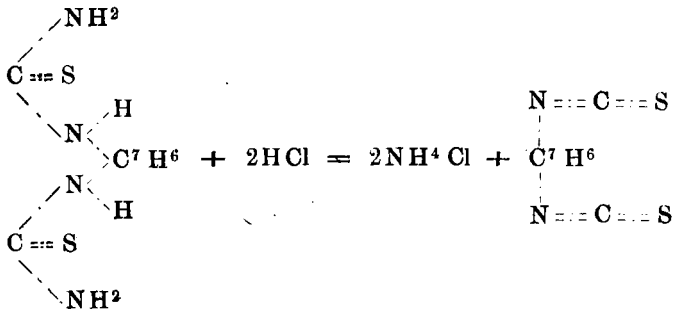
Dieses Toluy lensendisulfocarbamid hat nun aber in anderer Beziehung ein erhöhtes Interesse. Es ist nämlich klar, dass, wenn wir aus demselben zwei Ammoniakmoleküle entfernen, wir ein Senföl von der Formel:



erhalten müssen.

Zuerst versuchte ich durch Destillation des Harnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid zum Ziele zu gelangen; aber vergeblich. Es bildete sich zwar immer eine kleine Quantität des Senföls, was an dessen charakteristischem Geruche zu erkennen war, aber der grösste Theil zersetzte sich wieder und es war so absolut unmöglich, auch nur die geringste Menge rein zu erhalten.

Nun versuchte ich es mit concentrirter Salzsäure. Ich erhitzte das Toluy lensendisulfocarbamid etwa eine halbe Stunde lang mit concentrirter Salzsäure, nach welcher Zeit aller Harnstoff zersetzt ist und der Geruch nach einem Senföl sehr stark hervortritt. Mit Wasserdämpfen kann man nun das gebildete Senföl übertreiben, sodass in der zurückbleibenden Flüssigkeit der Geruch nach diesem kaum mehr wahrzunehmen ist. Dieser Rückstand besteht aus Chlorammonium, wie die Untersuchung zeigte, welches sehr schön krystallisirt erhalten werden kann. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:



Aus der wässerigen Lösung des Senföls gewinnt man dasselbe am besten durch Ausziehen mit Aether, den man dann unter der Luftpumpe verdunsten lässt. So dargestellt bildet das Toluy lensenföl ein braunes, durchsichtiges und ziemlich zähflüssiges Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist. Dies erklärt nun auch, dass sich dasselbe bei der Darstellung mittelst Phosphorsäureanhydrid nicht erhalten lässt.

Die Analysen ergaben sehr genau die Werthe, welche obige Formel verlangt; nämlich:

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
C ⁹	52.427	52.283	—	—
H ⁶	2.912	3.028	—	—
N ²	13.592	—	13.647	—
S ²	31.067	—	—	31.259.

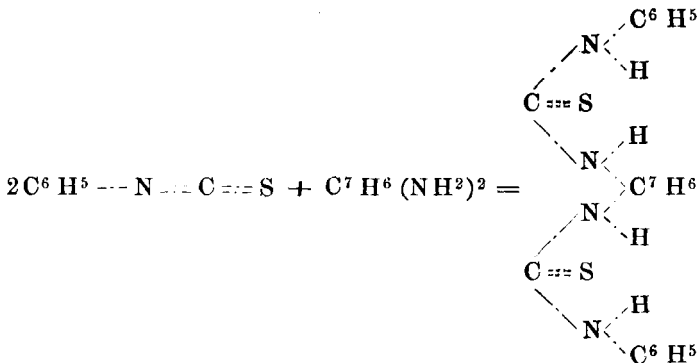
Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Senföl konnte das Toluylendisulfocarbamid mit allen seinen Eigenschaften wiedererhalten werden.

Diphenyltoluylendisulfocarbamid.

Der weite Weg, den man durch das schwefelsaure und hierauf durch das sulfocyanwasserstoffsäure Toluylendiamin machen muss, um zu dem Harnstoff, dem Ausgangsprodukt für das Senföl, zu gelangen, veranlasste mich, einen einfacheren Weg zu dessen Darstellung aufzusuchen. Eine Reaction desselben mit Anilin, nämlich die Bildung des phenylirten Harnstoffs, gab mir den Fingerzeig hiefür.

Ich dachte, ob nicht durch directe Vereinigung von Phenylsenföl und einer Lösung von Toluylendiamin der gleiche Harnstoff entstehen würde, aus dem dann durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure das Senföl ebenfalls darzustellen wäre. Und der Versuch hat diese Vermuthung auf's Erfreulichste bestätigt. Dadurch ist nun der etwas umständliche Weg bis zum Ausgangsmaterial für das Senföl vollkommen unnöthig geworden.

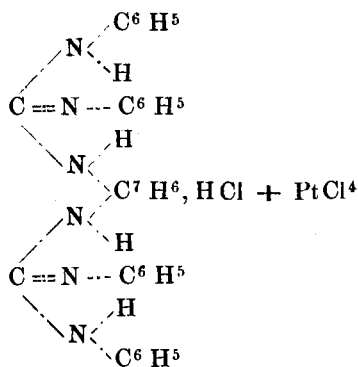
Man braucht nämlich nur eine ätherische Lösung von Toluylendiamin mit der entsprechenden Menge von Phenylsenföl zusammenstehen zu lassen, dann den Aether abzdunsten, den Rückstand in Alkohol aufzulösen und hierauf mit destillirtem Wasser auszufällen, so erhält man, nach zweimaliger Wiederholung, ein vollkommen weisses Krystallpulver, das bei 238^o schmilzt. Es erweist sich dieses als das Diphenyltoluylendisulfocarbamid. Die Reaction ist ein einfacher Additionsprocess:



Die Analyse bestätigte diese Zusammensetzung, sie ergab für
 $C^{21} H^{20} N^4 S^2$
 folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	64.285	64.173	—
H	5.102	5.193	—
S	16.326	—	16.439.

Diesen Harnstoff behandelte ich nun mit concentrirter Salzsäure so lange, bis aller Harnstoff verschwunden war und der Geruch nach dem Senföl sehr intensiv auftrat. Das Senföl kann man aus dieser Lösung auf dieselbe Weise erhalten, wie oben beschrieben wurde; auch das so dargestellte wurde analysirt und als vollkommen identisch festgestellt. Ein Theil der zurückbleibenden, salzsauren Flüssigkeit wurde eingedampft, allein es konnte durchaus nichts Krystallisirtes erhalten werden; beim Versetzen mit Platinchlorid dagegen fallen sehr schöne, gelbe Krystallblättchen aus. Die Analyse liess dieselben als das Platinsalz des salzsauren Tetraphenyltoluylenguanidins von der Formel:

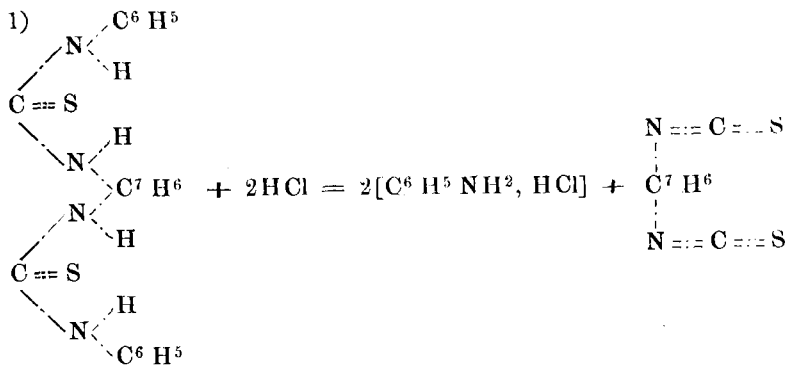


erkennen.

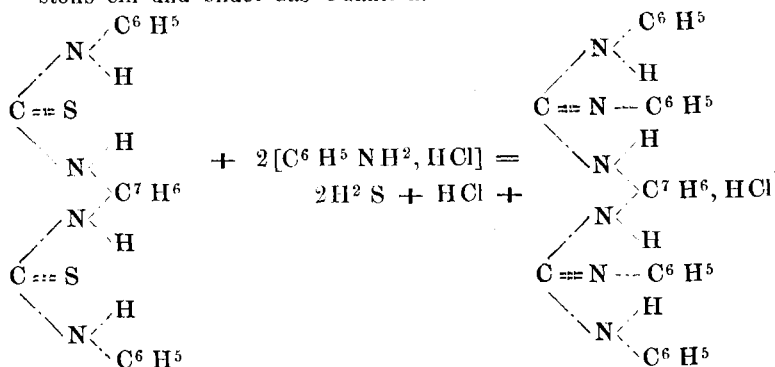
	Theorie.	Versuch.
Pt	22.282	22.391.

Aus dem andern Theile der Lösung, den ich zufälligerweise längere Zeit stehen liess, schieden sich später schöne, braune Krystalle aus, die sich bei der Chlorbestimmung als das reine Chlorid des Tetraphenyltoluylenguanidins erwiesen und somit die obige Zusammensetzung desselben ausser Zweifel setzten.

Um sich diese Reaction der Salzsäure auf das Diphenyltoluylendisulfocarbamid zu erklären und anschaulich zu machen, muss man annehmen, dass der Process in zwei Phasen verlaufe; nämlich:



2) Wirkt nun das salzsaure Anilin auf ein zweites Molekül des Harnstoffs ein und bildet das Guanidin.



Auf diese Weise ist es möglich, sich diese Umsetzung zu veranschaulichen, thatsächlich sind jedoch diese zwei Phasen des Processes nicht nachzuweisen, beziehungsweise ihr Bindeglied, das salzsaure Anilin.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. E. Kopp.

188. Victor Meyer und W. Michler: Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer 1869 unter Fittig's Leitung ausgeführten Arbeit zeigte Garrick¹⁾, dass aus Benzoldisulfosäure durch die Cyankaliumreaction Terephtalsäure entstehe. Vor kurzem wiederholten Barth und Senhofer²⁾ diese Arbeit, fanden aber an Stelle der Terephtalsäure

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 549.

²⁾ Liebig's Ann. 174, p. 238.