

Nitrosodinitromethyltoluidin.

Durch Einwirkung von Salpetrigsäure oder Aethylnitrit aus voriger Verbindung erhalten. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln. Aus Benzol derbe schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 125°.

Analysen:

| Berechnet | | Kohlenwasserstoffbestimmung. | |
|--------------|---|------------------------------|--|
| für C_6H_5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \text{CH}_3$ | Gefunden | 0.2018 g gaben 0.2975 g Kohlensäure und 0.0643 g Wasser. |
| C | 40.00 | 40.21 pCt. | Stickstoffbestimmung. |
| H | 3.33 | 3.54 » | 0.1614 g gaben bei 22° und 745 mm B. |
| N | 23.33 | 23.25 » | 33.8 ccm Stickstoff. |

Trinitromethyltoluidin.

Wie die Aethylverbindung durch starke Nitrirung des Mono- oder Dinitromethyltoluidins erhalten. Aus Alkohol derbe zackige Nadeln von schwach gelber Farbe. Aus Benzol schön ausgebildete, grosse Prismen. Schmelzpunkt 137—138°.

Analysen:

| Berechnet | | Kohlenwasserstoffbestimmung. | |
|--------------|---|------------------------------|--|
| für C_6H_5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array}$ | Gefunden | 0.2907 g gaben 0.3972 g Kohlensäure und 0.0853 g Wasser. |
| C | 37.50 | 37.27 pCt. | Stickstoffbestimmung. |
| H | 3.13 | 3.26 » | 0.1894 g gaben bei 19.5° und 751 mm B. |
| N | 21.87 | 21.90 » | 36.6 ccm Stickstoff. |

Derselbe Körper ist von van Romburgh erhalten und von seiner Constitution gilt ebenfalls das von der entsprechenden Aethylverbindung Gesagte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

302. Victor Meyer und Otto Stadler: Directe Gewinnung von Dibromthiophen aus Theerbenzol.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Das Dibromthiophen bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial, um über Constitutionsfragen in der Thiophenreihe neue Aufschlüsse zu gewinnen. Es erschien uns daher vortheilhaft, diesen Körper nicht wie bisher aus dem reinen oder sogenannten Roh-Thiophen darzustellen, was immerhin mit Mühe und Zeitverlust verbunden ist, sondern zu versuchen, ob derselbe nicht direct durch Behandeln von Theerbenzol mit wenig Brom zu erhalten sei. Thiophen ist bekanntlich

viel reactionsfähiger als Benzol und wie ersteres auf concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte heftig einwirkt, während letzteres grosseentheils intact bleibt, so reagirt es auch auf Brom so viel leichter, dass sich darin ein Trennungsmittel bietet.

In der That zeigte ein Versuch, der zuerst im Kleinen ausgeführt wurde, dass sich das Thiophen durch fractionirte Bromirung des Handelsbenzols fast quantitativ als Bromderivat gewinnen lässt.

Wir versetzten zu diesem Zwecke 500 g sogenanntes reinstes Theerbenzol mit 30 g Brom und liessen die Mischung unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Es entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff und die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit entfärbte sich fast ganz. Hierauf wurde die stark rauchende Mischung mit Wasser und Natronlauge gewaschen, und dann das Benzol, welches nun vollständig inactiv, d. h. thiophenfrei war, auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand bildete ein dunkel gefärbtes Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirbar war und offenbar noch Brom-Additionsproducte enthielt. Zur Zerstörung derselben wurde das Oel längere Zeit mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erwärmt, das Reactionsproduct mit etwas Wasser versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Im Destillat schied sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel aus, von welchem durch Ausziehen der wässrigen Flüssigkeit mit Aether noch mehr gewonnen wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Oel der Destillation unterworfen und so leicht ein Quantum von 13 g fast reinen Dibromthiophens gewonnen. Der Rückstand war gering und wenig verkohlt.

Die Analyse ergab:

0.1786 g Substanz gaben 0.1690 g BaSO_4 entspr. 0.002323412 g Schwefel.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{S}$ |
|---|----------|--|
| S | 13.00 | 13.22 pCt. |

Sonach waren aus 500 g Theerbenzol mit leichter Mühe 13 g Dibromthiophen gewonnen. Um dies Resultat praktisch zu verwerthen, wären Fabrikversuche nothwendig.

Die Direction der Farbwerke Höchst, vormals Meister, Lucius & Brüning, hatte die grosse Freundlichkeit, für uns grössere Mengen Benzol mit Brom extrahiren zu lassen. Es sei uns gestattet, der Leitung der Fabrik, sowie den Herren Dr. Fraude und Dr. Rössler daselbst, welche die Versuche durchführen liessen, unsern wärmsten Dank auszusprechen.

200 kg Benzol wurden mit 12 kg Brom nach und nach zusammengebracht und geschüttelt. Die bald entfärbte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge gewaschen und das Oel, welches nach dem Abdestilliren des Benzols zurückblieb, im Wasserdampfstrom destillirt. Es resultirte ein schweres Liquidum, dessen Menge 3.85 kg betrug.

Dies uns zugeschickte Oel wurde im hiesigen Laboratorium einer näheren Untersuchung unterworfen.

100 g des rohen Oeles wurden zur Zerstörung von Additionsproducten einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, dann, nachdem der Alkohol vertrieben war, mit Wasserdampf destillirt. Das sich abscheidende Oel wurde von der wässerigen Schicht getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Das getrocknete Oel wog 81 g. Durch mehrmaliges Fractioniren konnten daraus 31.7 g bei 203—207° siedendes Dibromthiophen gewonnen werden. — Aus dem zwischen 140—165° siedenden Gemisch von Mono- und Dibromthiophen wurde eine Fraction von 5 g erhalten werden, die constant bei 149—151° und sich als rohes Monobromthiophen erwies. — 1 kg Rohöl, ebenso verarbeitet, gab 360 g reines Dibromthiophen. Sonach lassen sich aus 200 kg Benzol ca. 1400 g Dibromthiophen gewinnen.

In dem Rohöl haben wir also ein werthvolles Material, aus welchem sich mit Leichtigkeit grössere Mengen Dibromthiophen isoliren lassen. Aber auch das bisher so schwer zugängliche Monoderivat ist nunmehr leicht zu erhalten und wird im hiesigen Laboratorium näherem Studium unterworfen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

303. Otto Stadler: Ueber die Reduction des Nitrothiophens zu Amidothiophen.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die nachstehende kurze Mittheilung bezweckt ausschliesslich, die nunmehr gelungene Reduction des Nitrothiophens zu Amidothiophen anzukündigen, um das Studium dieses merkwürdigen Körpers zu reserviren. Eine Beschreibung der freien Base, die in auffallender Weise leicht veränderlich ist, soll heute noch nicht gegeben werden.

Die Reduction des Nitrothiophens bietet, wie schon früher bei Beschreibung des Nitroderivats erwähnt wurde¹⁾, unerwartete Schwierigkeiten.

Lässt man auf Mononitrothiophen die üblichen Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak, Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zinkstaub und

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2778.