

mal wenn man bei Gelbglühhitze arbeitet, solches doch nicht mit völliger Sicherheit constatiren. Wie dem nun auch sei, eine Wiederholung der Versuche über das Eisenchlorür unter Anwendung von Platingefässen erscheint wünschenswerth, und ich hoffe, dass sich zu einer solchen Gelegenheit bieten werde.

Zürich, im Mai 1884.

### 326. Edgar Odernheimer: Zur Kenntniss der Laubenheimer'schen Reaktion.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Im Jahre 1875 entdeckte Laubenheimer<sup>1)</sup> seine bekannte Farbenreaktion zur Nachweisung des Phenanthrenchinons mittels Toluol und concentrirter Schwefelsäure.

Durch die Untersuchungen von Hrn. Prof. V. Meyer<sup>2)</sup> ist erwiesen worden, dass diese schöne Reaktion dem im Toluol des Theers enthaltenen, mittlerweile isolirten Methylthiophen (Thiotolen) eigen ist. Es war daher die Möglichkeit geboten, den Vorgang einem näheren Studium zu unterwerfen.

Dieses der Zweck vorliegender Untersuchung, über deren Ergebniss ich mir in Kürze zu berichten erlaube.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurde ein Toluol-extrakt verwandt, welches 15 pCt. Methylthiophen enthielt<sup>3)</sup>. Zu 1 g Phenanthrenchinon, welches in 160 ccm Eisessig gelöst war, wurden nach dem Erkalten der Lösung 3.5 g 15 procentiges Methylthiophen gesetzt, und unter guter Abkühlung und tüchtigem Umschütteln 70 ccm concentrirte Schwefelsäure langsam eingetröpfelt, wobei sich die Flüssigkeit immer dunkler färbt, bis sie zuletzt eine schön dunkelblaugrüne Färbung angenommen hat. Darauf wurde einige Zeit stehen gelassen und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung langsam unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen. Doch kann man den Niederschlag erst nach einigen Stunden, sobald er sich zusammengeballt hat, mit der Pumpe abfiltriren.

Ist die Reaktion in richtiger Weise verlaufen, so muss sich beim Eingiessen der dickflüssigen Masse in Wasser der Farbstoff sogleich

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 224.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1624.

<sup>3)</sup> V. Meyer, diese Berichte XVI, 2970.

in Form rein indigoblauer Flocken abscheiden, welche sich in Aether mit schön violettblauer Farbe, ohne Hinterlassung eines Rückstandes auflösen. Doch ist es einigermaassen schwierig, einen schön flockigen Niederschlag zu erhalten, da der Farbstoff grosse Neigung zur Verharzung zeigt.

Aehnliche gefärbte Condensationsprodukte entstehen auch bei der Einwirkung von Furfurol auf Thiophen und Thiotolen. Der mit letzterem erhaltene Farbstoff ist ultramarinblau und äusserst unbeständig. Aehnliche Eigenschaften zeigt das Einwirkungsprodukt von Thiophen auf Furfurol.

Zur Analyse des Laubenheimer'schen Farbstoffs (aus Methylthiophen und Phenanthrenchinon) wurde der gut ausgewaschene und getrocknete Farbstoff in Aether aufgelöst, die Lösung filtrirt und mit viel Ligroin gefällt.

Die Schwefelbestimmung des auf diese Weise gereinigten und bei 100° getrockneten Niederschlags ergab auf die Formel  $C_{19}H_{12}OS$  stimmende Zahlen.

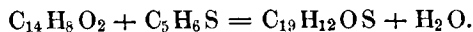
I. 0.1503 g Substanz ergaben 0.1180 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.0162 g Schwefel.

II. 0.1188 g Substanz ergaben 0.0909 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.0124 g Schwefel.

Ber. für $C_{19}H_{12}OS$		Gefunden	
		I.	II.
S	11.1	10.8	10.5 pCt.

Ein Umkrystallisiren des Farbstoffes gelingt nicht, ebenso wenig wie dies Baeyer beim Indophenin möglich war; daher auch die Analyse nicht vollkommen scharfe Resultate gab.

Die Reaktion verläuft demnach höchst wahrscheinlich nach der Gleichung:



Indessen ist es mir bis jetzt, da der Farbstoff äusserst schwer verbrennlich ist, trotz vielfach abgeänderten Methoden noch nicht gelungen, eine stimmende Kohlenstoffbestimmung zu erhalten. Während der Wasserstoff genau auf die Theorie stimmte, fand ich den Kohlenstoff 1—2 pCt. zu niedrig.

Der Farbstoff bildet ein tief dunkelblaues Pulver, welches beim Drücken Kupferglanz annimmt. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. mit prächtig violettblauer Farbe, während er in Wasser unlöslich ist.

Beim Erhitzen für sich zeigt der Körper kein bemerkenswerthes Verhalten. Er hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, wird beim Erwärmen bald braun und zersetzt sich dann vollkommen.

Wie zu erwarten ist, verhält sich die Verbindung gegen Reagentien im Allgemeinen sehr indifferent. Von concentrirter Salpetersäure wird dieselbe nur langsam angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst sie und Wasser fällt dann braune Flocken.

#### Umwandlung des Farbstoffs in Anthrachinon.

Zu einem interessanteren Resultate führte dagegen eine Oxydation mittelst chromsaurem Blei, welche ich zuerst bei der Elementaranalyse beobachtete. Der Farbstoff wurde in einer schwer schmelzbaren Röhre innig mit chromsaurem Blei gemischt, vor diese Mischung noch eine Schicht desselben Oxydationsmittels gelegt und im Verbrennungsöfen, bei allmählich gesteigerter Temperatur, zuletzt bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Schon bei gelinder Wärme trat ein gelber Dampf auf, der sich in dem aus dem Ofen herausragenden Theile der Röhre in schönen, grossen, goldgelben Nadeln verdichtete. Dieselben erwiesen sich als schwefelfrei, und da die Vermuthung nahe lag, dass der entstandene Körper Phenanthrenchinon sei, so wurde die auf Phenanthrenchinon so sehr charakteristische Laubenheimer'sche Reaction angewandt, aber mit negativem Resultat.

Der Schmelzpunkt des durch nochmalige Sublimation gereinigten Körpers lag bei  $274^{\circ}$  C. (uncorrigirt). Da nun auch die Löslichkeitsverhältnisse, äusseres Ansehen und sonstige Eigenschaften, namentlich seine Sublimation, vollständig mit denen des Anthrachinons übereinstimmten, und da ferner die für Anthrachinon charakteristische Clausche Reaction mit Schärfe eintrat, so war es zweifellos, dass bei dieser Oxydation Anthrachinon entstanden war.

Zum Ueberfluss wurde das gebildete Anthrachinon in Alizarin übergeführt. Ich bemerke, dass für diese Versuche der Farbstoff mit reinem, aus seiner Bisulfitverbindung frisch abgeschiedenem Phenanthrenchinon bereitet war, also unmöglich Anthracenderivate enthalten konnte.

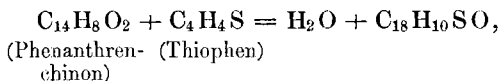
Eine Erklärung für diese eigenthümliche pyrogene Reaction zu finden wird wohl einigermaassen schwierig sein.

Fast scheint es, dass die Methylgruppe des Methylthiophens an der Bildung des Anthrachinons Theil hat.

Wenigstens spricht hierfür der Umstand, dass der von Victor Meyer entdeckte grüne Farbstoff aus Thiophen, resp. Steinkohlentheerbenzol und Phenanthrenchinon<sup>1)</sup>, welchen Hr. Bonz in grösseren Mengen dargestellt und analysirt hat, auf dieselbe Weise behandelt, kein Anthrachinon giebt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1883, p. 2972.

Dieser Farbstoff, welchen mir Hr. Prof. V. Meyer zur weiteren Untersuchung übergab, entsteht nach der Gleichung:



und verhält sich sonst in seinen Eigenschaften, wie zu erwarten, seinem nächst höheren Homologen ähnlich.

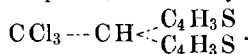
Ueber Zinkstaub destillirt geben beide Farbstoffe Phenanthren.

### 327. Arnold Peter: Ueber Condensationsprodukte des Thiophens mit Aldehyden, Methylal und Benzylalkohol.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Das Thiophen zeigt in vielen seiner Derivate und Reaktionen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, dass es nicht ohne Interesse schien, die Frage zu prüfen, ob dasselbe ähnliche Condensationsprodukte mit Aldehyden und Alkoholen liefere, wie letzteres; zumal inzwischen auch die Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf das Thiophen von A. Comey <sup>1)</sup> dargethan wurde und ferner die pyrogene Dithiänylbildung von Nahnsen <sup>2)</sup> aufgefunden worden ist. Ueber die von mir angestellten Versuche ist bisher nur eine kurze Andeutung veröffentlicht <sup>3)</sup> und erlaube ich mir nun, dieselben zu beschreiben.

Chloral und Thiophen; Dithiänyltrichloräthan,



Das Diphenyltrichloräthan wird nach Baeyer aus Chloral und Benzol mittelst Schwefelsäure erhalten; in ganz analoger Weise wird Dithiänyltrichloräthan nach folgender Vorschrift dargestellt: 10 g Choral und 23 g Rohthiophen (das Gemisch von annähernd gleichen Theilen Thiophen und Benzol) werden in 200 g Eisessig gelöst. Zu dieser Mischung wird das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter langsam zugegeben, alsdann concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis die Thiophenreaktion (mittelst Isatin und Schwefelsäure) auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 590.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 789.

<sup>3)</sup> V. Meyer, diese Berichte XVI, 2968.