

Abspaltung von Bromwasserstoff schliesslich  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CO} \quad \text{CBr} \end{array}$  liefert,  
welches sich möglicherweise umlagert zu  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ > \\ \text{CO} \end{array} \text{CHBr}$ .

Bei Anwendung von kohlensaurem Natron tritt die Zersetzung der Oxyssäure mehr in den Hintergrund und in Folge dessen kann durch Oxydation das zugehörige Diketon, die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ > \\ \text{CO} \end{array} \text{CBr}_2$ , gewonnen werden.

**659. C. Liebermann: Ueber die Thiophenreaction mit nitroshaltiger Schwefelsäure.**

(Eingegangen am 1. December.)

In Heft XII, S. 2197 (Anmerk.) dieser Berichte theilen Claisen und Manasse beiläufig eine Reaction auf in Benzol enthaltene kleine Mengen Thiophen mit, welche so ausgeführt wird, dass man 10 bis 20 ccm des fraglichen Benzols mit einigen Tropfen Amylnitrit und etwas Schwefelsäure schüttelt, wodurch bei Anwesenheit von Thiophen eine tief violette Färbung hervorgerufen wird. Diese Reaction scheint mir im Wesentlichen auf diejenige hinauszulaufen, welche ich vor längerer Zeit zum Nachweis des Thiophens auffand, und die auf meinen Wunsch mein Freund Victor Meyer gelegentlich (diese Berichte XVI, 1473) in meinem Namen mitgetheilt hat. Bei letzterer Reaction wird das auf Thiophen zu prüfende Benzol mit nitroshaltiger concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, welche sich bei vorhandenem Thiophengehalt schön blau färbt. Diese Reaction dürfte Claisen vielleicht wohl auch deshalb entgangen sein, weil sie eigenthümlicherweise in die Hand- und Lehrbücher von Beilstein, Fittig, v. Richter u. A. nicht übergegangen ist. Da die Reaction aber sehr schön, und jedenfalls ebenso scharf wie die übliche Isatinreaction ist, vor dieser aber den Vortheil hat, dass das Reagens überall leicht zur Hand ist, so möchte ich sie, zumal ich mich in letzter Zeit mit ihr etwas näher beschäftigt habe, hier mit einigen Worten in Erinnerung bringen.

Zur Erzielung einer möglichst scharfen Reaction ist es zweckmässig, gewisse Reactionsverhältnisse einzuhalten. Dieselben können sich allerdings in ziemlich weiten Grenzen bewegen, so lange es nur darauf ankommt, die blaue Färbung zu beobachten. Letztere zeigen nämlich eine Anzahl verschiedener Verbindungen, die sich aus Thiophen und Nitroseschwefelsäure bilden, gleichmässig. Dagegen muss man die weiter unten angegebenen Verhältnisse genau einhalten, wenn es sich darum handelt, die eine dieser Verbindungen für sich zu gewinnen, welche sich von den andern dadurch unterscheidet, dass sie sich in Alkalilösungen mit schön purpurner Farbe löst.

Als Reagens wende ich deshalb vorzugsweise reine englische Schwefelsäure an, in welche in verschliessbarer Flasche circa 8 pCt. salpetrigsauren Kalis unter Schütteln allmählich eingetragen worden sind. Diese Mischung lässt man an der Luft noch 6—7 pCt. Feuchtigkeit anziehen, wobei ein grosser Theil des Kaliumsulfats auskrystallisirt, das durch Filtration über Glaswatte beseitigt werden kann.

Um auf Thiophen zu prüfen, giebt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Reagensglas und schüttelt mit circa 1 ccm des fraglichen Benzols. Bei thiophenfreiem Benzol wird die an den Wandungen des Glases sich ausbreitende Schwefelsäure braungelb, bei thiophenhaltigem geht diese Farbe alsbald in Grün, und bei zeitweiligem Schütteln allmählich in ein prachtvolles Kornblumenblau über. Das Schütteln dient nicht allein dazu, die nicht mischbaren Reagentien in gegenseitige Berührung zu bringen, sondern ist auch wünschenswerth, weil die Reaction unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs besser verläuft. Bei grösserem Procentgehalt an Thiophen ist die Reaction fast momentan, bei 2—3 pCt. Thiophengehalt tritt sie nach wenigen Minuten ein, bei sehr geringen Mengen braucht sie circa 10—15 Minuten bis zu ihrer vollen Entwicklung. Die Färbung hält sich meist stundenlang unverändert.

Diese Reaction lässt sich noch auf sehr kleine Mengen auf Thiophen zu prüfenden Benzols und daher auf Spuren Thiophen anwenden. In diesem Fall breitet man auf den Boden des Reagensglases einen Tropfen des Reagenzes auf, den man mit einem dünnen Glasstab einführt, und schüttelt mit 2—3 Tropfen des fraglichen Benzols. Zum Hervorrufen der Reaction genügt noch ein einziger Tropfen 1 pCt. thiophenhaltigen Benzols, ja selbst, wenn auch weniger schön, 1 Tropfen einer  $\frac{1}{2}$ procentigen Lösung. Dieser Nachweis entspricht ca.  $\frac{1}{4}$  mg Thiophen.

Von den Thiophenderivaten habe ich eine grosse Anzahl, die mir durch die Güte des Hrn. Prof. Victor Meyer zur Verfügung standen, auf ihre Reaction gegen Nitroseschwefelsäure geprüft. Die meisten zeigen die Reaction nicht. Nur die Monoalkylthiophene: Thiotolen (grün, etwas vergänglich), Propyl- und Butylthiophen (schön blaugrün) und Monochlorthiophen (blau) zeigten sie. Hieraus ergiebt sich wohl

schon, dass der Angriff der salpetrigen Säure bestimmte Wasserstoffe des Thiophens beansprucht.

Da das Reactionsproduct des Thiophens, welches die Blaufärbung der Nitroseschwefelsäure verursacht, in Wasser unlöslich ist, so lässt es sich durch Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser abscheiden. Dabei erhält man es aber nicht unverändert, weil die beim Verdünnen mit Wasser aus dem überschüssigen Reagens sich entwickelnde salpetrige Säure das Reactionsproduct schädigt. Man muss daher zum Verdünnen eine Harnstofflösung anwenden, welche die nascente salpetrige Säure sofort zerstört.

Das so erhaltene Product bildet ein tiefdunkles, flockiges, schweres Pulver, welches nach dem Trocknen auf Porzellan schwarz mit schwachgrünem Metallglanz aussieht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe auf; in Alkalien meist nur theilweise; das in Alkali unlösliche Product ist auch in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Das alkalilösliche Product gewährt gerade durch diese Eigenschaft die Möglichkeit der Reindarstellung, und schien mir daher einer kurzen Untersuchung nicht unwerth. Zu seiner Darstellung in etwas grösserem Maassstabe wurde so verfahren, dass in Rundkolben von ca. 2 L Inhalt je 6 g Reagens auf der Innenwand des Kolbens vertheilt, dann 14 g Benzol (resp. Petroläther) von 3 pCt. Thiophengehalt hinzugegeben, und die Reaction unter öfterem Umschütteln 15—20 Minuten in Gang gehalten wurde. Gefällt wurde mit 80 g einer 2prozentigen Harnstofflösung. Das mit Wasser ausgewaschene Product löst man in kalter oder schwach erwärmter wässriger Kalilösung, wobei man aus der Reinheit der Purpurfärbung dieser Lösung auf die Reinheit der Substanz schliessen kann. Aus der filtrirten Lösung wird es durch Säuren in dunkelbraunen Flocken gefällt, die gut ausgewaschen und getrocknet zur Analyse gebracht wurden.

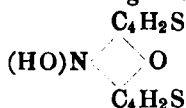
Obwohl sich die Substanz mit schön rother Farbe in Alkohol löst, gewährt dies für die Reindarstellung keinen besonderen Nutzen, da die Substanz aus dieser Lösung nur amorph erhalten wird.

Die Verbindung ist auch in Ammoniak und in kaltem Barytwasser mit blauer Farbe löslich; brauchbare Abkömmlinge derselben gelang es bisher nicht darzustellen.

Bei der Analyse gaben Producte verschiedener Darstellung stets ziemlich dieselben Zahlen:

		Gefunden		Ber. für $C_8H_4NS_2O_2$
C	45.10	45.68	—	45.49 pCt.
H	2.89	3.13	—	2.37 „
N	7.39	7.60	—	6.63 „
S	30.92	29.30	29.87	30.33 „
O	—	—	—	15.18 „

Diese Zahlen stimmen zur Formel  $C_8H_5NS_2O_2$ , welche zeigt, dass 2 Moleküle Thiophen mit nur einem Atom Stickstoff in Verbindung getreten sind nach der Gleichung:  $2C_4H_4S + NO_2H + O_2 = C_8H_5NS_2O_2 + 2H_2O$ . Wenn man der Verbindung etwa die folgende Formel:



giebt, welche sowohl die Entstehung wie die Alkalilöslichkeit der Verbindung erklärt, so springt die, der Entstehung wie dem ganzen äusseren Habitus nach vorhandene Aehnlichkeit dieser Thiophenverbindung mit den früher<sup>1)</sup> von mir mittelst desselben Reagens erhaltenen Phenolfarbstoffen in die Augen.

Die alkaliunlöslichen Producte der Reaction von Thiophen und Nitroseschwefelsäure habe ich bisher zu analysiren nicht für rathsam gehalten, weil ihnen bisher die Kennzeichen der Reinheit und Einheitlichkeit fehlen. Auch die obige Constitutionsformel des alkalilöslichen Products betrachte ich als eine noch durchaus vorläufige.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

# 660. S. Przybytek: Zur Erforschung des Erythrendioxyds, $C_4H_6O_2$ .

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einwirken von Brom. Wie Wurtz gezeigt hat<sup>2)</sup>, besitzt das Aethylenoxyd die Fähigkeit, sich mit Brom zu vereinigen und eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(C_2H_4O)_2Br_2$  zu bilden. Analog verhält sich zum Brom, nach meinen Untersuchungen, das Erythrendioxyd,  $CH_2CH \cdot CH \cdot CH_2$ , denn es bildet eine krystallinische Ver-



bindung von der Zusammensetzung  $C_4H_6O_2Br_2$ .

Beim Vermengen mit Brom scheint sich das Dioxyd darin einfach zu lösen, aber nach einiger Zeit tritt eine stürmische Reaction ein; es findet starke Erwärmung und eine reichliche Ausscheidung von Bromwasserstoff statt, und ein grosser Theil des Dioxyds verwandelt sich in eine schwarze, nach Kohle aussehende Masse. Wird aber

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 247 und 1098.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. [3] 69, [1863] 321.