

Acetylsulfid ist eine hellgelbe, bei 157° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit von höchst unangenehmem und durchdringendem Geruch.

Es wird nur sehr langsam von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen.

Sein specifisches Gewicht ist grösser als 1.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

574. B. Goldberg: Zur Kenntniss der Fuchsinsbildung.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer in den »Comptes Rendus« (108, p. 520) veröffentlichten Abhandlung über den Einfluss von Thiophen auf die Färbung der Derivate des Benzols theilt M. A. Bidet die höchst bemerkenswerthe Beobachtung mit, dass das Gemisch von ganz reinen, thiophenfreien Basen (Anilin, o- und p-Toluidin) beim Erhitzen mit Arsensäure nur Spuren von Fuchsins liefert, dagegen diejenigen Basen, die aus Nitroverbindungen hergestellt sind, denen man vor der Reduction etwas Nitrothiophen zugesetzt hat, dieselbe Farbmasse liefern, wie das gewöhnliche Rothöl.

Demnach soll der Process der Fuchsinsbildung von der Anwesenheit, wenn auch minimaler Mengen, von Thiophenderivaten abhängig sein, die die Reaction einleiten, sei es in Form einer Contactwirkung oder auf eine andere unerklärliche Weise. Allein es lagen gewichtige Bedenken gegen die mitgetheilte Beobachtung selbst vor, denn nach den Untersuchungen von V. Meyer ist das Amidothiophen ein höchst unbeständiger Körper, der schon nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verharzt und der deswegen im käuflichen Anilin unmöglich vorhanden sein kann, selbst wenn dasselbe aus thiophenreichem Material hergestellt wurde. Dass in der That das käufliche Anilin frei von Amidothiophen ist, wird durch die Ueberführung desselben mittels Diazotirens in thiophenfreies Benzol bestätigt. Das zugesetzte Nitrothiophen würde demnach bei der Reduction und der nachfolgenden Destillation zerstört werden und kann folglich auf die Reaction der Fuchsinsbildung keinen Einfluss ausüben. Aus diesem Grunde war eine Wiederholung der Versuche von Bidet von Interesse. Ich habe dieselbe auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer ausgeführt. Die reinen Basen waren erstens nach dem Vorgang von Bidet

aus durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure von Nitrothiophen befreitem Nitrobenzol und *p*-Nitrotoluol dargestellt, zweitens aus thiophenfreiem Benzol und Toluol.

I. Nitrobenzol und Nitrotoluol waren so lange mit concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen behandelt, bis die zugesetzte Schwefelsäure ihre Farbe nicht mehr änderte und bis eine Probe mit alkoholischem Kali die charakteristische, höchst empfindliche Reaction des Dinitrothiophens nicht mehr hervorbrachte und dann in der üblichen Weise reducirt; die Basen wurden zweimal fractionirt, die aus Anilin genau bei 184° und die aus *p*-Toluidin bei 197° aufgefangen. Das Gemisch derselben gab beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid sofort eine prachtvolle violettrethe Schmelze, auch beim Erhitzen mit Arsensäure erhielten wir dieselbe Schmelze.

II. Um vollständig sicher zu sein, dass die Färbung bei dem intensiven Färbevermögen des Fuchsins nicht etwa von Spuren des sich dabei bildenden Körpers herrührt, wurde folgender Versuch ausgeführt, für den die Basen aus reinem, thiophenfreiem Benzol und durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure von Thiophenen befreitem Toluol dargestellt waren. Aus den reinen Basen wurde ein Gemenge von 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül *p*-Toluidin hergestellt, und davon 0.9894 g mit 2.8 g Quecksilberchlorid und 2 g (überschüssigem) Anilin im Oelbade 1½ Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Gleichzeitig mit diesem Versuch wurden zum Vergleich 0.9740 g eines gleichen Gemenges der käuflichen Basen ebenfalls mit 2.8 g Quecksilberchlorid und 2 g überschüssigem, käuflichem Anilin in gleicher Weise behandelt. In beiden Fällen entstand eine prachtvolle violettrethe Schmelze. Die Schmelze aus den reinen Basen ward mit 100 ccm Alkohol, die aus den käuflichen mit dem gleichen Volumen Alkohol ausgezogen; in beiden Fällen erhielt man eine tiefrothe Farblösung. Um die Nüance besser vergleichen zu können, wurde aus beiden Farblösungen $\frac{1}{10}$ ccm mit 100 ccm Alkohol verdünnt, beide verdünnte Farblösungen waren fast identisch, die aus den reinen Basen herrührende besass eine noch reinere Nüance.

Nach diesen Versuchen darf wohl die Angabe von Bidet als eine irrtümliche betrachtet werden.

Für Versuche im Kleinen dürfte das Verfahren der Fuchsinfarbeitung durch Erhitzen mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid bei Gegenwart von überschüssigem Anilin sehr zu empfehlen sein, man erhält dabei fast gar keine kohligen, amorphen Substanzen, was bei dem Arsensäureverfahren und den übrigen unvermeidlich ist.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juni 1891.