

52. Carl Schwalbe: Zur Kenntniss der Liebermann'schen Thiophenreaction.

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Im Jahre 1883 veröffentlichte V. Meyer¹⁾ den von C. Liebermann aufgefundenen Nachweis des Thiophens im Benzol vermittelt nitroser Schwefelsäure. Liebermann hat dann im Jahre 1887 genauere Mittheilungen²⁾ über die Einwirkung nitroser Schwefelsäure auf Thiophen gemacht. Er konnte nachweisen, dass noch $\frac{1}{4}$ mg Thiophen vermittelt des Reagens nachweisbar ist, und empfahl es, als leicht und überall zugängliches Präparat, zur Prüfung der Steinkohlentheerbenzole auf Thiophen. Die Reaction wird seither in Lehr- und Hand-Büchern als charakteristisch für die Theerbenzole aufgeführt.

Gelegentlich einer Untersuchung über die schwefelhaltigen Begleiter des Benzols, die ich an anderer Stelle binnen kurzem zu veröffentlichen gedenke, habe ich nun zu meiner Ueberraschung beobachten können, dass heutzutage bei den zur Farbenfabrication verwendeten Benzolsorten, den Reinbenzolen, wie sie die Farbenfabriken für reinstes Anilin u. s. w. verwenden, die Liebermann'sche Reaction nicht eintritt. — Es standen mir vier verschiedene Benzolsorten, die aus hervorragenden Farbenfabriken Deutschlands stammten, zur Verfügung; bei allen versagte die Reaction mit nitroser Schwefelsäure. In Berührung mit völlig reinem, thiophenfreiem Benzol nimmt nitrose Schwefelsäure eine rothgelbe Farbe an; bei den vier erwähnten Proben verändert sich diese Farbennuance in ein mehr oder weniger schmutziges Rothbraun. Die charakteristische Blaufärbung bleibt jedoch völlig aus. Dennoch haben die untersuchten Benzolsorten den üblichen Thiophengehalt. Sie reagiren glatt mit dem Isatin-Schwefelsäure-Reagens; auch kann durch Anwendung der Dimroth'schen Quecksilberprobe³⁾ (Einwirkung von Quecksilberacetat auf thiophenhaltiges Benzol in der Siedehitze) der Thiophengehalt leicht nachgewiesen werden. Nach F. Frank⁴⁾ beträgt der Durchschnittsgehalt an Thiophen bei Handelsbenzolen (nach Untersuchungen von Kraemer und Spilker) 0.26 pCt. Dimroth⁵⁾ hat aus 1 kg Handelsbenzol 4 g reines Thiophen nach seiner Methode abscheiden können; der Gehalt an Thiophen muss also wenigstens 0.4 pCt. betragen haben. Bereitet

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte **16**, 1473 [1883].

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte **20**, 3231 [1887].

³⁾ O. Dimroth, diese Berichte **32**, 759 [1899]; **35**, 2035 [1902].

⁴⁾ F. Frank, Chemische Industrie **24**, 239 [1901].

⁵⁾ O. Dimroth, Habilitationsschrift, S. 74 (Tübingen, 1900).

man aus reinstem, thiophenfreiem Benzol und synthetischem Thiophen eine 0,4—0,5-procentige Auflösung von Thiophen in Benzol, so giebt diese Lösung die Liebermann'sche Reaction mit aller Schärfe.

Aus dem mitgetheilten Befunde ergibt sich also, dass zur Zeit die Reinbenzole des Handels einen Fremdstoff enthalten müssen, der die Liebermann'sche Reaction zu verhindern oder zu verdecken vermag. Da nun die Theerbenzole zur Zeit der Entdeckung des Thiophens (1883) unzweifelhaft die in Rede stehende Reaction gegeben haben, liegt es nahe, anzunehmen, dass entweder Art oder Verarbeitung des Steinkohlentheers seit jener Zeit eine andere geworden sein muss. Zu Anfang der 80er Jahre stammte nun alles Benzol aus dem Theer der Gasanstalten, während heutzutage in Deutschland vorwiegend Cokereibenzol verarbeitet wird. Möglicher Weise liegt also in diesem Umschwung der Produktionsverhältnisse eine Erklärung für die mitgetheilte Beobachtung.

Bezüglich der chemischen Natur des neuen Fremdstoffes möchte ich vor der Hand nur constatiren, dass von anderen schwefelhaltigen Begleitern des Theerbenzols Schwefelkohlenstoff die Liebermann'sche Reaction nicht zu verhindern vermag. Vielleicht finden sich unter den im Vorlauf der Leichtöldestillation beobachteten, wenig untersuchten Mercaptanen Stoffe, die reactionsverhindernd zu wirken vermögen. Ein niederer Siedepunkt derartiger Verbindungen schliesst ihr spurenweises Vorkommen im Reinbenzol nicht aus. Haftet doch auch Schwefelkohlenstoff trotz einer Siedepunktsdifferenz von nahezu 34° hartnäckig dem Benzol an; trotz der vollkommenen Colonnenapparate, die es gestatten, ein Benzol zu erzeugen, das innerhalb weniger zehntel Grade des Celsiusthermometers constant siedet.

Ich beabsichtige, die Untersuchung über Vorkommen und Natur des neuen Fremdstoffes im Theerbenzol weiter fortzusetzen.

Darmstadt, 16. Januar 1904.

53. Ernst Berl: Beiträge zur Kenntniss der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze.

(Eingegangen am 16. Januar 1904.)

Die im Züricher elektrochemischen Laboratorium auf dem Gebiete der Elektrolyse geschmolzener anorganischer Salze gemachten Beobachtungen luden dazu ein, die Untersuchungen auf geschmolzene organische Verbindungen auszudehnen, umsomehr, als nur wenige Angaben über diesbezügliche einschlägige Arbeiten in der Literatur zu finden waren.