

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 Bibromthiophen 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

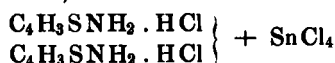
¹⁾ Diese Berichte XVII, 2778.

Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak, hydroschweflige Säure u. s. w. einwirken, so tritt entweder keine Reaction ein oder sie ist so heftig, dass das Thiophenmolekül unter Schwefelwasserstoffabspaltung zerstört wird.

Durch Anwendung von Zinn und Salzsäure in verdünnter, alkoholischer Lösung ist mir indess eine glatte Reduction gelungen. Hätte ich dabei nicht ein leicht zu isolirendes Zinndoppelsalz erhalten, so wäre wahrscheinlich auch dieser Versuch erfolglos geblieben, denn die freie Base, das Thiophenin (Amidothiophen), ist ein äusserst subtiler Körper, der leicht durch Zersetzung verloren gehen oder ganz übersehen werden kann.

Darstellung des Zinndoppelsalzes.

1 g Mononitrothiophen wurde in ca. 50 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure gelöst und nach und nach 2 g granulirtes Zinn hinzugefügt. Die Reduction geht ruhig unter gelinder, spontaner Erwärmung von statten und nach einiger Zeit scheidet sich ein schöner, weisser, krystallinischer Körper ab, während das Zinn vollständig in Lösung geht. Durch Abfiltriren von der sauren Lösung und Auswaschen mit Alkohol erhält man den Körper rein, von dem durch Eindampfen des Filtrats noch mehr gewonnen werden kann. Das Salz aus der Mutterlauge ist noch mit Chlorzinn verunreinigt, welches letzteres leicht durch Waschen mit Aether entfernt werden kann. Das reine Zinndoppelsalz, welchem die Formel:



zukommt, bildet kleine, weisse, stark glänzende Krystalle, die in Aether unlöslich sind, ziemlich leicht dagegen in Wasser und Alkohol, woraus sie aber nur schwierig wieder krystallisiren.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, welche folgende Resultate ergab:

0.2059 g Substanz gaben 0.0586 g SnO_2 .

0.1898 g Substanz gaben 0.1673 g BaSO_4 .

0.2956 g Substanz gaben bei 749 mm Barometerstand und 15°

Temperatur 13.2 ccm feuchten Stickstoff.

0.1891 g Substanz gaben 0.3079 g AgCl .

0.2739 g Substanz gaben 0.1851 g CO_2 und 0.0500 g H_2O .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Sn}$
Sn	22.38	22.22 pCt.
S	12.11	12.05 »
N	5.15	5.27 »
Cl	40.28	40.11 »
C	18.43	18.08 »
H	2.03	2.25 »

Aus dem Zinnsalz wird die freie Base durch Alkalien als Oel abgeschieden, das rasch verharzt. Besser gelingt die Isolirung durch die theoretische Menge von saurem kohlenurem Kali und Arbeiten in völliger Dunkelheit. So gewinnt man ein hellgelbes Oel, dessen Studium mich jetzt beschäftigt. Aufbewahren konnte ich es bislang noch nicht unverändert, da es sich, selbst bei Anwendung grösster Vorsicht, stets über Nacht in einen spröden Firniß verwandelte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

304. Traugott Sandmeyer: Ueberführung der drei Nitraniline in die Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit machte ich Mittheilung über ein neues Verfahren zur Darstellung von Benzonitril aus Anilin (diese Berichte XVII, 2653), das sich besonders durch die niedere Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, auszeichnete und mich hoffen liess, auf gleiche Weise auch zu nitrirten und carboxylirten Nitrilen zu gelangen, die sonst, nach den bis dahin bekannten Methoden, welche in der Hitze verlaufen, nicht zu erhalten waren.

In erster Linie versuchte ich die drei Nitraniline in Nitrobenzonitrile überzuführen, um nach Verseifung derselben und Reduction der erhaltenen Nitrobenzoësäuren zugleich Ausgangsmaterial zur Gewinnung einer neuen Classe von Körpern, der Cyanbenzoësäuren, zu bekommen.

Paranitrobenzoësäure aus Paranitranilin.

13.8 g fein gepulvertes Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146° wurden in einem Kolben mit 500 g Wasser und 20.6 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.17) übergossen und zu dieser Mischung 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser gelöst zugesetzt. Das Paranitranilin löste sich in der verdünnten Salzsäure nur zum Theil, weshalb man nach Zusatz des Nitrits unter häufigem Durchschütteln des Kolbeninhaltes so lange warten musste (etwa eine Stunde), bis die Krystalle des Nitranilins vollständig verschwunden waren und sich unter Entfärbung der braunen Lösung die gebildete Diazoverbindung in reichlicher Menge in gelben Flocken abschied. Die Diazotirung wird befördert durch gelindes.