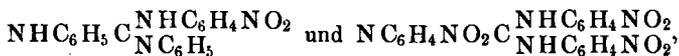


104. H. Steudemann: Ueber das *m*-Nitrophenylsenföf.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXV.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es sind wiederholt Versuche zur Nitrirung des Phenylsenföf's unternommen worden, bisher jedoch stets ohne Erfolg. Trägt man das Phenylsenföf in rauchende Salpetersäure ein, so ist die Einwirkung, selbst bei starker Kühlung, eine so heftige, dass vollständige Zersetzung eintritt. Verdünnt man das Phenylsenföf, z. B. mit ungefähr der dreifachen Menge Eisessigs, so erfolgt die Einwirkung ruhiger, aber es lässt sich ebenfalls kein Reactionsproduct vom Charakter eines Senföf's isoliren, es scheint vielmehr als ob auch hier durch die oxydirenden Wirkungen der Salpetersäure eine Zerstörung des Senföf-molecöls herbeigeführt würde. Es hat daher zuerst Brueckner¹⁾ den Versuch gemacht, das Nitrophenylsenföf auf indirectem Wege darzustellen. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitranilin mit Schwefelkohlenstoff erhielt er das *p*-Dinitrosulfocarbanilid, $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$. Beim Digeriren dieses Körpers mit Salzsäure spaltete sich Nitranilin ab, und Brueckner glaubte daher das zurückbleibende »braune, harzartige« Product als Nitrophenylsenföf ansprechen zu müssen. Abgesehen davon, dass es ihm nicht gelang, dies bestimmt nachzuweisen, stellt auch Losanitsch²⁾ in neuerer Zeit die Bildung eines *p*-Dinitrosulfocarbanilids aus Schwefelkohlenstoff und *p*-Nitranilin in Abrede. Dieser letztere Chemiker hat vor Kurzem über einen weiteren Versuch zur Darstellung eines Nitrophenylsenföf's Mittheilung gemacht³⁾: A. W. Hofmann⁴⁾ hatte durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf den Diphenylsulfoharbstoff, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, Phenylsenföf und Triphenylguanidin erhalten, Losanitsch liess dasselbe Reagens auf *m*-Nitrosulfocarbanilid und *m*-Dinitrosulfocarbanilid einwirken, in der Hoffnung, zu einem *m*-Nitrophenylsenföf zu gelangen. Obgleich in beiden Fällen statt des Senföf's das Nitrophenylurethan erhalten wurde, so beweisen wohl schon die als Nebenproducte erhaltenen Guanidine



dass die Reaction in analoger Weise verlaufen ist. Ich werde auf dieselbe bei der Besprechung der Eigenschaften des *m*-Nitrophenylsenföf's zurückkommen.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1103, VII, 1234.

²⁾ Diese Berichte XV, 470.

³⁾ Diese Berichte XVI, 49.

⁴⁾ Diese Berichte II, 453.

Die von mir unternommenen Versuche zur Darstellung eines Nitrophenylsenföls hatten noch vor Veröffentlichung der Arbeit von Losanitsch begonnen. Sie benutzen als Ausgangsmaterial ebenfalls das *m*-Nitrosulfocarbanilid, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches nach dem von Losanitsch¹⁾ beschriebenen Verfahren bereitet war, und beruhen auf dem allgemeinen Principe der Darstellung von Senfölen aus Sulfoharnstoffen, d. h. auf der Abspaltung von Ammoniak bezw. einem substituirten Ammoniak (im vorliegenden Falle Anilin). Die bisher dazu verwendeten Mittel erwiesen sich in diesem Falle als ungenügend. Verdünnte Mineralsäuren, ja selbst concentrirte Salzsäure wirken kaum auf das *m*-Nitrosulfocarbanilid ein; concentrirte Schwefelsäure und ebenso Phosphorsäure bewirken unter starker Gasentwicklung eine tiefergreifende Zersetzung. Ein Salzsäuregasstrom, in die Eisessiglösung des Sulfoharnstoffs geleitet, spaltet anscheinend nur Phenylsenföl ab. Schliesslich wurde in dem Anhydride der Essigsäure ein Mittel gefunden, welches die Spaltung in der gewünschten Weise vollzog. Löst man den Sulfoharnstoff in heissem Essigsäureanhydrid, versetzt die Lösung mit Wasser und kocht kurze Zeit, so sinkt ein schweres Oel zu Boden, das sich beim Erkalten mit zahlreichen Krystallen durchsetzt. Die Reaction, die bei einfacher Spaltung Phenylsenföl, Nitrophenylsenföl, Nitracetanilid bezw. Essigsäure und Nitranelin und Acetanilid bezw. essigsäures Anilin liefern müsste, scheint in Folge secundärer Reactionen zwischen den in erster Phase entstandenen Verbindungen eine sehr complexe zu sein. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen den Verlauf derselben klar zu stellen, und ich behalte mir vor darauf in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

Von den bisher isolirten Reactionsproducten beansprucht das *m*-Nitrophenylsenföl das grösste Interesse. Versetzt man die Lösung des *m*-Nitrosulfocarbanilides in Essigsäureanhydrid nur mit wenig Wasser und giebt nach dem Kochen zur Lösung etwa ausgeschiedenen Oeles noch etwas Eisessig hinzu, so erhält man beim Erkalten Krystalle, deren Abscheidung durch Zusatz von wenig Wasser beschleunigt wird. Dieselben lassen sich durch Pressen von anhaftendem Phenylsenföl befreien und dann im Wasserdampfströme destilliren. Mit den Wasserdämpfen gehen geringe Mengen eines farblosen, bald erstarrenden Körpers über, welcher bei 58° schmilzt und im festen Zustande geruchlos ist, dagegen beim Erwärmen bis zum Schmelzen den charakteristischen stechenden Geruch der Senföle zeigt. Er ist in Aether, Eisessig und Alkohol leicht, in Wasser kaum löslich. Versetzt man seine Lösung in warmem Alkohol mit Wasser bis zur be-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2365.

ginnenden Trübung, so scheidet er sich in feinen, weissen Nadeln daraus ab. Bei der Analyse liefert er Zahlen, die mit den für Nitrophenylsenföl, $\text{CSNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, berechneten nahezu übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	46.67	46.81	—	—	
H	2.22	2.28	—	—	»
N	15.55	—	15.17	—	»
S	17.78	—	—	18.34	»

Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Nitrophenylsenföls mit Anilin, so erstarrt die Lösung bald zu einem Brei gelber Krystalle, die den Schmelzpunkt des als Ausgangsmaterial benutzten *m*-Nitrodiphenylsulfoharnstoffes zeigen; mit *m*-Nitroanilin erhält man ebenfalls gelbe Krystalle, die im Schmelzpunkt 160° mit dem von Losanitsch¹⁾ auf anderem Wege dargestellten *m*-Dinitrodiphenylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ übereinstimmen; bringt man schliesslich das Nitrophenylsenföl mit alkoholischem Ammoniak zusammen, so färbt sich die Lösung sofort gelb, und es scheiden sich insbesondere beim Wasserzusatz schön citronengelbe Krystalle ab, die zwischen 157 bis 158.5° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Voraussetzung, dass hier ein *m*-Nitromonophenylsulfoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, vorliegt.

	Berechnet	Gefunden
N	21.32	21.10 pCt.

Besonders charakteristisch ist folgendes Verhalten des *m*-Nitrophenylsenföls: löst man es in siedendem Alkohol, so erhält man beim Erkalten statt des bei 58° schmelzenden Senföls, farblose, bei 115° schmelzende Prismen von ansehnlicher Grösse, die im übrigen alle Eigenschaften des von Losanitsch auf andere Weise erhaltenen Nitrophenyläthylurethans, $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, zeigen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	14.16	14.41 pCt.
C	47.79	47.35 »
H	4.43	4.49 »

Die Einwirkung des Alkohols geht hier schon im offenen Gefäss und bei der Siedetemperatur des Alkohols von statten, während das Phenylsenföl erst bei der Digestion im zugeschmolzenen Rohr und bei einer Temperatur von 110 — 115° ein Urethan bildet. Diese leichte

¹⁾ Diese Berichte XV, 470.

Urethanbildung erklärt in einfachster Weise die Bildung von Nitrophenylurethan bei der von Losanitsch studirten Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Nitrosulfocarbanilide (s. o.). Sie ist die Folge einer secundären Reaction des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols auf das in erster Linie entstandene Nitrophenylsenföf.

Methylalkohol bewirkt analoge Umsetzung. Beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung des Senföfö bildet sich Nitrophenylmethylurethan, $\text{OCH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, welches sich in farblosen glänzenden Nadeln, die bei $119\text{--}120^\circ$ schmelzen, abscheidet.

	Berechnet	Gefunden
S	15.09	14.83 pCt.

Ich gedenke die weiteren Eigenschaften des Nitrophenylsenföfö insbesondere sein Verhalten bei der Reduction zu studiren.

105. P. G. W. Typke: Ueber Nitroderivate des Resorcins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Reihe der Nitroderivate des Resorcins ist bis jetzt nur das Trinitroresorcins (Styphninsäure) von Boettger und Will¹⁾ durch Nitriren des Resorcins erhalten worden.

Weselsky²⁾ hat bei der Darstellung des Diazoresorcins ein Mononitroresorcins vom Schmelzpunkt 115° als Nebenproduct in den ätherischen Mutterlaugen, welche das Diazoresorcins abgeschieden hatten, aufgefunden.

Fitz³⁾ hat sich vergebens bemüht, durch Oxydation mittelst sehr verdünnter Salpetersäure das Dinitrosoresorcins in Dinitroresorcins überzuführen; er erhielt Trinitroresorcins, ebenso Diehl und Merz⁴⁾, als sie versuchten, durch Nitriren des Diacetylresorcins zum Tetranitroresorcins zu gelangen.

Da es von Interesse war, die Reihe der Nitroderivate des Resorcins zu ergänzen, sowie einige ihrer Derivate näher zu untersuchen, habe ich die folgende Arbeit unternommen.

Für die Nitrierversuche bediente ich mich des Diacetylresorcins, weil vorauszusetzen war, dass die Reaction nicht so energisch ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 58, 273.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 1.

³⁾ Diese Berichte VIII, 631.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1229.