

191. F. W. Bauer: Zur Kenntniss der Indophenin-Reaction.

(Eingegangen am 16. März 1904.)

Die Veröffentlichung von Schwalbe¹⁾ »Zur Kenntniss der Liebermann'schen Thiophenreaction« giebt mir Anlass, eine Beobachtung mitzutheilen, die sich gleichfalls auf den Nachweis von Thiophen im Benzol bezieht.

Die Indopheninreaction wird in allen bekannten Lehr- und Handbüchern²⁾ in der Weise beschrieben, dass beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit concentrirter Schwefelsäure und Isatin eine Blaufärbung der Schwefelsäure entstehe. Es ist von mir gelegentlich der Untersuchung von Benzol beobachtet worden, dass dies bei Verwendung der gewöhnlichen technischen, concentrirten Schwefelsäure wohl der Fall ist, dass aber bei Anwendung von »chemisch reiner« Schwefelsäure erst nach Zusatz gewisser Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Salpetersäure, die charakteristische Blaufärbung der Schwefelsäure eintritt. Sonst trat bei Verwendung »chemisch reiner« Schwefelsäure nur eine schwach gelblich-grüne, später grün werdende Färbung der betr. Schwefelsäure ein.

Versuche:

a) 10 ccm technisches Reinbenzol (thiophenhaltig) von der Anilin- und Anilinfarben-Fabrik K. Oehler, 10 ccm concentrirte Schwefelsäure, bezogen von der chemischen Fabrik Griesheim, ein Körnchen Isatin werden im Reagensglas geschüttelt. Nach wenigen Secunden tritt intensive Blaufärbung der Schwefelsäure ein.

b) 10 ccm thiophenhaltiges Benzol, 10 ccm reine Schwefelsäure³⁾ mit einem Körnchen Isatin in der gleichen Weise wie bei a behandelt. Es entsteht eine gelbliche, nach einigen Secunden hellgrün bis grün werdende Färbung.

c) 10 ccm chemisch reines Benzol (von Merck aus Benzoësäure) oder 10 ccm thiophenfreies Benzol von K. Oehler oder 10 ccm Petroleumäther 1 Tropfen synth. Thiophen (Merck), 10 ccm chemisch reine Schwefelsäure im Reagensglas geschüttelt. Resultat wie unter b.

d) Versuche, ausgeführt wie unter b und c beschrieben, nur nach dem Durchschütteln zu der hellgrünen Emulsion eine Spur Eisenchlorid oder con-

¹⁾ Diese Berichte 37, 324 [1904].

²⁾ Siehe z. B. Beilstein, 3. Aufl., Bd. III, S. 738; Meyer, die Thiophen-Gruppe.

³⁾ Es wurden folgende Säuren benutzt: Acid. sulfuric. pur. (Chemische Fabriken Gernsheim-Heubrich, Act.-Gesellschaft in Rheinau bei Mannheim); Acid. sulfuric. puriss. 1.84 pro analysi von Merck, Darmstadt. — Acid. sulfuric. puriss. von E. de Haën, chemische Fabrik List, Seelze bei Hannover. — Schwefelsäure von C. A. F. Kahlbaum, Berlin S.O.

centrirte Salpetersäure zugegeben. Resultat: sofort eintretende tiefblaue Färbung der Schwefelsäure.

Bei einzelnen der verwendeten »chemisch reinen« Schwefelsäuren wurde nach mehrtägigem Stehen die Schwefelsäure grünblau, dann blaugrün und schliesslich blau. Diese Blaufärbung war aber nicht vollkommen gleich derjenigen der daneben gemachten Versuche mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure.

Es wurde auch noch beobachtet, dass bei Ausführung der Versuche im Reagensglas mit eingeschlifftem Stöpsel, also unter behindertem Luftzutritt, die grüne Färbung viel langsamer in Blau übergeht als bei analogen Versuchen in unverschlossenen Reagensgläsern.

Es scheint hiernach zu der Bildung des blauen Farbstoffes die Anwesenheit eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, Salpetersäure, Luft-sauerstoff) erforderlich zu sein, was allerdings mit der bisherigen Erklärung der Entstehung des Indophenins¹⁾ durch Wasserabspaltung aus Isatin und Thiophen: $C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NOS + H_2O$ nicht glatt vereinbar ist.

Eine weitere Verfolgung dieser Beobachtung ist mir wegen anderweitiger Beschäftigung leider nicht möglich.

Betriebs-Laboratorium der Anilin- u. Anilinfarben-Fabrik K. Oehler, Offenbach a. M.

192. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Das Stammcarbinol des Rosanilins und seine Isomeren.

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Ueber die Constitution einiger Diphenyl-tolyl-Methane und -Carbinole finden sich in der Litteratur Angaben, die von einander abweichen. Zur Aufklärung der bestehenden Zweifel wurde die vorliegende Untersuchung ausgeführt.

Bezüglich der *p*-Tolyl-derivate besteht keine Unsicherheit. Nur der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass die Constitution des Diphenyl-*p*-tolyl-methans zuerst von E. und O. Fischer²⁾ durch seine Synthese aus Phenyl-*p*-tolyl-carbinol und Benzol erwiesen wurde, während das kürzlich von uns auf zweierlei Weise³⁾ erhaltene Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol (Schmp. 72–73°) nicht nur durch seine Dar-

¹⁾ Diese Berichte 12, 1311 [1879]; 16, 1478 [1883]; 18, 2637 [1885].

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 265 [1878].

³⁾ Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 37, 656, 663 [1904].