

425. H. Steudemann: Ueber *o*-Nitro-*p*-Tolylsenföf.

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

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es war ursprünglich beabsichtigt mittelst derselben Reaktion, welche zur Darstellung des *m*-Nitrophenylsenföf geführt hatte, auch die isomeren Nitrophenylsenföfe darzustellen. Da aber aus den beiden anderen Nitranilinen weder mit Schwefelkohlenstoff, noch mit Phenylsenföf Sulfoharnstoffe erhalten werden, mussten diese Versuche unterbleiben. Auch von den nächsten Homologen, den Nitrotoluidinen, giebt nur das dem *m*-Nitranilin entsprechende, aus festem Dinitrotoluol erhaltene¹⁾ *o*-Nitro-*p*-Toluidin einen Nitrotolylsulfoharnstoff.



Löst man *o*-Nitro-*p*-Toluidin in Alkohol und vermischt diese Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylsenföf, so beginnt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallabscheidung. Die Krystalle erscheinen häufig zu kugligen Aggregaten vereint, sie sind in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Eisessig. Daraus umkrystallisirt schmelzen sie bei 143°, die geschmolzene Masse wird jedoch bald wieder undurchsichtig, und schmilzt zum zweiten Male bei 167°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.34	58.54 pCt.
H	4.61	4.53 »

Der erhaltene Nitrotolylsulfoharnstoff ist isomer mit dem bei 173° schmelzenden, in vorstehender Mittheilung beschriebenen Nitrophenyl-*p*-Tolylsulfoharnstoff. Er löst sich leicht in Essigsäureanhydrid; kocht man diese Lösung mit wenig Wasser, so scheiden sich beim Erkalten glänzende breite Nadeln ab, welche aus Schwefelkohlenstoff und Eisessig umkrystallisirt den Schmp. 56—57° zeigen und bei der Analyse Zahlen gaben, welche mit den für ein Nitrotolylsenföf berechneten nahezu übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.84	49.48 pCt.
H	3.38	3.09 »

Aus der Mutterlauge liessen sich ohne Schwierigkeit Phenylsenföf, Acetanilid und Nitracetoluid erhalten, so dass die Reaktion analog derjenigen des Nitrodiphenylsulfoharnstoffes verläuft.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

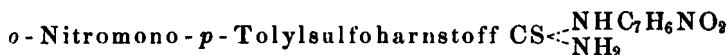


ist in allen Eigenschaften dem *m*-Nitrophenylsenf\ddot{o}l sehr \u00e4hnlich. Es ist wie dieses nur schwierig mit Wasserd\u00e4mpfen fl\u00fcchtig, und verwandelt sich dabei unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Kohlens\u00e4ure in Dinitrodi-*p*-Tolylsulfoharnstoff vom Schmp. 207° (siehe unten). Eine andere Umwandlung, \u00e4hnlich der beim *m*-Nitrophenylsenf\ddot{o}l beobachteten, konnte bei diesen, allerdings in viel kleinerem Maasstabe angestellten Versuchen, nicht nachgewiesen werden. Das *o*-Nitro-*p*-Tolylsenf\ddot{o}l ist selbst beim Erw\u00e4rmen fast geruchlos, es l\u00f6st sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In alkoholischer L\u00f6sung geht es allm\u00e4hlich in Urethan \u00fcber.



krystallisirt in langen, feinen Nadeln beim Erkalten einer l\u00e4ngere Zeit im Sieden erhaltenen \u00e4thylalkoholischen L\u00f6sung des Senf\u00f6ls. Es ist in Wasser sehr schwer, in Aether und Alkohol leicht l\u00f6slich, ebenso in Alkalien; aus der alkalischen L\u00f6sung wird es durch S\u00e4uren wieder gef\u00e4llt. Es schmilzt bei 95.5° und eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl:

	Gefunden	Berechnet
N	11.74	11.67 pCt.



erh\u00e4lt man beim L\u00f6sen des Senf\u00f6ls in alkoholischem Ammoniak. Es scheidet sich beim Wasserzusatz als citronengelbes Krystallpulver ab. Die Krystalle schmelzen bei 176°, sind in Wasser, Aether, Benzol unl\u00f6slich, in heissem Alkohol und Eisessig leicht l\u00f6slich.

	Gefunden	Berechnet
S	14.93	15.16 pCt.

Aus Anilin und Nitrotolylsenf\ddot{o}l wurde der als Ausgangsmaterial f\u00fcr die Senf\u00f6ldarstellung benutzte, bei 143° schmelzende *o*-Nitro-*p*-Tolyphenylsulfoharnstoff wiedergewonnen. *m*-Nitrilanilin in alkoholischer L\u00f6sung mit dem Senf\u00f6le zusammengebracht, giebt den bei 188° schmelzenden *o*-Nitro-*p*-Tolyl-*m*-Nitrophenylsulfoharnstoff, welcher auch aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin und *m*-Nitrophenylsenf\ddot{o}l erhalten wurde.



wird erhalten beim Vermischen alkoholischer L\u00f6sungen von *p*-Toluidin und Nitrotolylsenf\ddot{o}l, er krystallisirt aus Alkohol in sch\u00f6nen weissen

Nadeln, die bei 169° schmelzen, und deren Analyse zu folgenden Zahlen führte.

	Gefunden	Berechnet
C	59.58	59.80 pCt.
H	5.08	4.98 »

o-Dinitrodi-*p*-Tolylsulfoharnstoff $\text{CS} \left(\text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{N O}_2 \end{array} \right)_2$

kann erhalten werden aus Nitrotolylsenöl und Nitrotoluidin; er entsteht ferner beim Erhitzen des Nitrotolylsenöls mit Wasser auf 100°, indem sich gleichzeitig Kohlensäure und Schwefelwasserstoff abspalten. Am besten stellt man ihn dar, indem man *o*-Nitro-*p*-Toluidin in Benzol gelöst, mit Schwefelkohlenstoff und wenig Kali mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt. Er schmilzt bei 207°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer, leichter in Eisessig löslich. Durch Essigsäureanhydrid spaltet er sich in *o*-Nitro-*p*-Tolylsenöl und Nitracetoluid, er kann also ebenfalls zur Senfölarstellung verwendet werden.

	Gefunden	Berechnet
N	16.31	16.19 pCt.

426. C. M. Thompson: Ueber Tetramethylammoniumcyanid.

(Eingegangen am 13. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Gedanken, dass die Einwirkung verseifender Agentien auf Tetramethylammoniumcyanid einiges Licht auf die Constitution der Ammoniumverbindungen werfen würde, habe ich diesen bisher unbekanntesten Körper dargestellt.

Das Cyanid wurde durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Blausäure zu einer starken Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd bereitet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade erhielt ich eine bräunliche krystallinische Masse, welche an der Luft schnell Feuchtigkeit anzog. Sie wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Nach Verlauf einiger Tage krystallisirt das Cyanid in Form breiter dünner Prismen aus. Trotz mannigfacher Versuche vermochte ich es indessen auf diesem Wege nicht ganz farblos, oder auch nur in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande zu gewinnen.

Behandelt man es in alkalischer Lösung mit Ferro- und Ferrisalzen, so bildet sich nach Ansäuren ein starker Niederschlag von Berlinerblau. Selbst durch die schwächsten Säuren wird aus der Substanz Blausäure