

1479. Loew, O. Sind Arsenverbindungen Gift für pflanzliches Protoplasma? — Zur Kenntniss des activen Albumins. — Ueber Eiweiss und Pepton. Sep.-Abdr.
1480. Marignac, M. C. Vérification de quelques poids atomiques. I. Bismuth, Manganèse: II. Zinc, Magnésium. Sep.-Abdr.
1481. Müller-Erzbach, W. Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren selensauren und chromsauren Salzen. Sep.-Abdr.
1482. Noyes, W. A. On the oxidation of benzene derivatives with potassium ferricyanide. Sep.-Abdr.
1483. Stockmeier, Hans. Ueber einige Derivate der Zimmtsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). Nürnberg 1883.
1484. Thomas, N. Wiley und Edgar F. Smith. Electrolysis of bismuth solutions.
1485. Winkler, Clemens. Wirkt die in unserem Zeitalter stattfindende Massenverbrennung von Steinkohle verändernd auf die Beschaffenheit der Atmosphäre? (Vortrag.)

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

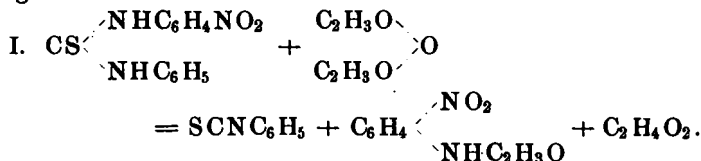
424. H. Stuedemann: Ueber *m*-Nitrophenylsenföl.

Zweite Mittheilung.

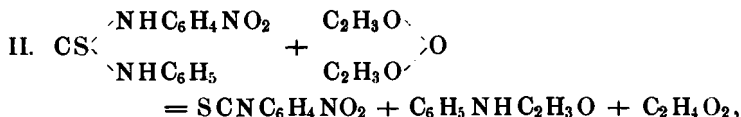
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIX.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit berichtete ich über ein Nitrophenylsenföl, welches erhalten worden war bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *m*-Nitrodiphenylsulfoharnstoff¹⁾. Die Reaktion konnte damals nicht vollständig aufgeklärt werden; es war anzunehmen, dass sie sich bei einfacher Spaltung im Sinne der folgenden beiden Gleichungen vollzog:



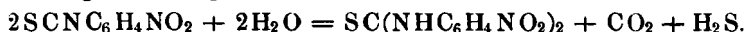
¹⁾ Stuedemann, diese Berichte XVI, 548.



schien jedoch in Folge sekundärer Umsetzungen der in erster Phase entstandenen Produkte eine komplexere zu sein.

Versetzt man nämlich die mit Wasser gekochte Essigsäureanhydridlösung des Sulfoharnstoffs so lange mit Soda, bis nur noch ein geringer Ueberschuss von Essigsäure vorhanden ist, und leitet dann Wasserdampf ein, so geht mit diesem zunächst Phenylsenföf über, darauf folgt eine geringe Menge des bald erstarrenden Nitrophenylsenföfes; im Rückstand befindet sich eine schwach essigsäure, gelbgefärbte Flüssigkeit, und ein in dieser unlöslicher gelber schwefel- und stickstoffhaltiger Körper. Während der Destillation ist eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Aus der gelben Lösung erhält man nach dem Erkalten und Eindampfen reichliche Krystallisationen. Die ersten Fraktionen sind rein weiss, zeigen jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt. Sie wurden deshalb destillirt: fast die ganze Masse ging zwischen 290 und 295° über, und zeigte dann den Schmelzpunkt des Acetanilids (112—113°), mit welcher Substanz sie auch in Bezug auf Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmte. Die weiteren Krystallfraktionen liessen ohne Schwierigkeit ein Gemenge eines weissen und eines gelben Körpers erkennen. Zur Trennung der beiden wurde die Krystallmasse mit Alkali gekocht, und in die alkalische Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet; es ging Anilin und Nitranilin über, im Rückstand fanden sich weitere Mengen Nitranilin (Schmp. 113°).

Es waren somit die sämtlichen in den obigen Gleichungen genannten Zersetzungsprodukte isolirt. Indessen hatten sich nur Phenylsenföf und Nitranilin in annähernd äquivalenter Menge gebildet; die Ausbeute an Nitrophenylsenföf entsprach keineswegs den erhaltenen Mengen Acetanilid. Nachdem ausserdem beobachtet war, dass einige Gramm Nitrophenylsenföf, unter Schwefelwasserstoffentwicklung bis auf wenige Krystalle in jenen gelben Körper übergingen, als sie zur Reinigung wiederholt im Wasserdampfstrom destillirt wurden, unterlag es keinem Zweifel mehr, dass diese Produkte, welche in erster Linie Veranlassung zur Vermuthung einer komplexeren Reaktion gegeben hatten, einer Umwandlung des Nitrophenylsenföfes ihre Entstehung verdanken mussten. Eine solche konnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

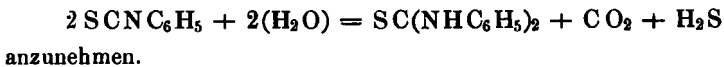


In der That liess sich neben Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure nachweisen, und das Zersetzungsprodukt zeigte in allen seinen

Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von Losanitsch aus Schwefelkohlenstoff und Nitranilin ¹⁾, von mir aus Nitrophenylsenföf und Nitranilin ²⁾ erhaltenen *m*-Dinitrodiphenylsulfoharnstoff. Es krystallisirt wie dieses aus Alkohol und Eisessig in feinen gelben Nadeln und schmilzt nur um wenige Grade höher. Trotzdem konnte nur bei einer Darstellung und nur nach wiederholtem Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln eine Substanz erhalten werden, welche zwischen 160 und 161° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Berechnet für CS(NH C ₆ H ₄ NO ₂) ₂
	I.	II.	
C	49.19	—	49.06 pCt.
H	3.34	—	3.14 »
S	—	10.05	10.06 »

In den meisten Fällen bildete sich ein Körper, welcher etwas höher (zwischen 163—164°) schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, welche ungefähr zwischen den für Nitrophenylsenföf und Dinitrodiphenylsulfoharnstoff berechneten in der Mitte lagen. Da über ein analoges Verhalten anderer Senföfe gegen Wasserdampf keine Angaben gefunden werden konnten, wurde auch Phenylsenföf längere Zeit mit Wasser bei 100° eingeschlossen. Nach 5 Tagen begann eine Abscheidung von Krystallen, und nach etwa 8 Tagen war nahezu die ganze Menge (2 gr) in eine Krystallmasse verwandelt, welche sich in Alkohol löste und daraus in den für Diphenylsulfoharnstoff charakteristischen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 153° erhalten wurde. Auch hier war Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nachzuweisen, also eine Umbildung im Sinne der Gleichung:



Die ähnliche Umbildung des Nitrophenylsenföfs erfolgt zwar bei weitem rascher, liefert jedoch nicht reinen Harnstoff. Zur Isolirung der konstanten Beimengung, welche auch beim Digeriren von völlig reinem Nitrophenylsenföf (Schmp. 60,5°) mit Wasser entsteht, wurde das Reaktionsprodukt mit Aether behandelt, wobei sich es allmählich in zwei Theile schied: der Schmelzpunkt des ätherlöslichen lag bei 161°; der des anderen, in Aether kaum löslichen Theiles stieg bis auf 167—168. In seinen Eigenschaften gleicht auch dieser ausserordentlich dem Dinitrodiphenylsulfoharnstoff; bei der Analyse des von verschiedenen Darstellungen erhaltenen Materials

¹⁾ Losanitsch, diese Berichte XV, 470.

²⁾ Steudemann, diese Berichte XVI, 550.

wurden die folgenden, auf Nitrophenylsenföl nahezu stimmenden Zahlen erhalten:

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	47.11	—	—	—	—	46.67 pCt.
H	2.99	—	—	—	—	2.22 »
N	—	15.65	15.64	15.81	—	15.56 »
S	—	—	—	—	17.68	17.78 »

Es erscheint somit das Umwandlungsprodukt (Schmp. 163—164°) des Nitrophenylsenföls als ein Gemenge von Dinitrodiphenylsulfoharnstoff (Schmp. 160—161°) und einem Körper von der Zusammensetzung des Nitrophenylsenföls (Schmp. 167—168°). Da indess die von mir bisher gewonnenen Mengen zu einem genauen Studium nicht genügten, enthalte ich mich vorläufig jeder Vermuthung über seine Constitution, und möchte nur daran erinnern, dass A. W. Hofmann ein ähnliches Umwandlungsprodukt beim Methylsenföl kennen gelehrt hat ¹⁾ *).

Bei der Darstellung des Nitrophenylsenföls sind im Hinblick auf die geschilderte Umsetzung Destillationen im Wasserdampfstrom zu vermeiden. Man reinigt das nach früherer Vorschrift erhaltene Rohsenföl am besten durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Eisessig, und erhält es dann in langen, biegsamen, weissen Nadeln.

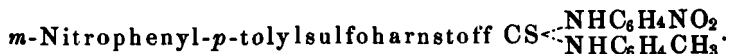
Es sei ausserdem bemerkt, dass auch der Dinitrodiphenylsulfoharnstoff sich durch Essigsäureanhydrid in Nitrophenylsenföl und Nitracetanilid spalten lässt und sich in Folge dessen zur Nitrosenföldarstellung ebenfalls eignet. Der Mononitrodiphenylsulfoharnstoff besitzt allerdings den Vorzug der schnelleren Darstellungsweise.

Ueber die Eigenschaften des Nitrophenylsenföles kann ich noch Folgendes hinzufügen. Es schmilzt bei 60.5° und siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 275 und 280°; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. In alkoholischer Lösung geht es selbst in der Kälte allmählich in Urethan über. Versuche die Nitrogruppe zu reduciren waren bisher erfolglos: das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der Reduktion lässt auf tiefgreifende Zersetzung schliessen. Leitet man Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Senföls ein, so verwandelt es sich glatt in Nitranilin (Schmp. 112°).

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XIII, 1351.

*) Bei anhaltendem Einleiten von Wasserdampf in die bei der Darstellung des Nitrosenföls verbleibende stark essigsäure Mutterlauge erhält man noch andere, bisher nicht untersuchte Umwandlungsprodukte.

Von den Derivaten des Nitrophenylsenföls wurden ausser den früher beschriebenen ¹⁾ noch folgende dargestellt:



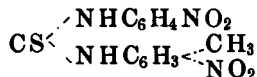
Beim Vermischen ätherischer Lösungen von *p*-Toluidin und Nitrophenylsenföls fallen bald kleine, nur schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die bei 173° schmelzen, in Wasser und Benzol kaum, in Aether schwer, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslich sind, und deren Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	58.53	58.54 pCt.
H	4.63	4.53 >

m-Nitrophenyl-*p*-oxyphenylsulfoharnstoff $\text{CS} \begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH} \end{cases}$ entsteht, wenn äquivalente Mengen Nitrophenylsenföls und *p*-Amidophenol in alkoholischer Lösung gemischt werden; er krystallisirt in kleinen weissen Nadeln vom Schmp. 152°, löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, kaum in Aether, nicht in Wasser und Benzol. Eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
S	11.09	11.07 pCt.

o-Nitro-*p*-tolyl-*m*-nitrophenylsulfoharnstoff



wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von *o*-Nitro-*p*-toluidin in Alkohol äquivalente Mengen Nitrophenylsenföls giebt. Die Mischung geseht bald zu einem Brei schwach gelb gefärbter Krystalle, die in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel zeigten sie den Schmelzpunkt 188°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	16.72	16.87 pCt.

¹⁾ Steudemann, diese Berichte XVI, 550.