

### 285. Victor Meyer: Ueber den Begleiter des Benzols im Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 11. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor einiger Zeit mittheilte<sup>1)</sup>, giebt das »Benzol aus Benzoesäure« oder auch ein mit Schwefelsäure anhaltend geschütteltes Theerbenzol die Indopheninreaktion — Bildung eines prachtvoll blauen Farbstoffs beim Behandeln mit Isatin und Schwefelsäure — nicht, welche das reinste, krystallisirte Benzol des Handels in so ausgezeichneter Weise zeigt. Zur Erklärung dieses Umstandes zog ich 3 Hypothesen in Betracht, von denen ich die dritte folgendermassen formulirte<sup>2)</sup>:

»Es könnte das Benzol aus Steinkohlentheer zwei, einander physikalisch und chemisch sehr ähnliche Körper enthalten, die sich dadurch unterscheiden, dass der eine reaktionsfähiger ist, als der andere; der reaktionsfähigere würde sich mit dem Isatin verbinden; und er würde beim Behandeln mit Schwefelsäure zuerst in Sulfosäure umgewandelt werden, so dass hierbei der weniger reaktionsfähige Körper übrig bliebe.«

Die näherere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Hypothese die richtige ist. Das käufliche, sogenannte »reinste krystallisirte« Benzol aus Theer enthält in der That kleine Mengen (circa 0.5 pCt.) eines dem Benzol in seinen Eigenschaften äusserst ähnlichen, bei 84° siedenden Körpers, welcher die Ursache ist, dass das Benzol sich bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Isatin, Phenylglyoxylsäure, Benzoylcyanid u. s. w. zu den bekannten schönen Farbstoffen verbindet, welche, wie ich gefunden habe, reines Benzol nicht im Stande ist, zu erzeugen.

Dieser Körper giebt auch die Veranlassung zu der bekannten Erscheinung, dass »Benzol aus Steinkohlentheer« concentrirte Schwefelsäure bräunt, während ein wirklich reines Benzol bekanntlich dieselbe absolut ungefärbt lässt. — Bevor ich zu der Erkenntniss der Anwesenheit eines neuen Körpers im Theerbenzol gelangt war, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob die Indopheninreaktion nicht etwa einem der bekannten Theerbestandtheile, der sich in Spuren im Benzol finden möchte, zuzuschreiben sei. Ich habe inaktives Benzol in einzelnen Portionen mit Körpern der verschiedensten Kategorien, wie: Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen, Amylen, Ligroin, Pyridin, Chinolin, Anilin, Phenol, Resorcin, Phenylsulfid, Phenylmerkaptan u. s. w. versetzt, dasselbe aber dadurch nicht aktiv machen können. Die einzige Substanz, die mir begegnete, welche, dem Benzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2893.

<sup>2)</sup> l. c. 2894.

zugesetzt, veranlasst, dass dasselbe mit Isatin und Schwefelsäure eine Bläuung giebt, ist Aethylmercaptan. Aber diese Reaktion ist der Indopheninbildung kaum ähnlich, denn der dabei entstehende Farbstoff ist, abweichend von dem so beständigen Indophenin, höchst vergänglicher Natur und schon wenige Minuten nach seiner Bildung wieder verschwunden.

Noch möchte ich bei diesem Anlasse des folgenden Versuches Erwähnung thun: In meiner ersten Notiz theilte ich mit, dass Benzoësäure aus Harz, aus Harn und aus Toluol mit Kalk inaktives Benzol liefern. Ganz anders Benzoësäure, die, nach Merz, aus Theerbenzol durch Sulfuriren und Destillation mit Cyankalium gewonnen worden. Sie liefert, obschon anscheinend mit reiner Benzoësäure jedweden anderen Ursprunges identisch, doch mit Kalk ein Benzol, das die Indopheninreaktion in ausgezeichneter Weise zeigt.

Der Weg, den neuen, im Theerbenzol enthaltenen Körper aufzusuchen, war schon durch meine erste vorläufige Mittheilung angedeutet. Damals war mitgetheilt, dass Benzol durch mehrstündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure seine Aktivität, d. h. die Fähigkeit, sich mit Isatin zu Indophenin zu vereinigen, verliert, und dass die gebildete Sulfosäure bei der trocknen Destillation wieder »aktives« Benzol liefert. Dies Verfahren, zunächst im Kleinen, d. h. mit Anwendung von circa 10 Litern Benzol, durchgeführt, gab mir einige Cubikcentimeter eines leichten, wasserhellen, sehr beweglichen Oels, das bei circa 83° siedete, vom Benzol sich dadurch unterschied, dass es, obwohl noch etwas benzolhaltig, doch in einer Kältemischung nicht erstarrte, und dass es einen sehr beträchtlichen Schwefelgehalt aufwies. Der Körper gab die Indopheninreaktion in intensivster Weise, ja, da er durch Schwefelsäure, wie weiter unten erörtert, für sich allein unter Schwärzung verdickt und zerstört wird, so musste man, um die Reaktion schön beobachten zu können, den Körper vor der Behandlung mit Isatin und Schwefelsäure zunächst mit einem Ueberschusse von inaktivem Benzol oder Ligroin verdünnen.

Da es nach diesen Beobachtungen unzweifelhaft war, dass das Indophenin seine Entstehung nicht dem Benzol, sondern dem darin enthaltenen schwefelhaltigen Oel verdanke, so war zu vermuthen, dass das Indophenin selbst ein schwefelhaltiger Farbstoff sei. Ich theilte diese Vermuthung Hrn. Prof. Baeyer mit, zugleich mit der Bitte, den Farbstoff auf einen etwaigen Schwefelgehalt zu prüfen. Hr. Baeyer hatte darauf die Güte, mir Proben von reinem Indophenin und Bromindophenin zu senden, in welchen sich dann auch in der That beträchtliche Mengen von Schwefel nachweisen liessen. Durch dies Ergebniss gewann die Isolirung der flüchtigen Schwefelverbindung ein so hohes Interesse, dass Versuche zur Gewinnung derselben sogleich in grösserem Maassstabe vorgenommen wurden.

Zu solchen waren nun freilich die mir zur Verfügung stehenden Laboratoriumseinrichtungen nicht geeignet. Das käufliche, reinste Benzol enthält, wie weiter unten gezeigt, im Ganzen nur circa 0.5 pCt. des neuen Körpers. Da aber dieser durch Schwefelsäure theilweise zerstört wird und zudem die Rückwandlung seiner Sulfosäure in das schwefelhaltige Oel mit grossen Verlusten verbunden ist, so ist nicht zu verwundern, dass aus Mengen von Benzol, die sich im Laboratorium bequem verarbeiten lassen, der neue Körper kaum in einer, zu einer systematischen Reinigung und Untersuchung genügenden Menge zu erhalten war. Ich bin daher meinen Freunden, den HHrn. R. Bindschedler und R. Gnehm in Basel zu grösster Dankbarkeit verpflichtet, welche an dieser Untersuchung von Beginn an das freundlichste Interesse nahmen, und mir behufs Förderung derselben bereitwillig die Hilfsmittel der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. zur Verfügung stellten. Dasselbst wurde nunmehr die Arbeit in folgender Weise in Angriff genommen:

250 Liter reinstes Handelsbenzol wurden mit 25 Litern concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden lang kräftig durchgeschüttelt, die erhaltene schwarze Säureschicht, nach Entfernung des aufschwimmenden Benzols, mit Wasser verdünnt und in bekannter Weise auf das Bleisalz der gebildeten Sulfosäure verarbeitet. Die Menge des so erhaltenen Salzes — hauptsächlich Bleisalz der neuen Sulfosäure neben etwas benzol-sulfosaurem Blei — betrug 16 kg; dasselbe bildet eine graue, bröcklige, leicht zerdrückbare Masse, und besitzt einen schwachen, unangenehmen Geruch. Dieser rührt von einer, nicht mit in das Salz übergehenden Beimengung her, welche beim Eindampfen der rohen Bleisalzlösung zum grössten Theil mit den Wasserdämpfen entweicht, unter Verbreitung eines sehr ekelhaften Geruchs.

Dies Bleisalz bildet nun ein Material, aus welchem sich der neue Körper bequem in grösserer Menge gewinnen lässt. Anfangs zersetzte ich dasselbe durch Schwefelwasserstoff, filtrirte vom Schwefelblei und unterwarf die freie Sulfosäure der trocknen Destillation. Das lästige Fällen und Filtriren von Kilogrammen Schwefelblei lässt sich indessen vermeiden. Zu diesem Behufe wird das Bleisalz, fein gepulvert, in Portionen von 200 g mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Nachdem Wasser und Salzsäure übergegangen, beginnt die Zersetzung der freien Sulfosäure, welche leider stets unter Entwicklung von schwefeliger Säure und gleichzeitiger partieller Verkohlung verläuft, und, während Wasser und Oele destilliren, hinterbleibt schliesslich eine aufgeblähte Masse von Kohle und Chlorblei. Die Destillation muss langsam und vorsichtig geleitet werden, damit ein Uebersteigen vermieden wird. Noch zweckmässiger, als durch trockne Destillation der freien Säure, bewirkt man die Umwandlung nach dem Verfahren,

welches H. Caro zur Eliminirung der Sulfogruppe aus aromatischen Substanzen vorgeschlagen hat: durch trockne Destillation des Ammoniaksalzes. Zu diesem Behufe wird das Bleisalz mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an Salmiak innig vermischt und destillirt. Die weitere Verarbeitung des Destillates geschieht in der gleichen Weise wie bei dem erstgenannten Verfahren.

Das Rohdestillat enthält reichlich Mercaptane und wird durch Schütteln mit Wasser, dann mit starker Kalilauge (anfangs unter guter Abkühlung) gereinigt. Das Produkt wird durch Chlorcalcium entwässert und im Wasserbade oder auch auf freier Flamme überdestillirt, wobei eine geringe Menge hoch siedender Schwefelverbindungen zurückbleibt, welche nicht näher untersucht worden sind. Das erhaltene, leicht flüchtige Oel, nochmals mit Chlorcalcium oder auch durch längeres Kochen über Natrium entwässert, ist eine Mischung, welche ungefähr 70 pCt. des neuen Körpers und 30 pCt. Benzol enthält. Es siedet zum grössten Theile bei  $84^{\circ}$ , abgesehen von einem geringen, zwischen  $78^{\circ}$  und  $84^{\circ}$  übergehenden Verlaufe, und ergab einen Schwefelgehalt von 28 pCt.

Das beschriebene Produkt lässt sich aus dem Bleisalz leicht in grösserer Menge gewinnen. So erhielt ich bei der erstmaligen Operation aus 2600 g Bleisalz, das in Portionen von 200 g verarbeitet wurde, 230 g Rohöl, aus welchem, nach Entfernung der sauren Beimengung durch Kali und nach der Rektification, 140 g des bei circa  $84^{\circ}$  siedenden Oels gewonnen wurden. Bei späteren Operationen wurden aus je einem Kilo Bleisalz ca. 80 g des Oels gewonnen.

Der so erhaltene Körper ist ein leichtes, wasserhelles, sehr bewegliches Oel, von schwachem, an Benzol erinnernden Geruch. In einer Kältemischung von Eis und Salz erstarrt es nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte unter tiefbrauner Färbung; längere Zeit mit der Säure in Berührung gelassen, entwickelt es erst Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure, und verdickt sich allmählig zu einem Brei, der auf Zusatz von Wasser einen dicken, grauen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen, amorphen Niederschlag ausfallen lässt. Die Indopheninreaktion zeigt das Oel natürlich in intensivster Weise, am besten, ungetrübt durch die von der Einwirkung der Schwefelsäure herrührende Bräunung, beobachtet man sie, wenn man eine Spur Oel in eine grössere Menge inaktiven Benzols oder Ligroins einbringt, welches dadurch sogleich befähigt wird, mit Isatin und Schwefelsäure die bekannte Reaktion zu geben.

Um aus diesem, noch benzolhaltigen Gemische den neuen Körper abzuscheiden, bieten sich verschiedene Wege. Derjenige, der mich zuerst zur Feststellung seiner Formel führte, beruht auf dem Umstande, dass Brom in der Kälte auf das Oel mit grosser Lebhaftigkeit ein-

wirkt und dasselbe in hoch siedende Substitutionsprodukte überführt, während unter diesen Umständen Benzol kaum angegriffen wird. Versetzt man daher das Oel mit unzureichenden Mengen Brom, so gewinnt man ein Gemisch von viel unangegriffenem Benzol, weniger unangegriffenem schwefelhaltigen Oel und viel Bromsubstitutionsprodukte des letzteren, aus denen sich durch Fraktioniren eines leicht und in grösserer Menge erhalten lässt.

Ich verfuhr folgendermaassen: Zu 70 ccm des Oels wurden aus einem Tropftrichter langsam und unter Kühlung mit Wasser 128 g Brom gefügt. Die Reaktion verlief unter stromweisem Entweichen von Bromwasserstoff. Das erhaltene schwere Oel ward mit Wasser, dann mit Natronlauge gewaschen, und darauf zur Entfernung von Körpern, die sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzen und vermuthlich Additionsprodukte sind, wie solche ja auch beim Bromiren des Benzols entstehen, einige Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Wasser fällt nun ein schweres, täuschend nach Brombenzol riechendes Oel, das gewaschen, getrocknet und fraktionirt wird. Sein Gewicht betrug 110 g. Bei der Rektifikation erhielt man zunächst 23 g eines Vorlaufs, der unter  $100^{\circ}$  überging, auf den Brom nur langsam einwirkte, und der grösstentheils aus Benzol und wenig des schwefelhaltigen Oels bestand. Er wurde vorläufig bei Seite gestellt, das höher Siedende dagegen nun systematisch rektificirt. Dasselbe kochte zwischen  $100$  und  $300^{\circ}$ , bei weitem der grösste Theil aber siedete um  $200^{\circ}$  C., und einige Rektifikationen genügten, um daraus ein völlig constant siedendes Produkt zu gewinnen.

#### Dibrom-Thiophen, $C_4H_2Br_2S$ .

Bei der Beschreibung des neuen Körpers und seiner Derivate angeht, erscheint es wünschenswerth, eine passende Nomenclatur einzuführen. Ich will vorausschicken, dass die neue Verbindung die Formel



besitzt, und dass ihre wesentlichste Eigenthümlichkeit die grosse Aehnlichkeit ist, welche sie selbst mit dem Benzol, welche zumal aber ihre Abkömmlinge mit den entsprechenden Benzolderivaten haben. Rein dargestellt habe ich bisher, ausser der Substanz selbst, das Dibrom- und das Monobromsubstitutionsprodukt derselben, und diese stehen in der That den Brombenzolen sowohl in ihren Siedepunkten ( $211^{\circ}$  und  $150^{\circ}$ ) als auch in ihrem ganzen Verhalten äusserst nahe. Sie bilden schwere Oele, deren Geruch von dem der Brombenzole nicht zu unterscheiden ist; sie werden durch alkoholische Kalilauge nicht angegriffen, und gleichen auch in ihrem gesammten Habitus den Brombenzolen. So bräunen und trüben sie sich, wenn noch nicht völlig rein, leicht, bleiben indessen als reine Präparate dauernd wasserhell; sie zeigen auch die charakteristische

Eigenschaft der flüssigen gebromten Benzole, Glas schwierig zu benetzen, so dass sie, wie jene, über Glasflächen, die anscheinend rein und staubfrei, aber doch nicht ganz frisch gereinigt sind, in isolirten Kügelchen rollen, was zumal beim Fraktioniren sehr auffällig ist. Ist aber das Glas frisch mit Aether gewaschen und dann in staubfreier Luft getrocknet, so wird es von den Bromiden, wie ja auch von den Brombenzolen, benetzt. Die Sulfosäure, das Sulfochlorid und Sulfamid, endlich die (der Benzoësäure entsprechende) Carbon-säure des neuen Körpers habe ich bisher noch nicht im reinen Zustande in Händen gehabt, immerhin aber ihre grosse Aehnlichkeit mit den correspondirenden Derivaten des Benzols constatiren können. So scheint sich denn hier ein weites Gebiet zu öffnen, dessen Bearbeitung eine reiche Ausbeute an interessanten Körpern in Aussicht stellt; an Körpern, deren Eigenschaften denen der analogen Abkömmlinge des Benzols gleichen, und auch eine ähnliche Constitution besitzen, nur dass sie, statt vom Benzol, von einem schwefelhaltigen Stammkörper mit 4 Atomen Kohlenstoff deriviren.

Für diesen letzteren möchte der Name Thiophen passend sein, welches einerseits den Schwefelgehalt der Substanz, andererseits die grosse Aehnlichkeit derselben und ihrer Derivate mit den Phenylverbindungen, zum Ausdrucke liegt<sup>1)</sup>.

Das Dibromthiophen bildet ein farbloses, wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, welches constant bei  $210.5^{\circ}$ — $211^{\circ}$  (corr.) siedet, (direct beobachtet  $206$ — $206.5^{\circ}$ ).

Sein specifisches Gewicht ist 2.147 bei  $23^{\circ}$  (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur).

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_4H_2Br_2S$ .

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_2Br_2S$
Br	66.28	66.11 pCt.
S	13.46	13.22 »

Es hat, wie das Thiophen selbst, die Eigenschaft, sich mit Isatin und Schwefelsäure zu einem tief blauen Farbstoff zu vereinigen, die Reaktion tritt aber sehr langsam ein, während sie beim Thiophen, bezw. thiophenhaltigem Benzol, sehr rasch verläuft.

<sup>1)</sup> Da die Substanz in ihrer empirischen Zusammensetzung der Verbindung  $C_4H_4O$  analog ist, von welcher sich das Furfurol und die Brenzschleimsäure ableiten, und welche mit den Namen Tetraphenol (Limpricht) Furfuran (Baeyer) und Tetrol (Beilstein) belegt worden ist, so hätte man daran denken können, bei der Benennung der neuen Substanz diese Analogie zum Ausdruck zu bringen. Ich glaubte aber von den Bezeichnungen Thiofurfuran, Thiotetrol u. s. w. absehen zu sollen, da ein wirklicher Zusammenhang des Thiophens mit der Furfurolgruppe nicht festgestellt ist.

Thiophen,  $C_4H_4S$ .

Thiophen durch Entbromung seines leicht zu isolirenden Bromsubstitutionsproduktes darzustellen, ist mir bisher nicht gelungen.

Das Bromthiophen, welches so beständig ist, dass es von stärkster alkoholischer Kalilauge beim Kochen nicht afficirt wird, lässt sich auch Tage lang in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam kochen, ohne dass eine beträchtliche Einwirkung stattfindet. In Eisessig gelöster Jodwasserstoff zerstört die Substanz vollkommen.

Dagegen bietet sich ein sicherer, freilich mit erheblichem Verlust verbundener Weg zur völligen Reindarstellung des Thiophens in der Behandlung des rohen, aus dem Bleisalz erhaltenen und noch etwas benzolhaltigen Thiophens mit Schwefelsäure. Wie schon angeführt, löst sich das Thiophen in der Kälte mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Schwefelsäure, wird aber dabei vollkommen zerstört. Diese Zerstörung lässt sich indessen vermeiden oder wenigstens beschränken, wenn man das Thiophen bei der Behandlung mit Schwefelsäure mit seinem 100fachen Volumen eines indifferenten Oels verdünnt. Ich verwandte hierzu Lignoïn, welches zuvor durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gereinigt worden war.

Je 20 ccm Roh-Thiophen werden mit 2 Litern gereinigten Lignoïns verdünnt und die Flüssigkeit mit 200 ccm concentrirter Schwefelsäure gerade so lange durchgeschüttelt, bis eine Probe der Lignoïnschicht mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaktion eben nicht mehr zeigt. Hierzu sind 1 bis 2 Stunden erforderlich.

Nun ist alles Thiophen theils als Sulfosäure gelöst, theils allerdings auch unter Schwärzung und Schwefligsäureentwicklung zerstört, während das Benzol noch unangegriffen in dem Lignoïn geblieben ist. Die schwarze, die Thiophensulfosäure enthaltende Schwefelsäure wird vom Lignoïn getrennt, sogleich mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat behandelt. Das erhaltene, lösliche Bleisalz, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert, nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis, die Thiophensulfosäure, absolut frei von Benzolverbindungen, und diese giebt bei der trocknen Destillation das Thiophen, welches nach dem Waschen mit Kalilauge, Trocknen mit Chlorcalcium und einmaliger Rektification chemisch rein ist. Auch hier lässt sich übrigens die trockene Destillation der freien Thiophensulfosäure vermeiden, indem man, wie oben erörtert, das thiophensulfosaure Blei mit Salmiak destillirt. Man erhält so noch bequemer und rascher chemisch reines Thiophen.

Das Thiophen bildet ein farbloses, wasserhelles, äusserst leicht bewegliches Oel vom constanten Siedepunkte  $84^{\circ} C.$  (corr.). Es mischt sich nicht mit Wasser. Sein specifisches Gewicht ist 1.062 bei  $23^{\circ} C.$  (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Seine Analyse ergab die Formel  $C_4H_4S$ .

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4S$
C	57.07	57.14 pCt.
H	4.98	4.76 »
S	38.25	38.10 »

Die Bestimmung der Dampfdichte, bei  $100^{\circ}$  ausgeführt, ergab:

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	2.99	2.91.

Das Verhalten des Thiophens gegen Schwefelsäure, welches äusserst charakteristisch ist, wurde oben beschrieben und kann, ebenso wie die Indopheninbildung beim Behandeln mit Isatin, zur Nachweisung und Erkennung desselben dienen. Das Thiophen besitzt nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch. Es ist gegen Alkalien und selbst Alkalimetalle durchaus beständig. Bei stundenlangem Sieden über Natrium bleibt es unverändert. Salpetersäure oxydirt es mit grosser Heftigkeit. Mit Jodmethyl verbindet es sich nicht, Sulfine waren also daraus nicht zu erhalten.

Von den Derivaten des Thiophens, welche in meinem Laboratorium einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden sollen, wurde, ausser dem oben beschriebenen Dibromderivat, bisher noch das

#### Monobromthiophen

rein erhalten. Es entsteht, in relativ kleiner Menge, neben höher gebromten Thiophenen bei der Darstellung des Dibromthiophens, und wird aus dem Vorlauf durch mehrmalige Rektification leicht rein erhalten. Seine Formel ist  $C_4H_3BrS$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_3BrS$
	I.	II.	
Br	48.98	49.04	49.08 pCt.

Seine Eigenschaften, zumal der Geruch, gleichen denen des Monobrombenzols. Es giebt die Indopheninreaktion, wenn auch in etwas anderer Weise als Thiophen und Dibromthiophen, da es, im Gegensatz zum letzteren, mit concentrirter Schwefelsäure Bromwasserstoff entwickelt. Sein Siedepunkt liegt bei  $149^{\circ}$ – $151^{\circ}$  (uncorr.), sein specifisches Gewicht ist 1.652 bei  $23^{\circ}$  (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur).

Jedes käufliche Benzol enthält eine Beimengung von Thiophen, und, soweit sich nach dem Augenschein urtheilen lässt, geben die verschiedenen, im Handel vorkommenden und als »Benzol purissimum crystallisatum« bezeichneten Produkte die Indopheninreaktion in gleicher Intensität, dürften also etwa gleich viel Thiophen enthalten.

Eine quantitative Bestimmung habe ich mit dem, in meinem Laboratorium stets zur Verwendung kommenden »reinsten Theerbenzol«

— es stammt aus der Fabrik von Courtois in Mühlhausen — vorgenommen. Dies Benzol enthält ca. 0.2 pCt. Schwefel, und demnach ungefähr 0.5 pCt. Thiophen.

Diese anscheinend kleine Menge, welche sich wohl annähernd in jedem reinen Benzol, das in den Laboratorien gebraucht wird, vorfindet, genügt, um dem Benzol die auffallendsten Eigenschaften zu verleihen. Ausser der Indopheninreaktion verursacht sie auch zahlreiche andere Erscheinungen, die meist als dem Benzol eigenthümlich angesehen wurden. So beschrieb Claisen<sup>1)</sup> bekanntlich die Bildung schöner Farbstoffe beim Zusammenbringen von Benzol und Schwefelsäure mit Benzoylcyanid, Phenylglyoxylsäure und deren Derivaten. Auch diese schönen Reaktionen giebt reines Benzol durchaus nicht, sie kommen vielmehr dem Thiophen zu; denn inactives Benzol zeigt dieselben sofort in vollkommener Weise, wenn man ihm eine kaum sichtbare Spur reinen Thiophens zusetzt.

Ferner theile ich auf Wunsch meines Freundes Prof. C. Liebermann eine interessante, von Diesem gemachte Beobachtung mit: Benzol aus Theer giebt mit salpetrigsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure eine schön violette Farbe, welche Benzol aus Benzoësäure nicht giebt. Auch hier haben wir es, wie ich mich überzeugt habe, mit einer Farbenreaktion des Thiophens zu thun. Dass auch die jüngst von Boesseneck (diese Berichte XVI, 640) und von Thompson (ibid. 1308) beschriebenen Farbenreaktionen, welche  $\alpha$ -Naphthylameisensäure,  $C_{10}H_7---CO---COOH$ , sowie *m*-Azophenylglyoxylsäure mit Benzol geben, dem Thiophen zuzuschreiben sind, kann wohl kaum bezweifelt werden. Von den Laubenheimer'schen Phenanthrenchinonreaktionen darf indessen das gleiche wohl kaum angenommen werden, da dieselben sich ja bei den Homologen des Benzols zeigen, diese aber keine thiophenartigen Beimengungen enthalten<sup>2)</sup>. Ich beabsichtige, die Laubenheimer'sche Reaction (diese Berichte VIII, 224) in Rücksicht auf die Frage zu prüfen.

Allgemein bekannt ist endlich, dass sogen. reinstes Theerbenzol concentrirte Schwefelsäure braun färbt, während wirklich reines Benzol dieselbe, wie Jedermann weiss, absolut ungefärbt lässt. Dass diese Reaction ebenfalls von Thiophen veranlasst wird, wurde oben schon mitgetheilt. Jedenfalls wird es sich empfehlen, bei Laboratoriumsversuchen, wenigstens da, wo es sich um Farbenreaktionen handelt, in Zukunft nur mit Schwefelsäure gereinigtes Benzol zu verwenden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1505.

<sup>2)</sup> Bekanntlich enthalten die käuflichen Toluole ebenfalls zuweilen räthselhafte Beimengungen, deren störender Einfluss sich bei der Fabrikation des Benzalchlorids geltend macht. Diese müssen aber, da sie die Indopheninreaktion nicht veranlassen, wohl ganz anderer Natur sein, als das Thiophen.

welches Schwefelsäure nicht bräunt und die Indopheninreaktion nicht giebt. Solches dürfte übrigens ohne Mühe durch die Fabrikanten von Resorcin zu erhalten sein, welche schon längst beobachtet haben, dass im Benzol ein Fremdkörper sein müsse, der sich durch Schwefelsäure entfernen lässt und den sie vor der Bereitung der Disulfosäure zu eliminiren für nöthig befunden haben.

Es wurde oben die Menge des Schwefels im reinsten Handelsbenzol zu ca. 0.2 pCt. angegeben. Es sei gestattet, über die Ausführung der betreffenden Analysen etwas Näheres mitzutheilen, da bei Bestimmung einer so kleinen Menge natürlich die üblichen analytischen Methoden ausgeschlossen waren.

50 g des Benzols wurden mit 200 g reiner rauchender Salpetersäure vorsichtig unter Eiskühlung gemischt und in einem Kolben, der an einen aufgerichteten Kühler angeschmolzen war, 6 Tage im Wasserbade erhitzt; es war dafür gesorgt, dass Staub nicht in den Apparat gelangen konnte. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, das Nitrobenzol im Scheidetrichter unter mehrfachem Nachwaschen mit destillirtem Wasser entfernt, die Flüssigkeit noch einmal mit Aether geschüttelt und dann, stets unter sorgfältigem Nachspülen und Waschen (auch der Aetherschicht), in eine Schale gebracht. Darauf wurde zur Trockne verdampft und der geringe Rückstand (Schwefelsäure, eventuell neben etwas Sulfosäure) im Silbertiegel mit gewogenen Mengen Soda und Salpeter geschmolzen, endlich die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt. Da beim analytischen Arbeiten mit so grossen Massen Spuren von Schwefelsäure aus fremder Quelle nicht ganz auszuschliessen sind, so wurde ein Parallelversuch mit genau der gleichen Menge Salpetersäure, Soda, Salpeter u. s. w. in absolut der gleichen Art ausgeführt, bei dem nur der Zusatz von Benzol unterblieb. Die kleine Menge so gefundenen Schwefels wurde dann in Abzug gebracht.

Dass jedes käufliche Theerbenzol nachweisbare Mengen von Schwefel enthält, davon kann man sich übrigens sehr leicht überzeugen, indem man dasselbe mit Natrium glüht. Die in Wasser gelöste Masse, von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt, giebt dann mit Nitroprussidnatrium eine intensive Schwefelreaktion. Benzol aus Benzoëssäure giebt dieselbe natürlich nicht, ebenso wenig wie ein mit Schwefelsäure gereinigtes Theerbenzol, vorausgesetzt, dass das letztere nach der Behandlung mit Schwefelsäure noch mit Alkali gewaschen und dann destillirt wurde.

Das Theerbenzol des Handels wird bekanntlich bei der Reinigung in den Fabriken einer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen. Es drängten sich daher zwei auf das vorliegende Thema bezügliche Fragen auf:

Zunächst war an die Möglichkeit zu denken, dass die »Abfallsäure« der Theerdestillateure — die schwarze, übelriechende Säure, welche zur Reinigung des Rohbenzols gedient hat — ein geeignetes Material für die Gewinnung des Thiophens sei — und weiter musste man sich fragen, ob nicht ein Theerbenzol, bei dessen Herstellung jede Behandlung mit Schwefelsäure vermieden worden, bedeutend reicher an Thiophen sei, als das käufliche. Diese Fragen habe ich einer eingehenderen Prüfung unterworfen. Dies wurde mir durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr. C. Weyl, Inhabers der Theerdestillationen Lindenhof in Mannheim und in Hüningen, ermöglicht, welchem ich meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle ausdrücken möchte. Hr. Dr. Weyl hatte die Güte, mir ein grösseres Quantum constant bei 78–80° siedenden Benzols aus Theer zu bereiten, welches nur durch Rektification gereinigt, niemals aber mit einer Säure in Berührung gebracht worden war. Dasselbe enthält begreiflicherweise, trotz seines annähernd constanten Siedepunktes, noch erhebliche Beimengungen, und reagirt stark auf concentrirte Schwefelsäure unter intensiver Färbung. Nach Versuchen, welche Hr. stud. L. Weitz in meinem Laboratorium angestellt hat und die Derselbe ausführlicher beschreiben wird, ist es indessen nicht reicher an Thiophen als das gewöhnliche Benzol. Dies ist übrigens erklärlich; denn ich habe gefunden, dass die »Abfallsäure«, welche in der Fabrik des Hrn. Dr. Weyl erhalten wird, kein Thiophen, bezw. keine Thiophensulfosäure enthält.

Hierbei ist nun freilich zu bedenken, dass das Thiophen durch die Schwefelsäure theilweise zerstört wird; allein es ist wohl anzunehmen, dass, wenn die technische Behandlung mit Schwefelsäure merkliche Mengen von Thiophen aus dem Rohbenzol entfernte, doch wenigstens eine gewisse Menge desselben als Sulfosäure wieder gefunden werden müsste.

Alles aus Theer durch blosse Destillation dargestellte Rohbenzol — ich hatte Gelegenheit, in der Fabrik des Hrn. Dr. Weyl verschiedene Proben desselben zu untersuchen — enthält selbstverständlich, gerade wie das reinste Handels-Benzol, Thiophen, aber zur Nachweisung desselben bedarf es eines kleinen Kunstgriffs. In solchen Benzolen finden sich, wie schon erwähnt, Körper, die mit Schwefelsäure allein heftig reagiren (nicht Basen, da sie durch Salzsäure nicht entfernt werden) und welche die Indopheninreaktion völlig verdecken. Um daher ein solches Benzol auf seinen Thiophengehalt zu prüfen, muss man es zunächst kurze Zeit mit Schwefelsäure schütteln, die untere Schicht entfernen und erst dann die Indopheninprobe vornehmen. Ich erwähne dies, um zugleich zu betonen, dass das Thiophen im Theer selbst enthalten ist, und nicht erst bei der Verarbeitung desselben gebildet wird, was man

leicht glauben könnte, wenn man die anfangs überraschende Beobachtung macht, dass käufliches, also mit Schwefelsäure gereinigtes Benzol die Indopheninreaktion in ausgezeichneter Weise zeigt, während die Destillationsprodukte des Theers, direkt untersucht, dieselbe, in Folge der Verdeckung durch andere Körper, zunächst nicht hervortreten lassen.

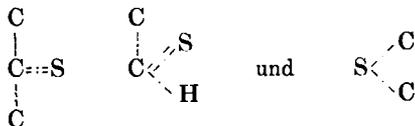
Dass die industrielle Behandlung des Rohbenzols mit Schwefelsäure demselben kein Thiophen entzieht, ist übrigens begreiflich und nur eine Folge der rationellen und ökonomischen Art der Verarbeitung, bei welcher die Fabrikanten, um Verluste an Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, die Säure nur in kleiner Menge und nur kurze Zeit zur Einwirkung bringen.

Es wäre selbstverständlich verfrüht, die Frage nach der Constitution des Thiophens schon jetzt beantworten zu wollen; immerhin möge dieselbe heut wenigstens kurz berührt werden. Zwei Gesichtspunkte verdienen dabei wohl in erster Linie Berücksichtigung: einerseits die Analogie der Formeln des Thiophens und Furfurans:



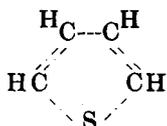
vor allem aber andererseits die auffallende Aehnlichkeit, welche das Thiophen, zumal in seinen Derivaten, mit den Verbindungen der Benzolreihe zeigt. Diese letztere Erscheinung wird Jedem, der mit dem Körper und seinen Abkömmlingen zu thun hat, in frappanter Weise entgegnetreten; sie bewirkt, dass man bei Darstellung neuer Abkömmlinge des Thiophens, wie der Carbonsäure, der Sulfosäure, des Sulfochlorids, Sulfamids und der Bromsubstitutionsprodukte getrost ganz so verfahren darf, als handle es sich um Gewinnung und Reinigung der entsprechenden Derivate des Benzols. Und wenn auch die Bedeutung dieser Analogie nicht überschätzt werden soll, so kann man sich doch beim Arbeiten mit der Substanz der Ansicht kaum verschliessen, dass in ihr ein dem Benzol ähnlich constituirter Körper vorliege, in welchem ein zweiwerthiges Schwefelatom die Stelle von bivalenten (CH)-Gruppen in Benzol einnimmt.

Bedenkt man ferner, dass für die Bindung des Schwefels im Thiophen überhaupt nur die Möglichkeiten



vorliegen; dass von diesen die erste wenig Wahrscheinlichkeit hat, weil nach den bisherigen Erfahrungen Thioacetone unbeständig sind und

sich sogleich in Verbindungen vom doppelten Molekulargewicht verwandeln; dass die zweite, welche das Thiophen als Thioaldehyd erscheinen liesse, ausgeschlossen ist —, so wird man eine vorläufige Formulirung des Thiophens als



wenigstens für discutirbar und näherer Prüfung werth erachten.

Was nun die Analogie mit dem Furfuran,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ , anbelangt, so ist zunächst zu bedenken, dass dessen Constitution noch nicht sicher bekannt ist. Die eben vermuthungsweise ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Thiophens lässt die Möglichkeit, dass dasselbe ein geschwefeltes Furfuran sei, zu. Sollte es gelingen, die Carbonsäure des Thiophens zu entschwefeln und so entweder Brenzschleimsäure oder eine ihr isomere Substanz zu erhalten, so wird dies vielleicht zu einer Entscheidung der Frage, ob ein Zusammenhang der Thiophen- und Furfurangruppe bestehe, führen.

Mit Bezug auf diese sei endlich noch der folgende Versuch erwähnt: löst man ein Stäubchen Brenzschleimsäure in sehr viel concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Lösung mit Isatin, so bildet sich ein tief violetter Farbstoff. Die Reaction erinnert lebhaft an die Indopheninbildung, und da bekanntlich Brenzschleimsäure durch Kohlensäureverlust in Furfuran übergeht, so erscheint es nicht unmöglich, dass der Farbstoff durch Einwirkung von Furfuran auf Isatin entsteht und ein schwefelfreies, Sauerstoff statt Schwefel enthaltendes Analogon des Indophenins ist.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei mir gestattet, den HHrn. Dr. Emil J. Constam und Hans Kreis für die ausgezeichnete Hülfe, welche sie mir bei der Arbeit geleistet haben, herzlichst zu danken.

Zürich, 1. Juni 1883.

Nachschrift: Nach Beendigung der vorstehenden Abhandlung empfang ich die folgende briefliche Mittheilung von Hrn. Professor Baeyer mit dem Ersuchen, sie hier anzufügen:

»In Folge Ihrer Entdeckung, dass die Bildung des Indophenins auf der Vereinigung eines im Steinkohlentheerbenzol enthaltenen Körpers von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  mit Isatin beruht, habe ich die Untersuchung des früher nur ganz flüchtig bearbeiteten Indophenins wieder

aufgenommen, und Hrn. Dr. Friedländer, von welchem die ersten Analysen des Indophenins herrühren, gebeten, diesen Farbstoff sowie die vom Monobrom- und Dibromisatin sich ableitenden Substitutionsprodukte desselben von neuem zu analysiren. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die früheren analytischen Resultate nicht richtig waren, und dass dem Indophenin, in voller Uebereinstimmung mit Ihren Beobachtungen, eine Formel zukommt, welche sich aus je einem Molekül Isatin und Thiophen zusammensetzt. Leider stimmen indessen die erhaltenen Zahlen nicht ganz scharf mit der Berechnung überein und es wird deshalb nöthig sein, noch weitere Versuche anzustellen um das Indophenin im Zustande möglicher Reinheit zu erhalten.

Das beste Resultat hat noch das vom Monobromisatin sich ableitende Indophenin ergeben, welches zu der Formel:



führt. Es wurden z. B. bei der Analyse eines Präparates, welches mit Hilfe einer mit Eisessig verdünnten Schwefelsäure erhalten war, folgende Zahlen gefunden:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	49.31	49.86	49.52 pCt.
H	2.05	2.39	2.39 »
Br	27.40	26.82	— »
S	10.96	11.45	11.52 »

Beim nicht gebromten Indophenin wurden immer circa 2 pCt. zu wenig Kohlenstoff und 1 pCt. Schwefel zu viel gefunden, und ebenso auch beim zweifach gebromten etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Schwefel, so dass die Vermuthung nahe liegt, die Abweichung der analytischen Resultate müsse einer schwer zu entfernenden Verunreinigung durch ein Schwefelsäurederivat zugeschrieben werden.«

## 286. A. Ladenburg: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 12. Juni.)

### 1. Die Gasanalyse in der Vorlesung.

Schon mehrfach sind Vorschläge gemacht worden zur Ausführung von Gasanalysen in der Vorlesung, und jeder Lehrer kennt die schönen und eleganten, von A. W. Hofmann angegebenen Methoden.

Seit längerer Zeit benutze ich übrigens daneben ein anderes Verfahren, welches mir insofern lehrreicher scheint, als die Ausführung desselben sich mehr den gebräuchlichen Methoden der exakten Gasanalyse, namentlich der klassischen Methode Bunsen's anschliesst.