

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 $\text{CS} \left(\text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right)_2$

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

abgespalten. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich bei 225—227° ohne zu schmelzen oder einen bemerkbaren Rückstand zu hinterlassen. Etwas grössere Krystalle decrepitiren heftig, bevor sie sich verflüchtigen. Die durch Erhitzen gebildeten Dämpfe rauchen mit Salzsäuredampf, besitzen stark alkalische Reaction und riechen nach Trimethylamin und Carbylaminen. In dem oberen Theil der Röhre verdichtet sich eine Flüssigkeit.

Selbst in der Kälte ist das Cyanid in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus der alkoholischen Lösung wird es in Form von feinen Nadeln durch einen grossen Ueberschuss von Aether niedergeschlagen. Enthält der Aether oder der Alkohol indessen Wasser, so besteht der Niederschlag aus Tropfen, welche nicht fest werden.

Man kann das Cyanid auch durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Doppelverbindung von Cyansilber und Tetramethylammoniumcyanid bereiten, welche später beschrieben werden wird. Doch ist es schwierig alles Silber auszufällen ohne zu gleicher Zeit das Cyanid zu zersetzen. Wird zu wenig Schwefelwasserstoff angewendet, so besitzt die Flüssigkeit nach dem Filtriren eine tief braunschwarze Farbe und enthält Silber. Nimmt man aber zu viel, so enthält die Lösung ein lösliches Sulfid, offenbar Tetramethylammoniumsulfid, wie die Nitroprussidreaction zeigt. Durch sorgfältiges Arbeiten bei Siedetemperatur vermochte ich gleichwohl eine Lösung zu erhalten, welche frei von dem Sulfid war und nur eine ganz minimale Menge Silber enthielt. Die so bereitete Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Zum Filtrat wurde Aether hinzugefügt, welcher daraus feine Nadeln niederschlug. Die Mutterlauge liess beim Stehen über Schwefelsäure breite prismatische Krystalle zurück, genau so wie sie nach der vorerwähnten Methode erhalten worden waren. Beide Substanzen, welche nach dem Pressen und Trocknen farblos waren, zeigten in jeder Hinsicht dasselbe Verhalten wie das Cyanid, welches durch die Einwirkung von Blausäure auf Tetramethylammoniumhydroxyd erhalten worden war.

Die durch Fällung mit Silbernitrat ausgeführten Cyanbestimmungen gaben viel zu niedrige Zahlen. Entweder waren also die Proben nicht ganz trocken, oder, was wahrscheinlicher war, es zersetzt sich der Körper während der Verarbeitung, vermuthlich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft.

Da ich das reine Cyanid nicht zu erhalten vermochte, unterwarf ich die durch Einwirkung eines Blausäureüberschusses auf Tetramethylammoniumhydroxyd gewonnene Lösung direkt der Verseifung, nachdem aus ihr der grösste Theil der freien Blausäure durch schwaches Verdampfen entfernt war. Die Flüssigkeit wurde mit einem grossen

Ueberschuss von Kaliumhydroxyd in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche gekocht. Die übergehenden flüchtigen Basen wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Diese Lösung in Salzsäure hinterliess nach dem Eindampfen zur Trockne ein weisses krystallinisches Salz, welches in wässriger Lösung mit Platinchlorid in zwei Fraktionen gefällt wurde. Die Analysen ergaben:

		Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$
Fraktion I.	Pt	43.86	43.85 pCt.
» II.	Pt	43.88	— »

Die Mutterlauge von diesen beiden Fraktionen wurde zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt. Hierbei blieb eine gewisse Menge eines Doppelsalzes zurück, welche indessen zu einer Analyse nicht ausreichte. Es war mithin als einzige flüchtige Base Ammoniak gebildet worden.

Die alkalische, durch Verseifung erhaltene Flüssigkeit wurde nun stark mit Schwefelsäure angesäuert und das Ganze destillirt unter zeitweisem Erneuern des Wassers, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salz zeigte alle Reaktionen eines ameisensauren Salzes, indem es Silbernitrat und Quecksilberchlorid reducirte.

Das Salz wurde deshalb eine Zeit lang mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche im Sieden erhalten. Nach dem Wiederabdestilliren, Neutralisiren des Destillats mit Barytwasser, Niederschlagen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats zur Trockne hatte sich nur eine minimale Menge einer festen Materie gebildet, welche allem Anschein nach aus Baryumcarbonat bestand.

Demzufolge hatte sich durch die Verseifung keine Essigsäure gebildet.

Die Flüssigkeit, von welcher die flüchtigen Säuren abdestillirt worden waren, neutralisirte ich mit Natriumcarbonat und fügte darauf Alkohol hinzu. Dies brachte einen Niederschlag von Kalium- und Natriumsulfat hervor. Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und mit heissem, absoluten Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben blieb eine Menge eines bräunlichen Salzes zurück, welches durch Hinzufügen von Baryumchlorid und Entfärben mit Thierkohle in das Chlorid verwandelt wurde. Aus diesem wurde mit Hilfe von Platinchlorid und absolutem Alkohol das Platindoppelsalz hergestellt, dessen Analyse folgende Zahlen ergab.

	Gefunden	Berechnet für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{PtCl}_6$
Pt	34.61	35.01 pCt.

Durch Erhitzen des Platinsalzes trat starker Geruch nach Trimethylamin auf.

Tetramethylammoniumcyanid verhält sich also beim Verseifen genau wie Kaliumcyanid. Es bilden sich Ameisensäure und Ammoniak zusammen mit einer Tetramethylammoniumverbindung. Schwer ist dies zu erklären, wenn das Cyanid als molekulare Verbindung aufgefasst wird.

Doppelsalz von Silbercyanid mit Tetramethylammoniumcyanid.

Fügt man Silbercyanid zu einer warmen Lösung von Tetramethylammoniumjodid, so bildet sich Jodsilber neben einem Doppelcyanid von Silber und Tetramethylammonium. Die Einwirkung ist als beendet zu betrachten, sobald eine neue Menge von Silbercyanid in Berührung mit der Flüssigkeit nicht mehr gelb wird. Die Ausbeute ist eine quantitative. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde in heissem, absolutem Alkohol aufgelöst und heiss abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelcyanid in Form von langen, sehr feinen, farblosen Prismen aus, welche von der einen Gefässwand bis zur anderen reichen. (Fraktion I.) Die Mutterlauge wurde darauf in zwei Fraktionen durch Aether niedergeschlagen. Fraktion II. und III. bildeten feine Nadeln. Die Analysen ergaben:

		Gefunden		Ber. für $N(CH_3)_4CNAgCN$
Fraktion I.	Ag	46.20	—	46.15 pCt.
» II.	Ag	46.25	—	— »
» III.	Ag	46.18	46.13	— »

Eine durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführte Cyanbestimmung lieferte:

	Gefunden	Berechnet
CN	22.16	22.22 pCt.

Der Körper zerfliesst etwas an der Luft und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Er ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Aether, Benzol oder Ligroïn in feinen Nadeln gefällt, aber nicht durch Chloroform. Bisweilen nimmt die Fällung die Form von Tropfen an, welche in dessen bald krystallinisch erstarren.

Säuren zersetzen die Verbindung unter Ausscheidung von Silbercyanid und Entbindung von Blausäure.

Sie schmilzt bei $211-212^{\circ}C.$ (uncorrigirt), wie es scheint ohne bedeutende Zersetzung. Bei weiterem Erhitzen stösst sie stark alkalische Dämpfe aus, welche den intensiven Geruch der Carbylamine

und von Trimethylamin besitzen. In dem kälteren Theile der Röhre verdichtet sich eine Flüssigkeit.

Das Doppelcyanid bildet sich auch, wenn man Blausäure im Ueberschuss zu einer Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd hinzufügt und die Flüssigkeit mit Silbercyanid schüttelt. Man lässt sie einige Zeit stehen, verdampft mit dem Ueberschuss von Silbercyanid, zieht mit heissem Alkohol aus und filtrirt. Beim Erkalten lässt die alkoholische Lösung das Doppelcyanid in Form langer, feiner Prismen fallen, welche den zuvor beschriebenen völlig gleichen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
Ag	46.40	46.15 pCt.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen zeigten in jeder Hinsicht dasselbe Verhalten. Zwei mit demselben Thermometer ausgeführte Schmelzpunktsbestimmungen lieferten 211—212° C.

Um die Destillationsprodukte des Doppelcyanids zu studiren, erhitze ich 17 g desselben in einer Hartglasretorte. Die sich entwickelnden Gase wurden zuerst in eine kühl gehaltene Vorlage geleitet, in welcher sich eine dunkelbraune Flüssigkeit ansammelte und darauf durch verdünnte Salzsäure. Die braune Flüssigkeit besass den unerträglichen Geruch der Carbylamine, roch auch nach Trimethylamin und reagirte stark alkalisch. Zum zweiten Male destillirt, ging sie zwischen 50 und 90° C. über. Sie besass allem Anscheine nach keine grosse Neigung zu einem constanten Siedepunkt und ihre Menge war zu gering, um eine systematische fraktionirte Destillation zuzulassen, deshalb wurde sie etwa 4 Stunden auf 150° mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Der Röhreninhalt wurde darauf mit Wasser und einer geringen Menge von Schwefelsäure destillirt, bis keine flüchtigen Säuren mehr übergingen. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt und das Destillat zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salz zeigte alle Reactionen eines ameisensauren Salzes. Mit Silbernitrat gab es einen sich beim Erwärmen stark schwärzenden Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid gab es eine Fällung, welche sich beim Erwärmen noch bedeutend vermehrte.

Die Gesammtmenge desselben wurde deshalb längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat im Sieden gehalten, wobei starke Kohlensäureentwicklung stattfand. Die Flüssigkeit wurde destillirt und die flüchtigen Säuren wieder in Barytsalze übergeführt. Die gesättigte Baryumsalzlösung wurde dann mit Silbernitrat gefällt und die Fällung aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für Silberacetat
Ag	64.65	64.67 pCt.

Die nach dem Abtreiben der flüchtigen Säuren verbleibende Verseifungsflüssigkeit wurde stark alkalisch gemacht und von Neuem destillirt, wobei die sich entwickelnden Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurden. Die so erhaltene Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand zweimal mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Ein Theil blieb ungelöst und wurde aus Wasser umkrystallisirt. Seine Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für NH_4Cl
Cl	66.38	66.35 pCt.

Die Bildung von Ammoniak und Essigsäure bei der Verseifung zeigt, dass das ursprüngliche Destillat Acetonitril enthielt, welches sich durch Umlagerung des Carbylamins bei der zur Destillation erforderlichen hohen Temperatur gebildet haben mochte.

Die alkoholische Lösung der Hydrochloride der durch die Verseifung entstandenen Basen wurden nunmehr mit ungefähr dem gleichen Volum Aether gemischt und einige Zeit stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat in zwei Fraktionen mit Platinchlorid gefällt und die Fällungen sorgfältig mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analysen ergaben:

		Gefunden	Berechnet für Trimethylammoniumplatinchlorid
Fraktion I.	Pt	37.22	— pCt.
» II.	Pt	38.73	36.87 »

Die Substanz besteht demnach hauptsächlich aus Trimethylammoniumplatinchlorid, welchem das Platinsalz einer anderen Base beigemischt ist, vermuthlich von Monomethylamin.

Die Salzmenge, welche mit Aether gefällt war, wurde von Neuem in absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung nach Abfiltriren einer Spur von Ammoniumchlorid in drei Fraktionen mit Platinchlorid gefällt. Die Niederschläge wurden mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analysen ergaben:

		Gefunden
Fraktion I.	Pt	44.01 pCt.
» II.	Pt	42.24 »
» III.	Pt	39.54 »

Die erste Fraktion besteht nahezu aus reinem Platinsalmiak, welcher 43.85 pCt. Platin verlangt. Die anderen Fraktionen sind wahrscheinlich Gemische von Platinchloridverbindungen von Ammoniak, Trimethylamin und Monomethylamin.

Das übrige Platinsalz wurde in das einfache Chlorid verwandelt und dieses mit Chloroform und alkoholischem Kali erhitzt. Ich dachte hierbei den Isonitrilgeruch wahrzunehmen, doch vermochte ich denselben nicht sicher zu erkennen. Die angewandte Platinsalzmenge war sehr gering und bestand hauptsächlich aus Trimethylaminsalz.

Wenn auch die Gegenwart von Monomethylamin unter den Verseifungsbasen nicht völlig bewiesen war, so liess doch der intensive Geruch des ursprünglichen Destillats und die Bildung von Ameisensäure bei der Verseifung keinen Zweifel bezüglich der Anwesenheit von Isonitril im Destillat aufkommen.

Die Lösung der ursprünglich bei der Destillation des Doppelcyanids in Salzsäure aufgefangenen Basen roch schwach nach Isonitril. Sie wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. In der so erhaltenen Flüssigkeit erzeugte Platinchlorid selbst bei Zugabe von Alkohol keinen Niederschlag. Sie wurde nunmehr zur Trockne verdampft und der Rückstand sorgfältig mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Zurück blieb hierbei eine krystallinische Substanz, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Gefunden		Berechnet für Trimethylammonium- platinchlorid
Pt	37.26	36.87 pCt.

Das Doppelsalz von Silber und Tetramethylammonium zersetzt sich demnach beim Erhitzen derart, dass Silbercyanid zurückbleibt, während ein Gemisch von Trimethylamin, Carbylamin und Acetonitril übergeht. Auch entsteht eine Spur von Blausäure, welche einer sekundären Reaktion zuzuschreiben ist.

Zweifellos zersetzt sich das einfache Cyanid beim Erhitzen in ähnlicher Art, wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass die Mengenverhältnisse zwischen Carbylamin und Acetonitril andere sein werden.

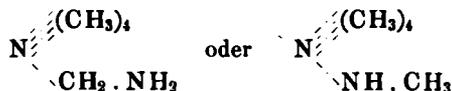
Um zu sehen, ob man das Cyanid durch direkte Vereinigung von Trimethylamin und Acetonitril erhalten könnte, wurde das Gemisch beider Substanzen in alkoholischer Lösung 7 Stunden auf 150° C. erhitzt; in einem Falle unter Hinzufügung von Silbercyanid. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der filtrirten, alkoholischen Lösungen hinterblieb kein Rückstand, ein Zeichen, dass die Vereinigung nicht stattgefunden hatte.

Vielleicht konnte bei Anwendung von Carbylamin an Stelle von Acetonitril ein besseres Resultat erhalten werden, und wurde deshalb ein Theil des Destillates vom Doppelcyanid mit Trimethylamin in alkoholischer Lösung und Silbercyanid auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde darauf mit heissem, absolutem Alkohol behandelt, abfiltrirt und das Filtrat nach dem Aufkochen mit Thierkohle zur Trockne verdampft. Die Behandlung mit Thierkohle wurde wiederholt und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt. Hierbei schied sich ein fester Körper aus, welcher aber keine deutliche krystallinische Struktur besass. Nach dem Abpressen und Trocknen konnte darin die Anwesenheit von Silber und der Cyangruppen constatirt werden. Beim Erhitzen zeigte derselbe keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei stärkerem Erhitzen trat der Geruch des Trimethylamins auf, der des

Carbylamins war zweifelhaft. Gegen Ende schien, dem Geruche nach zu urtheilen, Acetamid zu entstehen.

Ob diese Körper von Tetramethylammoniumcyanid herrühren oder nicht, bin ich nicht im Stande anzugeben. Die erhaltene Menge war sehr gering und die Substanz sehr unrein. Es fehlte mir auch an Zeit, das Experiment mit reinem Carbylamin und Trimethylamin zu wiederholen.

Wenn das Tetramethylammoniumcyanid durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ebenso reducirt werden konnte wie Acetonitril zu Aethylamin, so durfte man die Entstehung einer neuen Base erwarten, welcher die Formel



zukäme.

Da die Benutzung saurer, reducirender Agentien ausgeschlossen war, weil das Cyanid sich mit Leichtigkeit damit zersetzt, so versuchte ich die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung des Doppelcyanids von Silber und Tetramethylammonium nach dem Versetzen mit Natriumhydroxyd bis zu stark alkalischer Reaktion. In erster Linie wirkt das Zink derartig ein, dass Silber niedergeschlagen wird, wobei wahrscheinlich ein Doppelsalz von Zink und Tetramethylammonium entsteht. Sobald alles Silber gefällt war, beginnt eine regelmässige Wasserstoffentwicklung, welche 24 Stunden unter zeitweisem Erwärmen unterhalten wurde.

Da die Flüssigkeit nach der Filtration an Aether nichts abgab, wurde das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrirte Lösung mit Salzsäure neutralisirt, wobei Entwicklung von Blausäure stattfand. Der bei dem nun folgenden Eindampfen verbleibende Rückstand wurde mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Ein Theil der so erhaltenen Flüssigkeit wurde mit Platinchlorid versetzt und die Fällung mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{PtCl}_6$
Pt	34.98	35.01 pCt.

Ein anderer Theil der alkoholischen Lösung wurde durch eine Lösung von Kaliumjodid gefällt, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Er zeigte dann alle Eigenschaften von Tetramethylammoniumjodid.

So weit man hiernach urtheilen kann, bleibt das Cyanid unter diesen Umständen bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs völlig unberührt.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.