

567. Victor Meyer u. Otto Stadler: Nitrirung des Thiophens.

(Eingegangen am 13. November.)

Seit der Auffindung des Thiophens im Theerbenzol, zumal seit Constatirung der grossen Aehnlichkeit aller seiner Derivate mit den Abkömmlingen des Benzols, ist oft versucht worden, das Thiophen zu nitriren, um womöglich zu der dem Anilin correspondirenden Base zu gelangen. Während nun sämmtliche, in den letzten zwei Jahren angestellten Nitrirungsversuche erfolglos blieben, ist es uns jetzt endlich gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Reaktion gelingt. Sie bestehen darin, nicht reines oder mit einer Flüssigkeit verdünntes Thiophen, sondern mit Thiophendampf gesättigte Luft bei gewöhnlicher Temperatur auf Salpetersäure einwirken zu lassen.

Durch rothe rauchende Salpetersäure wird mittelst der Strahlpumpe ein mässig lebhafter Luftstrom geleitet, welcher zuvor eine, mit Thiophen beschickte Flasche passirte. Auf 25 ccm Salpetersäure kamen ca. 8 ccm Thiophen. Nach mehrstündigem Durchleiten theilt sich die Flüssigkeit in zwei ungefähr gleichgrosse Schichten. Man giesst in Wasser und sammelt das schwere Oel, von welchem durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether noch mehr gewonnen werden kann. Die wiederholt mit Wasser und ganz verdünnter Natronlauge gewaschene Flüssigkeit liefert nach Verdunstung des Aethers ein gelbes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf in Mono- und Binitrothiophen zerlegt wird. Da auch das letztere mit Dampf etwas flüchtig ist, so ist wiederholtes Wechseln der Vorlage nothwendig.

Das Mononitrothiophen scheidet sich aus dem wässerigen Destillate direct ab; ein Rest wird mit Aether ausgesogen. Da es bald erstarrt, lässt es sich durch Abpressen und einmalige fractionirte Destillation direct rein erhalten.

Binitrothiophen bleibt im Rückstande und scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Flüssigkeit aus.

Die Destillation mit Wasser kann übrigens auch unterbleiben, da sich das Rohprodukt durch gewöhnliche fractionirte Destillation recht gut in seine Bestandtheile zerlegen lässt.

Ausser Mono- und Binitrothiophen erhielten wir bei der Rectifikation ein Oel, dessen Siedepunkt zwischen dem jener beiden liegt, und das wohl nur eine Mischung beider ist; denn eine Probe krystallisirten *Mononitrophens*, mit ebenfalls krystallisirtem *Dinitrothiophen* zusammengeschmolzen, liefert ein gleiches Oel, das bisher nicht wieder erstarrt ist.

Mononitrothiophen.

Das Mononitrothiophen, durch Abpressen und Destillation gereinigt, besitzt auffallenderweise Eigenschaften, welche mehr an das Paranitrotoluol, als an das Nitrobenzol erinnert. Mit dem erstern besitzt es geradezu täuschende Aehnlichkeit. Die schwach lichtgelbe Farbe, die Leichtigkeit, mit welcher es, wenn geschmolzen, zu grossen Prismen erstarrt und das Verhalten bei der Destillation und Sublimation sind ganz diejenigen des Paranitrotoluols. Der angenehme Bittermandelölgeruch ist von dem des Nitrobenzols und Nitrotoluols nicht zu unterscheiden. Nitrothiophen siedet vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei $224\text{--}225^{\circ}$ (corr.), erstarrt nach der Destillation sofort und schmilzt bei 44° . Am Lichte färbt es sich allmählich roth. In Alkalien ist es unlöslich. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure geht es glatt in Binitrothiophen über. Isatin und Schwefelsäure gegenüber verhält sich das Nitrothiophen indifferent.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_3S\text{--}NO_2$	Gefunden
N	10.85	10.84 pCt.
S	24.80	24.65 »

Sobald wir in den Besitz grösserer Mengen gelangt sein werden, soll der Körper einem eingehenden Studium unterworfen werden.

Binitrothiophen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es gelbe Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Alkalilauge zersetzt dieselben allmählich unter Rothfärbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 52° . Mit Wasserdampf ist der Körper etwas flüchtig. Er siedet ziemlich unzersetzt gegen 290° .¹⁾

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_2S(NO_2)_2$	Gefunden
N	16.09	16.01 — pCt.
S	18.38	18.35 18.41 »

Mit Zinn und Salzsäure versetzt, veranlasst das Binitrothiophen sofortige Reduktion unter stürmischem Aufsieden.

Das rohe Binitrothiophen enthält, ausser dem beschriebenen Körper, mindestens noch ein

¹⁾ Metadinitrobenzol, dessen Siedepunkt noch Niemand bestimmt zu haben scheint, siedet sehr constant und unzersetzt bei 297° (corr.)

Isomeres Dinitrothiophen,

welches bei 75--76° schmilzt, im Gegensatz zum andern in Nadeln krystallisirt und mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig ist.

Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.09	16.09 pCt.

Wir hoffen, nun auch bald über Amidoderivate des Thiophens berichten zu können.

Zürich, November 1884.

568. Traugott Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. November.)

Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor.

In Fortsetzung der Untersuchung über die katalytische Wirkung von Kupferchlorür auf Diazoverbindungen (diese Berichte XVII Heft 12, S. 1633¹⁾) war ich zuerst bestrebt, die schon erwähnte Doppelverbindung von Kupferchlorür mit Diazobenzolchlorid zum Zwecke der Analyse rein darzustellen. Leider war mir dies unmöglich, denn trotzdem ich mit sehr verdünnten und abgekühlten Lösungen arbeitete, ging jener gelbe Niederschlag, kaum gebildet, unter Stickstoffentwicklung in Zersetzung über, wobei er sich braun färbte und durch ausgeschiedenes Chlorbenzol schmierig wurde. Mit Alkohol gewaschen, liess derselbe reines Kupferchlorür auf dem Filter zurück. So blieb mir, indem ich auf die experimentelle Begründung der aufgestellten Formeln Verzicht leisten musste, nur noch übrig, Repräsentanten anderer Körperklassen auf ihr Verhalten jener Reaktion gegenüber zu prüfen. Folgendes sind die bezüglichen Versuche und Resultate.

Umwandlung von Metanitrilanilin in Metachlornitrobenzol.

4 g Metanitrilanilin, 7 g concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1.17), 100 g Wasser und 20 g einer 10 procentigen Kupferchlorürlösung wur-

¹⁾ Ich beschrieb damals die Umwandlung von Anilin in Chlorbenzol und von Metamidobenzoësäure in Chlorbenzoësäure.