

mit Hydroxylamin in Reaction zu treten. Allerdings hat Balbiano¹⁾ ein eigenthümlich constituirtes Phenylhydrazinderivat dargestellt. In dieser Richtung gedenke ich namentlich auch die Campholensäure zu prüfen, während ich mir andererseits auch eine ausführliche Untersuchung des Carveols durch diese kurze Mittheilung vorbehalten haben möchte.

Göttingen, den 12. Januar 1887.

25. Melchior Römer: Ueber die Nitrirung der α -Thiophensäure.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Nitro- α -Thiophensäure, $C_4H_2S < \begin{smallmatrix} COOH \\ NO_2 \end{smallmatrix}$.

Trägt man α -Thiophensäure in kleinen Portionen in concentrirte Salpetersäure ein, die auf etwa 50° erwärmt ist, so tritt unter schwacher Rothfärbung sofortige Lösung ein. Zur Vollendung der Nitrirung hält man die Lösung 5—10 Minuten lang in schwachem Sieden. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit giesst man diese in kaltes Wasser, wodurch sich ein Theil der Nitrosäure in Form von Oeltröpfchen abscheidet, die man sammt dem in Wasser gelösten Reste durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewinnt.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die rohe Nitrosäure als ein braunrothes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wassers gekocht, die Lösung erkalten gelassen und dann vom ungelösten Oele abfiltrirt. Nach längerer Zeit erhält man dann lange farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, denen sich bald kurze, farblose Nadelbüschel beigesellen. Tritt dies ein, so filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle schnell ab und benutzt die Mutterlauge dazu, einen neuen Theil des zum ersten Male nicht gelösten Oeles umzukrystallisiren. Diese Nadelmodification der Nitrothiophensäure schmilzt bei 145—146° und ihre Analyse ergab:

0.1234 g Substanz gaben bei 16° und 746 mm Barometerstand 9 ccm Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 553.

Berechnet für $C_4H_2S<\begin{smallmatrix} COOH \\ NO_2 \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 8.09	8.34 pCt.

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und die Lösung giebt mit einer Spur Natronlauge versetzt, wie das Dinitrothiophen, eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung, die auf Zusatz einer grösseren Menge von Natronlauge wieder verschwindet.

Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung der Säure mit einer ebenfalls heissen Silbernitratlösung, so scheidet sich beim Erkalten das Silbersalz der Nitrosäure in Form farbloser Nadelchen ab.

Das trockene Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1346 g Substanz gaben 0.0513 g Silber.

Berechnet für $C_4H_2S<\begin{smallmatrix} COOAg \\ NO_2 \end{smallmatrix}$	Gefunden
Ag 38.56	38.14 pCt.

Kocht man das Silbersalz mit Jodäthyl und Alkohol, so erhält man den Aethyläther der Säure in Form farbloser Nadelchen, die durch Sublimation gereinigt bei 70—71° schmolzen.

Das Kupfersalz der Säure, durch Mischen einer heissen Lösung der Säure mit heisser Kupfersulfatlösung erhalten, bildet blaugrüne, wasserhaltige Prismen.

Behandelt man die rohe Nitrosäure, wie oben beschrieben, mit dem gleichen Lösungswasser, so gesellen sich den eben beschriebenen Nadeln neben untergeordneten Mengen der schon erwähnten Büschel nicht unbeträchtliche Mengen von derben, braunrothen, messbaren Krystallen bei, die durch Auslesen mit der Pincette ohne Schwierigkeit leicht rein erhalten werden können.

Ihre Analyse ergab, dass auch sie eine Mononitrothiophensäure darstellen.

Trotzdem ihr Aeusseres von dem der zuerst beschriebenen Säure so durchaus verschieden ist und ihr Schmelzpunkt bei weitem niedriger, nämlich bei 125° liegt, so ist diese Säure doch kein wirkliches Isomeres der erstern, sondern nur eine andere Modification jener, was aus folgenden Thatsachen hervorgeht:

Krystallisirt man die derben Krystalle aus Wasser um, so gehen sie unter Umständen vollständig in die Nadelmodification über, mindestens aber erhält man neben den derben Krystallen eine nicht unbeträchtliche Menge der Nadeln.

Andererseits gehen die Nadeln bei längerem Stehen unter Wasser in die derbe Modification über, so dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Dinitrothiophenen.

Diesen Thatsachen entspricht es denn auch, dass die Schmelzpunkte der beiden Formen keine ganz scharfen sind, so dass die oben angeführten Daten nur annähernd richtig sind.

Auch die derbe Modification zeigt die charakteristische Färbung mit Natronlauge.

Was die dritte in Büschelform auftretende Modification anbelangt, so tritt sie in zu geringer Menge auf und es ist ihre Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden, als dass sie einer näheren Untersuchung hätte unterzogen werden können.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

26. L. Gattermann und G. Schmidt: Darstellung von Harnstoffchloriden und Isocyansäureäthern.

[Eingegangen am 14. Januar].

Während das Phenylisocyanat dank der eleganten Hentschelschen Synthese aus Phosgen und Anilinchlorhydrat zu einem verhältnissmässig leicht zugänglichen Körper und dadurch im Verein mit seiner grossen Reactionsfähigkeit in der letzten Zeit zum Ausgangspunkte einer Anzahl von Experimentaluntersuchungen geworden ist, haben die Isocyansäureäther der Fettreihe jenem gegenüber noch nicht die ihnen zukommende Beachtung gefunden, was wohl zum grössten Theile der schweren Zugänglichkeit grösserer Mengen derselben zuzuschreiben ist. Bei einer Untersuchung, die allerdings zur Zeit noch zu keinem positiven Resultat geführt hat, machte sich auch uns der Mangel einer glatten Synthese der aliphatischen Isocyansäureäther fühlbar und dadurch wurde uns der Gedanke nahe gelegt, jene Synthese des Phenylisocyanats auch auf die Amine der Fettreihe auszudehnen. Unsere Versuche haben ergeben, dass die Versuche hier in so fern etwas anders verlaufen, als der Natur der Reaction und der Isocyansäureäther der Fettreihe entsprechend zunächst Harnstoffchloride gebildet werden, aus denen sich jedoch leicht die gewünschten freien Isocyansäureäther darstellen lassen.

Phosgen und Aethylaminchlorhydrat.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit Aethylaminchlorhydrat angestellt. Leitet man über salzsaures Aethylamin, welches durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator von aller Feuchtigkeit befreit ist, bei einer Temperatur von 250 bis 270° einen kräftigen Strom trocknen Phosgens so destilliren reichliche Mengen einer farblosen, äusserst stechend riechenden Flüssigkeit über.