

in möglichst saurer Lösung reducirten und sogleich nach der Fällung des Palladiums abfiltrirten, befand sich das Platin fast quantitativ bei dem Palladium, während im Filtrat nur Spuren von Platin nachgewiesen werden konnten.

Heidelberg, Juni 1904. Universitätslaboratorium.

367. C. Liebermann und B. Pleus: Zur Thiophenreaction mit Nitrose-Schwefelsäure.

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

In No. 2 dieser Berichte (S. 324) theilt C. Schwalbe mit, dass die vor 20 Jahren von dem Einen von uns angegebene Reaction auf Thiophen mittels nitroser Schwefelsäure¹⁾ sich zwar für gewöhnliches Theerbenzol mit aller Schärfe bewähre, aber bei manchen der neuerdings im Handel befindlichen Cokerei-Benzolen, bei denen die Isatinreaction Thiophen anzeigt, versage. Schwalbe vermuthet deshalb, dass ein noch unbekannter Begleiter des aus der Cokerei stammenden Reinbenzols an dem Versagen der Nitrose-Schwefelsäure-Thiophenreaction schuld sei.

An sich wäre eine solche Ursache ja keineswegs undenkbar, falls beispielsweise ein derartiger Begleiter mit salpetriger Säure leichter als Thiophen reagirte, oder ein die Farbe der Thiophenreaction störendes farbiges Product bildete. Thatsächlich konnten wir leicht durch absichtlich gemachte Zusätze zeigen, dass gewisse Mengen von Furfuröl oder Cumaron die Nitrose-Schwefelsäure-Reaction auf Thiophen, zum Theil allerdings auch die Indopheninreaction, empfindlich stören können.

Auf unsere Bitte übersandte uns Hr. Schwalbe je einige Cubikcentimeter der vier Cokerei-Benzole, an welchen er das Versagen der Nitrose-Thiophen-Reaction beobachtet hatte. An dreien der vier Proben konnten wir — bei zweien derselben war es auch inzwischen Hrn. Schwalbe, wie er uns mittheilte, gelungen — namentlich durch den Kunstgriff der Anwendung einer viel längeren Reactionsdauer (s. u.), noch eine Thiophenreaction mit nitroser Schwefelsäure erhalten; in allen Fällen war aber die Reaction äusserst mangelhaft und mit der schönen, früher beschriebenen nicht zu vergleichen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1473 [1883] und 20, 3231 [1887].

²⁾ Als Reagens benutzten wir wieder reine concentrirte Schwefelsäure, der 6 pCt. käufliches Natriumnitrit und 6 pCt. Wasser vorsichtig zugefügt waren, unter Abgiessen von dem nach 24 Stunden ausgeschiedenen Natrium-

Zur besseren Einsicht in den Vorgang erbaten und erhielten wir von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eine grössere Menge desselben Benzols, mit dem Schwalbe gearbeitet und das ihm keine Thiophenreaction mit Nitrose-Schwefelsäure ergeben hatte¹⁾. Aus der genaueren Untersuchung dieses Benzols haben wir die Ueberzeugung gewonnen, dass das »Versagen der Liebermann'schen Thiophenreaction« hier, wie wohl auch in den anderen ähnlichen Fällen, an dem sehr niedrigen Thiophengehalt des Benzols liegt, bei welchem das Liebermann'sche Reagens die Grenze seiner Leistungsfähigkeit erreicht hat, während die Grenze der Indopheninreaction erst weit tiefer liegt.

An künstlich hergestellten Mischungen von reinem Benzol und Thiophen konnten wir bezüglich der Reaktionsgrenzen Folgendes feststellen: Für alle stärker thiophenhaltigen Benzole bis zu 0.4 pCt. Thiophen herab sind die Nitrose- und die Isatin-Reaction gleich gut anwendbar; bei einem tiefer liegenden Thiophengehalt stellen sich die Reactionen folgendermaassen:

Procent Gehalt des Benzols an Thiophen	die Isatinreaction	die Nitrosereaction
0.35 pCt.	gut	gut
0.25 »	do.	gut, nach 4 Min.
0.18 »	do.	nach 6 Min.
0.12 »	do.	erst nach ca. 20 Min.
0.10 »	do.	erst nach ca. 1—2 Stdn.

Unter diesem letzteren Procentgehalt wird die Nitrosereaction wenig brauchbar bis untauglich, während die Indopheninreaction, allerdings unter beträchtlicher Verlangsamung, noch bis 0.025 pCt. gute und selbst bei 0.01 pCt. Thiophen noch deutliche Anzeigen giebt.

Den Thiophengehalt des Ludwigshafener Benzols haben wir durch Fällen als Thiophendiquecksilberoxyacetat nach Dimroth²⁾ und Wä-

sulfat. Für den Versuch setzt man zu 4 ccm des zu prüfenden Benzols, die sich in einem weiten Reagensglase befinden, 3—4 Tropfen des Reagens und schüttelt durch Aufklopfen auf die Handfläche dauernd kräftig durch. Die Reaction tritt um so schneller ein, je grösser der Thiophengehalt ist. Bei 1-procentigen Lösungen fast momentan, bei 0.5—0.4-procentigen nach 1—2 Minuten, bei 0.3—0.25-procentigen nach 4—5 Minuten (siehe w. u.).

¹⁾ Nach etwa 3 Stunden erhielten wir auch hier Thiophenreaction. In solchen extremen Fällen kann man die Reaction dadurch verbessern, dass man nach dieser Zeit das Benzol abgiesst und die im Reagensglas bleibende Schwefelsäure mit ihrem mehrfachen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure übergiesst, wobei man nun meist eine schön blaue Lösung erhält.

²⁾ Diese Berichte 32, 758 [1899].

gen des bei 110° getrockneten Niederschlages bestimmt, nachdem wir durch die folgenden Vorversuche an Mischungen von bekanntem Thiophengehalt die Brauchbarkeit der Methode festgestellt hatten:

Gramm angewandte Mischung	Thiophengehalt	
	angewandt	gefunden
25 g	1 pCt.	0.98 pCt.
40 »	0.5 »	0.48 »
75 »	0.1 »	0.107 »

Nach dieser Methode ergab uns das Ludwigshafener Benzol in zwei getrennten Versuchen 0.077 pCt. und 0.076 pCt. Thiophen. Der Thiophengehalt liegt bei demselben also unterhalb der oben für die Nitrose angegebenen Reactionsgrenze.

Dass der Thiophennachweis im Ludwigshafener Benzol nur durch dessen geringen Procentgehalt, nicht aber durch schädliche Beimischungen verhindert ist, ergibt sich wohl aus Folgendem. Wurde dem Ludwigshafener Benzol eine solche Menge Thiophen (z. B. 0.05 pCt.) zugesetzt, welche für sich durch Nitrose noch nicht angezeigt wird, die aber den ursprünglich vorhandenen Thiophengehalt über die untere Nachweisungs-grenze erhöht, so erhält man wieder die Nitrose-Thiophen-reaction:

Ursprünglicher Thiophengehalt	Thiophenzusatz	Summe	Zeit, nach der die Reaction eintrat
0.077 pCt.	0.05 pCt.	0.127 pCt.	20 Min.
0.077 »	0.09 »	0.167 »	5 »

Dass aus dem Ludwigshafener Benzol durch Isatin gewöhnliches Indophenin gefällt wird, geht aus folgender Analyse des dabei gewonnenen, nur sorgfältig ausgewaschenen und bei 130°¹⁾ getrockneten Indophenins hervor:

0.1812 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₁₂H₇ONS. Ber. C 67.61, H 3.28.

Gef. » 67.82, » 3.75.

Die anscheinend etwas grössere Alkohol-Löslichkeit des hier erhaltenen Indophenins gegenüber dem gewöhnlichen schreiben wir der durch den geringen Procentgehalt etwas veränderten Art der Ausscheidung zu.

¹⁾ Baeyer (diese Berichte 18, 2637 [1885]) schreibt für das Trocknen des Indophenins 30° vor. Offenbar ist dies ein Druckfehler; es muss 130° heissen.

Durch das Vorstehende wird die Brauchbarkeit des Nitrose-Verfahrens für Benzole mit dem gewöhnlichen Thiophengehalt nicht vermindert. Auch so kleine Mengen Thiophen, wie $\frac{1}{4}$ mg, wie Liebermann angegeben hat, kann man mit diesem Reagens noch nachweisen, da sich die Reaction mit wenigen Tropfen Benzol ausführen lässt. Aber bei sehr thiophenarmen Benzolen wird man damit künftig vorsichtig sein müssen.

Aus dem Vorstehenden ziehen wir auch den Schluss, dass die heutigen — wenigstens die von Schwalbe untersuchten — Benzole thiophenärmer als die früheren sind.

Schliesslich möchten wir noch zu der Behauptung von Bauer¹⁾, dass die Indopheninreaction nur mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure oder unter Zusatz von Oxydationsmitteln gelänge, ein Wort sagen, obwohl bereits Storch²⁾ darauf erwidert hat. Die Reaction geht auch mit ganz reiner, nitrose- und salpetersäure-freier Schwefelsäure vor sich. Dass sie auch ohne Oxydation verläuft, bestätigen Analysen, welche die Dipl.-Ing. HH. E. Junghans und H. Oster im diesseitigen Laboratorium vom Indophenin und den gebromten Indopheninen gemacht haben, die v. Baeyer's Formeln dieser Verbindungen durchaus entsprechen³⁾.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1244 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 1961 [1904].

³⁾ Gelegentlich möchte ich hier mittheilen, dass, wie ich mit Hrn. Dr. F. Mauthner gefunden habe, Indophenin eine der Indigosulfosäure ähnliche schöne Sulfosäure giebt, wenn man Indophenin mit Schwefelsäure erhitzt. Aus der Schwefelsäure wird die Indopheninsulfosäure durch Wasser gefällt, in reinem Wasser ist sie mit schön blauer Farbe löslich und durch Säure wieder fällbar; so lässt sie sich leicht reinigen.

0.1237 g Sbst.: 0.1970 g BaSO₄.

$C_{12}H_6(SO_3H)NSO$. Ber. S 21.92. Gef. S 21.84.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Chlorbaryum fällt ein in kaltem Wasser unlösliches, in siedendem lösliches Baryumsalz.

0.2530 g Sbst. (bei 145° getrocknet): 0.0821 g BaSO₄.

$(C_{12}H_6NO_4S_2)_2Ba$. Ber. Ba 19.05. Gef. Ba 18.93.

Seide färbt sie schön, aber auch Filtrirpapier und Leinen färbt sie stark blau an.

C. Liebermann.