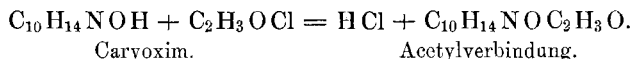


bilden. Der Versuch zeigte aber, dass eine Acetylverbindung entstanden war:



Diese stellte ein gelbliches Oel vor, das sich beim Erhitzen zersetzte. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
N	6.55	6.76 pCt.

Dies scheint dafür zu sprechen, dass die zwischen Carvol und Campher vermuthete Analogie nicht existirt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

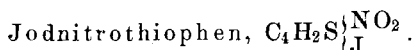
478. Hans Kreis: Ueber die Nitrirung einiger Thiophenderivate.

(Eingegangen am 15. August.)

Wenn auch das Thiophen und seine Derivate in Eigenschaften und Reaktionen die grössten Analogien zeigen mit den Benzolderivaten, wie die bis heute ausgeführten Untersuchungen darthun, so war man doch vergeblich bemüht, ein Nitrothiophenderivat darzustellen. Bringt man nämlich reines Thiophen, oder die in Heft 11 dieser Berichte von V. Meyer und mir beschriebenen Homologen desselben mit concentrirter Salpetersäure in Berührung, so werden diese Körper sofort, unter oft explosionsartigen Erscheinungen, durch Oxydation zerstört.

Es scheint nun, dass die Einführung negativer Gruppen in das Thiophen dasselbe gegenüber oxydirenden Agentien beständiger und der Nitrirung fähig macht.

So beobachtete Hr. A. Peter im hiesigen Laboratorium, dass die Behandlung des von ihm entdeckten Acetothiënons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, mit rauchender Salpetersäure sich Mononitroacetothiënon bilde und in Folge dieser Beobachtung habe ich versucht, die Halogenderivate des Thiophens zu nitriren, was, wie ich fand, mit grosser Leichtigkeit gelingt.



Versetzt man Monojodthiophen, $\text{C}_4\text{H}_3\text{SJ}$, bei gewöhnlicher Temperatur mit viel Salpetersäure, so zeigt sich die gleiche Erscheinung, wie beim Thiophen: das Gemisch geräth in heftiges Kochen und unter

stürmischer Entwicklung von Stickoxyden wird alles Jodthiophen oxydirt.

Es gelingt aber leicht, die Reaktion zu mässigen, indem man die Salpetersäure nur tropfenweise zugiebt und beständig umschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit, und man fügt erst dann neue Salpetersäure zu, wenn die Temperatur wieder abgenommen hat. Sollte sich das Gemisch einmal zu stark erhitzen, so lässt sich eine zu heftige Reaktion leicht vermeiden durch rasches Eintauchen in kaltes Wasser. Mit dem Hinzufügen von Salpetersäure fährt man so lange fort, bis ein weiterer Zusatz derselben keine Temperaturerhöhung mehr hervorbringt. Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei, wie beim Nitriren aromatischer Kohlenwasserstoffe, ein intensiver Bittermandelölgeruch auftritt und der Nitrokörper sofort zu braunen Klumpen erstarrt. Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen, auf Thonplatten gepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So erhält man den Körper in citroungelben Prismen von prächtigem Diamantglanz, die bei 74° schmelzen.

Die Analyse bewies, dass eine Nitrogruppe in das Jodthiophen eingetreten war.

0.1489 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 26° Temperatur und 719 mm Barometerstand, entsprechend 5.35 pCt.

0.1431 g Substanz gaben 0.1318 g BaSO₄, entsprechend 0.01812 g Schwefel.

0.1020 g Substanz gaben 0.0948 g AgJ, entsprechend 0.051219 g Jod.

	Ber. für C ₄ H ₂ S ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{J} \\ \text{N}_2\text{O} \end{array} \right.$	Gefunden
M	5.49	5.35 pCt.
S	12.55	12.66 »
J	49.85	50.20 »

Nitrirung von Bibromthiophen.

Die Nitrirung des Monobromthiophens ist nicht versucht worden, weil dieses so schwer zu beschaffen ist, dagegen lässt sich Bibromthiophen leicht nitriren unter Innehaltung einiger Vorsichtsmaassregeln. Bibromthiophen mit wenig Salpetersäure zusammengebracht, erhitzt sich ziemlich stark und die dabei stattfindende Zersetzung ist zu bedeutend, als dass es rathsam schien, die Nitrirung in gleicher Weise wie beim Jodthiophen durchzuführen.

Es zeigte sich, dass bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die Reaktion sehr viel milder verlaufe. Ich emulgirte daher das Bibromthiophen mit dem 5fachen Volum concentrirter Schwefelsäure und trug dann die Salpetersäure tropfenweise und ohne Abkühlung ein. Die Temperaturerhöhung war nicht bedeutend und rothe Dämpfe ent-

wickelten sich kaum. Das Ende der Reaktion wird leicht erkannt: der Nitrokörper erstarrt in der Schwefelsäure zu einer hellbraunen krystallinischen Masse. Die Verarbeitung derselben ist die gleiche wie beim Jodnitrothiophen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte sich Binitrobibromthiophen gebildet, wofür folgende Analysen sprechen:

0.1038 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 24° Temperatur und 725 mm Barometerstand, entsprechend 8.03 pCt.

0.0891 g Substanz gaben 0.0610 g BaSO₄, entsprechend 0.00839 g Schwefel.

Gefunden		Berechnet	
		für C ₄ S ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \right.$	C ₄ HS ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$
N	8.03	8.43	4.87 pCt.
S	9.42	9.63	11.15 »

Aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet der Körper harte, schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 134° schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Leider fehlt es mir gegenwärtig an Zeit, ihn in grösserer Menge darzustellen und genauer zu untersuchen.

Es wird beabsichtigt, durch Reduktion dieser und anderer leicht darstellbarer Nitrokörper zu den noch unbekanntem Amidoderivaten der Thiophengruppe zu gelangen.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.

479. Otto Stadler: Zur Kenntniss der Merkaptane.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Analogie, die sich im Verhalten zwischen den Merkaptanen und Phenolen zeigt, — welch letztere Körpergruppe den Uebergang zwischen Alkoholen und Säuren bildet — liess die Vermuthung aufkommen, dass auch die Merkaptane der Fettreihe ähnlich den Phenolen, mit Diazokörpern Azoverbindungen geben könnten. Auf Veranlassung von Herrn Prof. V. Meyer habe ich die Prüfung dieser Frage an die Hand genommen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Diazobenzolsulfosäure und Aethylmerkaptan.

Bringt man Diazobenzolsulfosäure, die man in wenig Wasser suspendirt, mit Aethylmerkaptan und etwas Natronlauge unter Abkühlung zusammen, so wird ein schön gelber, voluminöser Körper