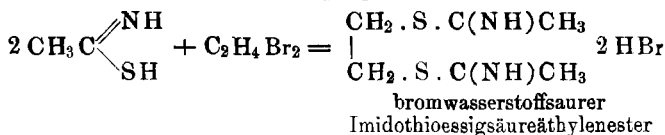


Der Misserfolg verrieth sich schon dadurch, dass beim Erhitzen der Componenten (10:1) über freiem Feuer eine schwache Bromwasserstoffentwicklung erst sehr allmählich (nach ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden) eintrat und darnach nur unbedeutend zunahm.

Als man ein gleiches Gemisch dagegen auf dem Wasserbade erhitze, trat zunächst Lösung ein, welche sich nach einigen Minuten trübte; alsdann stieg eine röthliche Oelschicht an die Oberfläche und erstarrte beim weiteren Erhitzen zu einer körnig-krystallinischen Masse, welche nach dem Erkalten und Auskochen mit Alkohol als farbloses, höchst wasserlösliches Pulver zurückblieb und sich durch die Analyse als Additionsproduct der beiden Ausgangskörper:



erwies.

Analysen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21.43	21.35	—	— pCt.
H	4.17	4.21	—	— »
S	18.95	—	18.90	— »
Br	47.34	—	—	47.26 »

Mit Wasser gekocht scheint der Körper einen ähnlichen Zerfall zu erleiden, wie die entsprechende, oben erwähnte aromatische Verbindung. Die wässrige Lösung des vorliegenden Bromhydrates giebt: 1) mit starker Alkalilauge ein Oel — offenbar den freien Ester —, welches allmählich wieder verschwindet; 2) mit Pikrinsäurelösung ein schönes Pikrat und 3) mit Platinlösung beim Reiben eine gut krystallisirte Fällung.

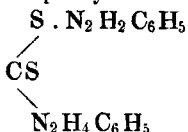
#### 144. C. Liebermann und A. Seyewetz: Zur Reinheit des Benzols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Gelegentlich der Darstellung einiger Phenylhydrazinverbindungen in benzolischer Lösung beobachteten wir, dass auch das meiste handelsreine Benzol (Sdp. 80—82°), für sich mit Phenylhydrazin zusammengebracht, nach einiger Zeit, oft ziemlich reichlich, eine Verbindung in schönen, weissen silberglänzenden Blättchen abschied. Da Benzol aus Benzoësäure diese Reaction nicht zeigte, musste sie einer

Verunreinigung des Benzols zugeschrieben werden, als welche zuerst umso mehr Thiophen vermuthet wurde, als die Blättchen sich als stark schwefelhaltig erwiesen. Da in dem fraglichen Benzol aber weder durch absichtlichen Zusatz von Thiophen eine wesentliche Vermehrung, noch, nach Wegschaffung des Thiophens mittelst concentrirter Schwefelsäure, ein Ausbleiben der Reaction bewerkstelligt werden konnte, so lag hier offenbar eine andere Verunreinigung vor. Diese musste, zumal die Analysen trotz des reinen Aussehens der Substanz und trotz häufigen Umkrystallisirens, sehr schwankende Resultate gaben, jetzt direkt aufgesucht werden. Es fand sich, dass sie bei der Fractionirung des betreffenden Benzols alsbald in dessen äussersten Vorlauf übergeht, und hieraus ergab sich alsdann die auch sogleich bestätigte Vermuthung, dass die das Benzol verunreinigende Substanz Schwefelkohlenstoff sein möchte.

In der That erwies sich unsere aus dem Benzol erhaltene Verbindung mit dem von E. Fischer<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff erhaltenen phenylsulfokarbazinsäuren Phenylhydrazin



in jeder Hinsicht — Aussehen, Schmelzpunkt  $97^\circ$ , Unlöslichkeit in Benzol, Leichtlöslichkeit in Aceton, Fällbarkeit hieraus durch überschüssige Bleizuckerlösung in orangeröthen Flocken — identisch. Auch die Ursache der mangelhaften Analysen wurde nun klar, da auch Fischer die Substanz so zersetzlich fand, dass er vorschreibt, sie, ohne Umkrystallisiren, kurz nach der Darstellung und nach kurzem Verweilen im Luftpumpenexsiccator zu analysiren. Unter diesen Umständen erhielten auch wir die richtigen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13} \text{H}_{16} \text{N}_4 \text{S}_2$
C	53.32	53.43 pCt,
H	5.65	5.50 »
N	19.30	19.18 »
S	21.95	21.89 »

Durch Zusatz von Spuren Schwefelkohlenstoff nahm dann auch das reine Benzoësäure-Benzol die oben geschilderten Reactionerscheinungen an.

Dass Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol vorkommt, ist eine so langbekannte Thatsache, dass Obiges kaum der Mittheilung werth erscheinen möchte, wenn nicht daraus hervorginge, dass auch in dem Benzol, welches hauptsächlich als rein in den Laboratorien benutzt wird, noch diese Verunreinigung steckt; und ferner, dass sie beim

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 114.

Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreactionen bedingen kann. Im Mittel fanden wir den Prozentgehalt einiger solcher für rein gehaltenen Benzole an Schwefelkohlenstoff zu 0,2 bis 0,3 pCt., aus dem Gewicht des ausfallenden sulfocarbazinsäuren Salzes ermittelt. Das macht in geeigneten Fällen, wie dem vorliegenden, für 100 g angewendeten Benzols 0.8 g eines fremden Niederschlags, und mahnt zur steten Vorprüfung des verwendeten Benzols auf Schwefelkohlenstoff.

Diese Prüfung kann sehr leicht, auch quantitativ, mittelst Phenylhydrazins stattfinden, indem man etwa 10 ccm des zu prüfenden Benzols mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1—1½ Stunden stehen lässt. Bei einem Gehalt von 0.2 Gew.-Procent Schwefelkohlenstoff im Benzol erscheint der Niederschlag noch ganz dick die Flüssigkeit erfüllend; bei 0.03 pCt. ist er noch sehr deutlich, bei 0.02 pCt. (0.17 g im L) scheint die Grenze der Reaction erreicht und man thut gut, die Krystallisation durch ein eingeworfenes Kryställchen fertigen Sulfocarbazids anzuregen. Durch eine eingeschaltete Rectification des Benzols und Untersuchung des Vorlaufs, in den der Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht übergeht, kann man die Prüfung noch weiter treiben. Wahrscheinlich wird es nur des Hinweises auf diese bisher anscheinend zu wenig beobachtete Verunreinigung bedürfen, um sie bei den reineren Benzolen im technischen Betriebe durch vorsichtiger Abtrennung des Vorlaufs mehr als bisher auszuschliessen. — Wirkliches »Krystallbenzol« fanden wir, bis auf eine Probe, auch jetzt schon stets schwefelkohlenstofffrei.

Das Phenylhydrazin wird in obiger Weise vielfach zum Schwefelkohlenstoffnachweis benutzt werden können. So fanden wir Schwefelkohlenstoff in einem, nach Volhard's Methode dargestellten, sonst reinen Thiophen.

Selbstverständlich kann man auch andere Mittel als Phenylhydrazin zum Schwefelkohlenstoffnachweis verwenden. Für Benzollösungen ist indess die Piperidinreaction nicht anwendbar, weil das entsprechende Thiocarbamat in Benzol löslich ist und daher nicht sichtbar wird; und Triäthylphosphin giebt, ganz abgesehen von seiner Unzugänglichkeit und seinen üblen Eigenschaften, nur noch eine ganz unmerkliche Röthung da, wo Phenylhydrazin noch einen dicken, wägbaren Niederschlag bewirkt. Dagegen steht alkoholisches Kali, durch Bildung von xanthogensaurem Kali, dem Phenylhydrazin für obigen Zweck wenig und hauptsächlich nur in soweit nach, als 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff 5 Gewichtstheile phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin, aber nur 2 Gewichtstheile xanthogensaures Kali liefert.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.