

Versetzt man die rote, mit Schwefelsäure angesäuerte, wäßrige Lösung seines Zinkdoppelsalzes mit Natriumnitrit, so wird diese, gerade wie beim gewöhnlichen Phenosafranin, schnell blauviolett und kuppelt nun mit alkalischer β -Naphthol-Lösung unter Bildung eines typischen Indoins, welches tannierte Baumwolle trüb violettblau anfärbt.

Dieses Verhalten beweist bestimmt, daß der Körper eine Aminogruppe enthält, womit die obige Formelgleichung bestätigt wird, daß er also mit Tetramethyldiamino-phenazin nicht identisch ist.

Lausanne, 27. Januar 1917, Org. Labor. der Universität.

69. Richard Meyer und Hans Wesche: Pyrogene Acetylen-Kondensationen. IV.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. Januar 1917.)

Die Fortsetzung der Untersuchung¹⁾ wurde naturgemäß durch den Weltkrieg stark beeinträchtigt, aber sie konnte doch, wenn auch in langsamem Tempo, fortgeführt werden.

Nachdem wir früher durch Kondensation von Acetylen und Blausäure Pyridin erhalten hatten, schien es wünschenswert, zu untersuchen, ob nicht auch andere heterocyclische Verbindungen in ähnlicher Weise entstehen können. Unser Augenmerk war zunächst auf eine Synthese des Thiophens gerichtet, welches sich aus Acetylen und Schwefelwasserstoff in folgendem Sinne bilden konnte:



Da die Komponenten dieser Pyrosynthese im rohen Leuchtgas enthalten sind, so konnte das Thiophen des Steinkohlenteers diesem Vorgang seine Entstehung verdanken. Das würde aber nicht ausschließen, daß daneben in der Gasretorte auch eine Thiophen-Synthese nach W. Steinkopf und G. Kirchhoff²⁾ durch Einwirkung von Acetylen auf den Pyrit der Steinkohlen vor sich geht.

Nach Victor Meyer und T. Sandmeyer³⁾ sollte sich Thiophen durch Einwirkung von Acetylen oder Äthylen auf erhitzten Schwefel bilden, was jedoch nur aus dem Eintreten der Indophenin-Reaktion

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913]; 47, 2765 [1914].

²⁾ A. 403, 1 [1914].

³⁾ B. 16, 2176 [1883].

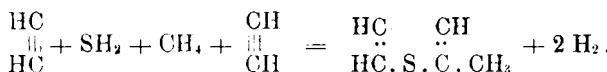
geschlossen war. Demgegenüber hat aber G. Capelle¹⁾ angegeben, daß dabei nicht Thiophen, sondern das zweikernige Thiophthen entsteht (vergl. unten).

Wir haben, unter Benutzung einer für diesen Zweck besonders aufgebauten Apparatur, ein Gemisch von mit Wasserstoff verdünntem Acetylen und Schwefelwasserstoff durch einen auf etwa 650° geheizten elektrischen Röhrenofen geleitet und erhielten dabei einen Teer, aus welchem in der Tat verhältnismäßig nicht unbeträchtliche Mengen von Thiophen isoliert werden konnten. Es wurde durch die Indophenin-Reaktion, durch die Quecksilberverbindung und als Tetrabrom-thiophen, C₄Br₄S, identifiziert.

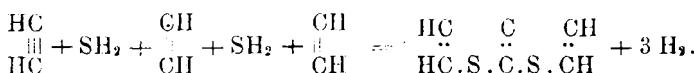
Weiter haben wir, um womöglich homologe Thiophene zu gewinnen, denselben Versuch durchgeführt mit dem Unterschied, daß zur Verdünnung des Acetylens an Stelle von Wasserstoff das an Methan reiche Leuchtgas verwendet wurde, wobei wir uns versicherten, daß in demselben nicht etwa nachweisbare Spuren von Thiophenkörpern bereits vorhanden waren.

In dem so erhaltenen Teer wurde in der Tat eine, freilich im Vergleich mit dem Tbiophen, nur kleine Menge von Thiotolen festgestellt; ob es sich dabei um α - oder β -Methylthiophen oder um ein Gemisch der beiden Isomeren handelte, ließ sich bei der geringen Menge und der Schwierigkeit dieser Unterscheidung nicht bestimmen. — Auch das Vorhandensein von Thioxen konnte nachgewiesen werden, aber nur durch die Indophenin- und die Laubenheimer-Reaktion.

Die Bildung der Thiophen-Homologen erfolgt offenbar durch Kondensation von Acetylen und Methan mit Schwefelwasserstoff:



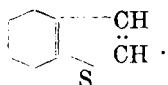
Aus den über 200° siedenden Fraktionen des Thiophen-Teers wurde dann noch das Thiophthen gewonnen, welches durch die folgende Synthese entstanden war:



Bei der Gelegenheit haben wir festgestellt, daß Tetrabrom-thiophthen in zwei physikalisch isomeren Formen auftreten kann.

¹⁾ Bl. [4] 3, 150, 154 [1908]; vergl. auch W. Oechsner de Conck, Bull. acad. Roy. Belg. 1908, 305.

Neben Thiophthen wurden mit Wahrscheinlichkeit kleine Mengen von Thionaphthen nachgewiesen:



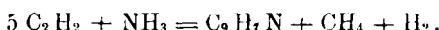
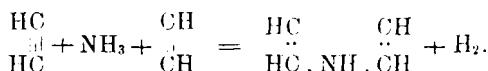
Thiophthen wurde zuerst von A. Biedermann und P. Jacobson¹⁾ durch Erhitzen von Citronensäure mit Phosphortrisulfid dargestellt. Neuerdings hat es G. Capelle²⁾ unter den Produkten nachgewiesen, die beim Einleiten von Acetylen in geschmolzenen Schwefel entstehen. Im Steinkohlenteer wurde es bisher noch nicht aufgefunden, es ist aber wohl auch in diesem enthalten, was eben im hiesigen Laboratorium untersucht wird.

Thionaphthen findet sich nach J. Boes³⁾ im Braunkohlenteer; dagegen konnten es A. Bezdrlik, P. Friedlaender und P. Koeniger⁴⁾ im Steinkohlenteer nicht nachweisen.

Für das Pyridin konnte, außer der Bildung aus Acetylen und Blausäure, die Kondensation von Acetylen und Ammoniak in Frage kommen:



Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt: wir erhielten bei 650° in der Tat Pyridin, aber nur in kleiner Menge. — Daneben wurde auch die Bildung von Pyrrol und Chinolin festgestellt:



Auch kleine Mengen von Anilin und Benzonitril waren entstanden, was nach der früher beobachteten Bildung dieser Körper aus Benzol und Ammoniak nur zu erwarten war. Dagegen konnten wir diesmal Carbazol und Diphenylamin nicht auffinden. Vielleicht war die Temperatur für deren Bildung nicht hoch genug.

Wir haben den Acetylen-Ammoniak-Teer auch auf die Anwesenheit von Indol und Acridin geprüft, konnten davon aber nichts bestimmt nachweisen, obwohl gewisse Anzeichen auf Indol hindeuteten; Näheres im speziellen Teil.

Bei der Kondensation von Acetylen, Blausäure und Methan in Form von Leuchtgas war früher ein Gemisch von Platin Salzen erhalten worden, dessen Platengehalt auf homologe Pyridine hinwies. Wir versuchten, dieses Gemisch durch fraktionierte Krystallisation in seine Komponenten zu zerlegen, was aber an der Zersetzung dieser Salze scheiterte. Darüber ist im speziellen Teil berichtet.

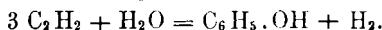
¹⁾ B. 19, 2444 [1886]. ²⁾ a. a. O.

³⁾ Apoth.-Ztg. 17, 565 [1902]; C. 1902, II, 804

⁴⁾ B. 41, 232 [1908].

Die mitgeteilten Versuche über die Bildung von Thiophenkörpern und Pyridinbasen waren schon vor längerer Zeit abgeschlossen und die Bildung des Thiophens vor $1\frac{1}{2}$ Jahren in der J. Elster und H. Geitel gewidmeten Festschrift¹⁾ kurz erwähnt. Erst viel später erhielten wir durch das Chemische Zentralblatt Kenntnis von einer Arbeit von A. Tschitschibabin²⁾, welcher aus Acetylen und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren Thiophen und mit Ammoniak Homologe des Pyridins — dieses selbst auffallenderweise nicht — erhalten hat. Diese Synthesen vollziehen sich aber bei etwa 300° , also bei beträchtlich niederen Temperaturen, als die von uns beobachteten, und stehen wohl den Vorgängen in der Gasretorte fern. — Die Bildung geringer Mengen von Pyrrol beim Durchleiten von Acetylen, »welches Spuren von Äthylen enthielt«, und Ammoniak durch eine glühende Röhre beobachtete schon vor 40 Jahren J. Dewar³⁾.

Weiter haben wir uns der Synthese des Phenols zugewendet. Nachdem die früheren Versuche, diesen Körper durch pyrogene Kondensation von Benzol und Wasserdampf zu gewinnen, ohne Erfolg geblieben waren, verwendeten wir nun das Benzol in nascierendem Zustand als Acetylen. So wurden auch kleine Mengen von Phenol gebildet im Sinne der Gleichung:



Wir hofften, die Ausbeute dadurch verbessern zu können, daß wir dem Gemisch von Acetylen und Wasserdampf Ammoniak oder Schwefelwasserstoff beimengten, in der Meinung, daß eine intermediäre Bildung von Anilin oder einer Schwefelverbindung, etwa Thiophenol, die Phenolbildung begünstigen würde. Aber diese Erwartung hat sich nicht erfüllt.

Auch aus Anilin und Wasserdampf erhielten wir schließlich Phenol:



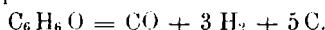
Doch waren auch hier die Ausbeuten gering. Unsere früheren Versuche in dieser Richtung waren negativ ausgefallen, ebenso wie auch M. Berthelot⁴⁾ auf dieselbe Weise kein Phenol erhalten konnte.

Die unbefriedigenden Ergebnisse dieser Versuche haben vielleicht ihren Grund darin, daß die pyrogenen Phenol-Synthesen sich nur innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen vollziehen. So erfolgt die Bildung von Phenol aus Anilin und Wasser nur zwischen 550° und 700° , und für die Kondensation von Acetylen und Wasserdampf war eine Temperatur von $500-600^\circ$ am günstigsten. Im letzteren Falle ist das Versagen der Phenolbildung bei höherer Temperatur wohl

¹⁾ Braunschweig, Juli 1915. ²⁾ C. 1916, I, 920; *K. 47*, 703 [1915].

³⁾ Proc. Roy. Soc. London **26**, 65; J. 1877, 445. ⁴⁾ J. 1870, 540.

teilweise dem Zerfall des Acetylens unter Abscheidung von Kohlenstoff zuzuschreiben, welcher feuchtes Acetylen in höherem Grade unterworfen ist als trocknes. Die Nichtbildung von Phenol aus Anilin und Wasser oberhalb 700° findet ihre Erklärung wohl darin, daß Phenol bei diesen Temperaturen nicht beständig ist. Wie schon vor längerer Zeit J. G. Kramers¹⁾ gefunden hat, wird Phenoldampf bei Gelbgut unter Bildung von Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen und Kohlenstoff²⁾ zersetzt. Und E. Müller³⁾ kommt auf Grund von Versuchen über pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot zu dem Schluß, daß Phenol zwischen 700° und 800° vollständig zerstetzt wird, der Hauptsache nach im Sinne der Gleichung:



Daneben traten kleine Mengen von Äthylen, Methan, Benzol, Teer etc. auf.

Wir haben Phenoldämpfe durch unsere Apparatur geleitet und gefunden, daß bei 930° fast völlige Zersetzung eintritt; immerhin hatte sich selbst bei dieser hohen Temperatur noch ein gewisser Teil der Zersetzung entzogen, der groß genug war, um ihn durch Fällung mit Bromwasser nachzuweisen.

Inzwischen sind auch die Kondensationsprodukte des reinen Acetylens weiter untersucht worden. Hr. Wilh. Meyer hat aus dem Acetylenteer eine Fraktion 160—175° isoliert, welche ein bei 224—225° schmelzendes Tribromid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$, gab, und die schon jetzt fast mit Sicherheit als ein Gemenge von Mesitylen und Pseudocumol bezeichnet werden kann. Die Untersuchung darüber ist noch nicht ganz abgeschlossen. Ferner bat er aus dem Acetylenteer das Hydrinden gewonnen. — Hr. Kurt Taeger, der die höheren Fraktionen verarbeitete, hatte eben aus diesen das Fluoranthen isoliert und bestimmt charakterisiert, als ihn die Einberufung zum Heeresdienste nötigte, die Arbeit zu unterbrechen. — Über diese Ergebnisse soll später berichtet werden.

Die Zahl der im Acetylenteer bestimmten nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe beträgt nun 21; mit Mesitylen und Pseudocumol 23. Im ganzen sind sicher 31, mit großer Wahrscheinlichkeit 34 Bestandteile des Steinkohlenteers als Ergebnis der Acetylen-Synthese festgestellt. Unter ihnen macht nur das Phenol noch immer Schwierigkeiten, weil dieses wichtige Produkt der Steinkohlen-Destillation stets nur in kleiner Menge erhalten wurde. Ob es in der Gasretorte hauptsächlich durch synthetischen Aufbau oder durch Abbau-Reaktionen gebildet wird, muß deshalb vorläufig dahingestellt bleiben.

¹⁾ A. 189, 129 [1877].

²⁾ J. pr. [2] 58, 1 [1898].

Spezieller Teil.

Apparatur¹⁾. Zur Aufnahme des aus gleichen Raumteilen Acetylen und Wasserstoff bestehenden Gasgemisches dienten zwei gewöhnliche Säureballons von etwa 60 l Inhalt, welche von 5 zu 5 l mit einer Marke versehen waren. Oberhalb derselben waren zwei gleiche Ballons aufgestellt, welche als Druckflaschen dienten und in geeigneter Weise mit den Gasbehältern durch Röhren und Hähne in Verbindung standen. Beim Beginn der Arbeit waren die beiden unteren Ballons mit Wasser, die oberen mit Luft gefüllt. Wenn nun durch eine Wasserstrahlpumpe das Wasser aus einem der unteren Ballons in die zugehörige Druckflasche gesaugt wurde, so trat das Mischgas, nachdem es die Reinigungsapparate durchströmt hatte, in den Gasbehälter. Durch geeignete Stellung der Hähne wurde es dann in die Arbeitsleitung gedrückt. Diese führte noch einmal durch drei Waschflaschen, von denen die beiden ersten mit salzsaurer Kupferchlorürlösung, die dritte mit Natronlauge gefüllt war. — Die 4 Glasballons funktionierten so, daß abwechselnd der eine Gasbehälter mit Gas, der andere mit Wasser gefüllt war und umgekehrt. Während das Gas aus dem ersten verarbeitet wurde, füllte sich der zweite mit dem Mischgas, so daß immer ein Vorrat an diesem zur Verfügung stand.

Bei den Kondensationen von Acetylen mit Wasserdampf wurde das gereinigte Mischgas durch einen mit Wasser beschickten Kolben geleitet, der auf einer elektrisch geheizten Platte stand, so daß die Temperatur des Wassers nach Bedarf geregelt werden konnte. Das angelockte Gasgemisch durchströmte dann einen senkrecht stehenden, mit thermoelektrischem Pyrometer versehenen Ubbelohde-Ofen, an den sich die zur Aufnahme des gebildeten Teers dienenden Vorlagen anschlossen. Es waren zwei Glaskolben, deren zweiter durch fließendes Wasser gekühlt und außerdem noch mit einem Rückflußkühler versehen war.

Für die Kondensationen von Acetylen mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak wurde das Wassergefäß durch andere, dem jedesmaligen Zwecke angepaßte Vorrichtungen ersetzt.

Die Ausbeuten an Teer sind bei den einzelnen Versuchen angegeben. Sie wären durch Anschließung weiterer Öfen zu steigern gewesen, da immer noch viele Teernebel in die Außenluft entwichen.

Acetylen und Schwefelwasserstoff.

An die Stelle des bei den Phenol-Synthesen benutzten, mit Wasser gefüllten Kolbens trat ein etwa $\frac{1}{2}$ m hoher Chlorcalcium-Turm, vor dem mittels eines T-Stückes der Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Zu seiner Entwicklung dienten 2 parallel geschaltete Kippsche Apparate, an die sich noch eine Waschflasche anschloß, welche zugleich zur Beobachtung der Strömungsgeschwindigkeit diente. Es wurden 50 l Mischgas in der Stunde verarbeitet und die Zufuhr des Schwefel-

¹⁾ Näher beschrieben und abgebildet in H. Wesches Dissertation Braunschweig 1916.

wasserstoffs so geregelt, daß er mit einer dem Mischgas ungefähr gleichen Geschwindigkeit einströmte.

Bei etwa 430° zeigten sich in den Glasvorlagen die ersten weißen Nebel, die mit steigender Temperatur zunahmen und dunkler wurden. Bei dem Kondensations-Optimum von 640—660° waren sie braungelb und füllten die Vorlagen vollständig aus. Kohlenstoff-Abscheidung erfolgte bei etwa 680°.

750 l Acetylen lieferten 85 g Teer oder rund 10% seines Gewichtes (1 l Acetylen wiegt bei Zimmertemperatur etwa 1.1 g). Der Teer war braunschwarz, leichtflüssig und von sehr unangenehmem Geruch. Er wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei im Kolben eine schwarze, zähe Masse zurückblieb. Das ölige, von dem übergegangenen Wasser geschiedene und mit Kali getrocknete Destillat gab bei der Fraktionierung:

70—90° . . .	6 ccm	150—200° . . .	1 ccm
90—150° . . .	10 *	200—250° . . .	15 *

Die erste Fraktion 70—90° gab mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung¹⁾ die Indophenin-Reaktion, allerdings nicht in reiner Färbung. Wir isolierten deshalb das Thiophen über die Quecksilberverbindung nach O. Dimroth^{2).}

Beim Zufügen unserer Fraktion zu einer aus 4 g Quecksilberoxyd, 4 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser hergestellten Lösung von Quecksilberacetat schied sich sofort das Thiophen-Quecksilberacetat³⁾ als weißer krystallinischer Niederschlag ab, der sich durch einstündiges gelindes Sieden am Rückflußkühler unter häufigem Schütteln noch vermehrte. Er wurde abgesaugt und durch Waschen mit Wasser von anhängendem Quecksilberacetat befreit. Trocken wog er 35 g. Mit Isatin und Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Eisenchlorid, gab er in der Kälte, bei leichtem Erwärmen ohne Eisenchlorid, sofort eine schöne und kräftige Indophenin-Reaktion. -- Die Quecksilberverbindung wurde mit mäßig starker Salzsäure destilliert und die übergegangene ölige Flüssigkeit nach der Trennung von dem wäßrigen Destillat mit Chlorcalcium

¹⁾ Ich führe die Reaktion seit längerer Zeit stets in dieser von F. W. Bauer (B. 37, 1244 [1904]) angegebenen Form aus, bei welcher sie viel schneller und schöner auftritt, als ohne den Eisenchlorid-Zusatz. (Vergl. L. Storch, B. 37, 1961 [1904]; C. Liebermann und B. Pleus, ebenda, 2464.) Es handelt sich dabei aber offenbar nicht, wie Bauer meint, um eine Oxydation, sondern um eine katalytische Wirkung. R. M.

²⁾ B. 32, 759 [1899]; 35, 2035 [1902].

³⁾ Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist zweifelhaft; vergl. Dimroth, a. a. O.; C. Schwalbe, B. 38, 2208 [1905]; V. Paolini, G. 37, I, 58 [1907].

getrocknet. Sie wog 2 g; nach der Dimrothschen Formel, $C_4H_2S(Hg.O.CO.CH_3).HgOH$, sollten 35 g Quecksilbersalz 5.27 g Thiophen liefern.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Öl vorsichtig mit überschüssigem Brom versetzt, wobei heftige Reaktion eintrat. Nach einem Stehen wurde das überschüssige Brom abgedampft, der kristallinische Rückstand auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Er wurde so in schwach rötlich gefärbten Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt des Tetrabrom-thiophens, 115°, zeigten.

0.1504 g Sbst.: 0.2824 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

C_4Br_2S . Ber. Br 79.97. Gef. Br 79.90.

Aus der Fraktion 200—250° erhielten wir eine Quecksilberverbindung und aus dieser durch Zerlegen mit Salzsäure ein Öl, welches ein bei 138—139° schmelzendes Pikrat lieferte. Es war schwefelhaltig und gab durch Zersetzen mit Ammoniak und Wasserdampf-Destillation die zugrunde liegende Verbindung wiederum als farbloses Öl. Dieses gab die Indophenin-Reaktion in ausgezeichneter Weise, reichte aber zu weiterer Untersuchung nicht aus. Alle Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß ein Gemisch von Thionaphthen und Thiophthen vorlag, deren Siedepunkte bei 221—222° und 226—228° liegen, und deren Pikrate bei 149° und 134° schmelzen (vergl. auch weiter unten).

Acetylen, Methan und Schwefelwasserstoff.

Die Versuche wurden ebenso angestellt wie die vorigen, nur daß zur Verdünnung des Acetylens statt des Wasserstoffs das an Methan reiche Leuchtgas benutzt wurde. Um sicher zu sein, daß mit diesem nicht etwa geringe Mengen von Thiophenverbindungen dampfförmig eingeführt werden, schalteten wir in die Zuleitung des Leuchtgases eine Waschflasche ein, welche eine Lösung von 0.2 g Isatin in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 Tropfen Eisenchloridlösung enthielt. Die anfangs rotbraune Lösung hatte sich nach Beendigung des Versuches nur ein wenig getrübt, von einer Blaufärbung war nichts zu bemerken.

Es wurden 50 Ballons Mischgas verarbeitet, welche 1250 l Acetylen enthielten. Sie gaben 355 g Teer, d. i. rund 26% ihres Gewichtes. Die verhältnismäßig hohe Ausbeute gegenüber den 10% des vorigen Versuches ist vielleicht der geringeren Durchflußgeschwindigkeit von 50 l Mischgas in 1½—2 Stunden zuzuschreiben. — Das Kondensations-Optimum lag bei 650—670°.

Der erhaltene, unangenehm riechende Teer war dunkel rotbraun leichtflüssig und enthielt wenig freien Kohlenstoff. Er wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein schwach gelb gefärbtes Öl überging, das sich beim Stehen rötlich färbte und schwach fluorescierte. Nach

dem Trocknen mit Ätzkali wog es 211 g oder 59.4% des ganzen Teers. Es wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei wir zuerst innere Heizung durch eine elektrisch betriebene Spirale anwandten; oberhalb 200° mußten wir aber wieder zur Gasheizung übergehen, weil der Heizdraht schon aus der Flüssigkeit hervorragte, was die Gefahr der Überhitzung zur Folge batte. Wir erhielten die folgenden Fraktionen:

Sdp.	Farbe	Gewicht	Sdp.	Farbe	Gewicht
1. 60—85°	farblos	31.0 g	6. 148—215°	gelb	5.0 g
2. 85—105°	schwach gelb	100.0 g	7. 215—224°	»	12.0 g
3. 105—115°	»	8.0 g	8. 224—232°	rötlichgelb	30.0 g
4. 115—130°	gelb	1.5 g	9. 232—245°	rotgelb	10.0 g
5. 130—148°	»	2.0 g	10. Rückstand	fast schwarz	11.5 g
					211.0 g

Zuerst wurde die 3. Fraktion vom Sdp. 105—115° verarbeitet, welche Thiotolen enthalten konnte. Die Indophenin-Reaktion trat nicht einwandfrei ein: die Flüssigkeit färbte sich zunächst grün, dann aber rotbraun, schließlich ganz dunkel. Reiner erfolgte die Laubenheimersche Reaktion, aber nur schwach. Wir haben deshalb wieder mit Quecksilberacetat gefällt und erhielten eine kleine Menge eines Niederschlags, der nach dem Absaugen eine schöne Indophenin-Reaktion gab. Mit Salzsäure destilliert, gab er wenig Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers blieb das Öl dunkelrot zurück und gab die Indophenin- und Laubenheimer-Reaktion sehr intensiv. Es wurde zuerst mit Bromwasser, dann aber wieder mit reinem Brom behandelt, wobei die ganze Masse krystallinisch erstarnte unter gleichzeitiger Abscheidung harziger Produkte. Nach längerem Stehen mit überschüssigem Brom und Abdunsten des letzteren wurde auf Ton abgesaugt und aus Alkohol, der das Harz zurückließ, unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert. Aufaugen waren die sich abscheidenden Krystalle mit ölichen Beimeugungen durchsetzt; schließlich wurden schwach gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 113—114° erhalten. Sie waren schwefel- und bromhaltig. — Aus den Mutterlaugen wurden kleine Mengen ölicher Produkte erhalten. Eins davon ließ beim Abpressen auf Ton eine feste, schwefelhaltige Substanz zurück, welche schon bei 50° zu sintern begann und bei etwa 80° geschmolzen war; vielleicht Tribrom- α -methylthiophen, welches bei 86° schmilzt¹⁾. Die Menge des bei 113—114° schmelzenden Kör-

¹⁾ Tribrom- β -methylthiophen schmilzt bei 34°; die beiden Isomeren geben eine bei 74° schmelzende Verbindung, die sich durch Krystallisieren nicht zerlegen läßt (L. Gattermann, A. Kaiser und V. Meyer, B. 18, 3009 [1885]).

pers reichte gerade zu einer Brom- und Schwefelbestimmung nach Carius.

0.1246 g Sbst.: 0.2292 g AgBr, 0.0672 g BaSO₄.

C₅H₂Br₄S. Ber. Br 77.3, S 7.75.

Gef. » 78.3, » 7.4.

Die Analyse stimmt annähernd auf ein Tetrabrom-thiotolen, C₄Br₃S(CH₂Br).

Ein solches war bisher noch nicht bekannt; es ist aber wohl nicht zweifelhaft, daß es in dem analysierten Körper vorlag. Danach kann die Anwesenheit von Thiotolen, α - oder β -, als erwiesen gelten.

In der 5. Fraktion 130—148° vermuteten wir die Anwesenheit von Thioxenen. Sie gab die Indophenin-Reaktion anfangs grün, dann blauviolett; die Laubenheimer'sche Reaktion blauviolett. Wir erhielten wieder eine Quecksilberverbindung, aber noch weniger als aus Fraktion 3. Sie wurde zerlegt und daraus ein Öl erhalten, welches aber nur zur Anstellung der beiden Farbenreaktionen ausreichte. Beide fielen rotviolett aus, was mit den Angaben über Thioxen übereinstimmt¹⁾. Wir dürfen daher wohl auf das Vorhandensein eines solchen in unserem Teer schließen.

Auch die 7. Fraktion 215—224° zeigte die Indophenin- und Laubenheimer-Reaktion. Sie wurde in die Quecksilberverbindung übergeführt und diese zunächst mit Wasserdampf behandelt. Dabei gingen beträchtliche Mengen von Naphthalin über, welches sich im Kühler krystallinisch ausschied, aber durch später übergehendes Öl wieder gelöst wurde. Die im Kolben zurückgebliebene Quecksilberverbindung wurde dann mit Salzsäure destilliert, das übergehende grünliche Öl mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers hinterblieben 3.8 g eines braunen, schwach nach Naphthalin riechenden Öles.¹⁾ Die damit angestellte Indophenin-Reaktion ohne Eisenchlorid war anfangs rotbraun, mit schwach grüner Fluorescenz, beim Stehen ging die Farbe in Rotviolett, schließlich in Blau über. — Beim Erwärmen oder Zusatz von Eisenchloridlösung trat die blaue Farbe sogleich auf.

Das Öl wurde nun mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt, wodurch alles zu einer aus feinen Nadelchen bestehenden eigelben Masse erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Pikrat konstant bei 140—141°. Wir glaubten anfangs Thionaphthen-Pikrat in Händen zu haben, konnten aber den für dieses angegebenen Schnip. 149° nicht erreichen. Die weitere Verarbeitung siehe bei der folgenden Fraktion.

¹⁾ J. Messinger. B. 18, 566 [1885]; C. Paal, ebenda, 2252.

Die 8. Fraktion 224—232° gab die Thiophen-Reaktionen in derselben Weise wie die vorige. Sie wurde deshalb auch ebenso verarbeitet wie diese. Die Zerlegung der Quecksilberverbindung mit Salzsäure ergab 13 g eines braunen, nicht unangenehm riechenden Öles, welches die Indophenin-Reaktion in ausgezeichneter Weise zeigte. Es wurde in das Pikrat übergeführt, dieses schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, ebenso wie das aus der 7. Fraktion, bei 140—141°. Auch der Schmelzpunkt der Mischung beider Pikrate lag bei 140—141°.

Hier nach hatte es den Anschein, als lägen zwei identische Pikrate ein und derselben Verbindung vor. Der Schmelzpunkt lag genau in der Mitte zwischen dem des Thiophthen-Pikrates 134° und dem des Thionaphthen-Pikrates 149°. Da Thionaphthen bei 221—222° siedet, Thiophthen bei 226—228°, so ließ sich die Vermutung kaum von der Hand weisen, daß in den beiden, zwischen 215—224° und 224—232° siedenden Fraktionen diese beiden Körper enthalten waren, und daß unser Pikrat ein durch Krystallisation nicht trennbares, vermutlich isomorphes Gemisch der beiden Pikrate darstellte. — Ähnliche Beobachtungen sind auch sonst in der Thiophenreihe gemacht worden, z. B. am Tribromthiotolen (s. o.).

Die Schwefelbestimmung des Pikrates hat diese Annahme nahezu zur Gewißheit erhoben, während die Molekulargewichts-Bestimmung weniger unzweideutig ausfiel und eher für Thionaphthen sprechen würde.

0.6427 g Pikrat aus der Fraktion 8: 0.6112 g BaSO₄.

C₈H₆S, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. S 8.8.

C₆H₄S₂, C₆H₂(NO₂)₃.OH. » » 17.37.

Mittel aus beiden: » » 13.10, Gef. 13.06.

Molekulargewichts-Bestimmung. 0.9361 g Pikrat aus Fraktion 7: 0.6339 g Ammoniumpikrat.

1.2285 g Pikrat aus Fraktion 8: 0.8339 g Ammoniumpikrat.

1.1060 » » » S: 0.7531 » »

C₈H₆S, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. C₆H₂(NO₂)₃.OH: 63.1.

C₆H₄S₂, C₆H₂(NO₂)₃.OH. » » 62.0.

Gef. » » 63.0, 63.2, 63.4.

C₈H₆S. Ber. M 134.1. } Gef. M 134, 133.5, 132.

C₆H₄S₂. » » 140.2. }

Der Rest der Pikrate wurde mit Ammoniak zerlegt und mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und in dieser Lösung bromiert. Die allmählich zugesetzte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wurde anfangs, unter Entweichen von Bromwasserstoff, schnell entfärbt. Die Operation

wurde während 4 Tagen in der Kälte fortgesetzt, wobei sich lange Krystallnadeln abschieden. Darauf wurde der Schwefelkohlenstoff mit dem überschüssigen Brom abgedunstet, der Rückstand auf Ton abgesaugt und aus siedendem Benzol, worin er leicht löslich war, mehrmals umkristallisiert. So wurden feine, zentimeterlange, farblose, glänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 229—230° erhalten. Bei Zimmertemperatur löste sich 1 Tl. derselben in etwa 260 Tln. Benzol.

0.1713 g Sbst.: 0.1012 g CO₂ (durch Oxydation mit Chromsäure nach Messinger).

0.2033 g Sbst.: 0.2051 g BaSO₄ (nach Carius).

0.1202 g Sbst.: 0.1984 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

C₆Br₄S₂. Ber. C 15.8, S 14.1, Br 70.1.

Gef. » 16.1, » 13.9, » 70.2.

Tetrabrom-thiophthen wurde von A. Biedermann und P. Jacobson¹⁾ durch Digerieren von Thiophthen mit Bromwasser erhalten. Ihre Angaben stimmen mit unseren Beobachtungen überein — lange Nadeln aus Benzol —, nur fanden sie den Schmelzpunkt viel niedriger, nämlich bei 172°. Dagegen soll nach Capelle²⁾ bei der Bromierung von Thiophthen neben dem bei 172° schmelzenden Tetrabromderivat noch ein anderes Bromid vom Schmp. 223° entstehen, welches er für ein Polymeres des Tetrabrom-thiophthens hält. Da unser Produkt nach dem Schmelzpunkt mit diesem identisch zu sein schien, so haben wir in Rücksicht auf die Vermutung Capelles eine Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt. Der Körper ist in kaltem Benzol, Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, leichter bei Siedehitze; schwer löslich in kaltem Aceton, leichter in kaltem Äther und Chloroform. Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde deshalb nach der von R. Meyer und K. Desamari³⁾ modifizierten Landsbergerschen Methode in siedendem Benzol ausgeführt unter Beobachtung des Barometerstandes. Dieser hatte sich aber während des Versuches nicht geändert, so daß eine Korrektion nicht anzubringen war.

0.1857 g Sbst.: 23.26 g Benzol, Δ = 0.045°.

C₆Br₄S₂. Ber. M 455.9. Gef. M 473.7.

Der Körper ist also nicht polymer mit dem bei 172° schmelzenden Tetrabrom-thiophthen, sondern beide haben bei gleicher Zusammensetzung auch dasselbe Molekulargewicht. Da Strukturisomerie oder stereochemische Ursachen ausgeschlossen sind, so liegt hier ein Fall von physikalischer Isomerie vor, ähnlich wie bei den Thiophencarbonsäuren, welche nur in zwei chemisch verschiedenen Formen

¹⁾ a. a. O. S. 2447.

²⁾ a. a. O.

³⁾ B. 42, 2809 [1909].

existieren, deren eine aber zwei physikalisch verschiedene Modifikationen bildet¹⁾.

Die Entstehung von Thiophthenen durch Kondensation von Acetylen mit Schwefelwasserstoff ist damit bewiesen.

Aus den Mutterlaugen des Tetra-brom-thiophthens schied sich ein sehr unreines, graues Produkt ab, das aus Alkohol, in dem es viel schwerer löslich war als in Benzol, umkrystallisiert wurde. Es wurden schließlich drei brom- und schwefelhaltige, in feinen Nadelchen krystallisierende Fraktionen erhalten, welche bei 170—171°, 114—120° und 45—49° schmolzen, aber alle drei zu einer Analyse nicht ausreichten. Die erste stellt wahrscheinlich²⁾ die bei 172° schmelzende Modifikation des Tetra-brom-thiophthens dar (s. o.). Die zweite könnte das von Capelle dargestellte Di-brom-thiophthen³⁾ sein, dessen Schmelzpunkt zu 122.5° angegeben wird, oder auch ein Tri-brom-thionaphthen⁴⁾, welches rein bei 123° schmilzt⁵⁾. Der Schmelzpunkt der dritten Fraktion deutet vielleicht auf das bei 55.3° schmelzende Dibrom-thionaphthen⁶⁾.

Acetylen und Ammoniak.

In der bei den vorstehenden Versuchen benutzten Apparatur wurden die Schwefelwasserstoff-Apparate durch eine Bombe mit flüssigem Ammoniak ersetzt, an welche sich eine Waschflasche mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak anschloß. Der Trockenturm wurde statt mit Chlortalcum mit Ätzkalk gefüllt. Von dem aus gleichen Raumteilen Acetylen und Wasserstoff bestehenden Gasgemisch wurden 50 l in 1½—2 Stunden durch den Apparat geleitet. Am günstigsten für die Teerbildung erwies sich wieder eine Temperatur von 650°. 1250 l Acetylen lieferten 380 g Teer entsprechend einer Ausbeute von 28 %.

Bei der Destillation des rotbraunen bis schwarzen, natürlich stark nach Ammoniak riechenden Teers wurden folgende Fraktionen erhalten:

Sdp.	Eigenschaft	Gewicht
1. 50—100°	flüssig, gelb	16 g
2. 100—150°	" "	72 "
3. 150—200°	" "	30 "
4. 200—250°	nach dem Erkalten fest	58 "
5. 250—300°	flüssig, mit Krystallen	44 "
6. 300—360°	halbfest, rotbraun	50 "
7. > 360°	fest, dunkel	95 "
8. Rückstand	schwarz	15 "
		380 g

¹⁾ L. Gattermann, A. Kaiser und V. Meyer, a. a. O. S. 3008.

²⁾ a. a. O.

³⁾ G. Komppa, Acta soc. scient. fenn. **23**, I: C. 1897, I, 270.

⁴⁾ Derselbe, ebenda.

Beim Übergang der Fraktionen 3, 5 und 6 schied sich im Kühlrohr viel Naphthalin ab.

Die beiden ersten Fraktionen 50—100° und 100—150° wurden gemeinsam mehrfach mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die stark nach Blausäure riechenden Auszüge auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sich rotbraune Massen abschieden, vermutlich Pyrrolrot. Der kristallinische Rückstand wurde mit warmem Wasser aufgenommen und von Ungelöstem abgesogen. Darauf das Filtrat mit Ätznatron alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei neben Ammoniak deutlich Pyridingeruch auftrat. Die Basen wurden in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung der Chlorhydrate wieder zur Trockne verdampft. Dem geringen hygrokopischen Rückstand sollte durch Alkohol das Pyridin-Chlorhydrat entzogen werden, unter Zurücklassung des Salmiaks, was aber nur unvollkommen gelang. Deshalb wurden die Salze nochmals mit Ätznatron zersetzt, die Basen mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen.

Die saure Lösung wurde nach A. Ladenburg¹⁾ mit Quecksilberchlorid versetzt und schied nach dem Eindampfen beim Erkalten lange Nadeln des Doppelsalzes $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ ab, welches übereinstimmend mit der Angabe Ladenburgs bei 175—176° schmolz. Es wurde wieder mit Ätznatron zersetzt, wobei jetzt nur der Geruch nach Pyridin auftrat, mit Wasserdampf unter Vorlage von Salzsäure destilliert, die saure Flüssigkeit zur Trockne gebracht und der Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel eine kleine Menge rotgelber, prismatischer Nadeln aus: das Chloroplatinat des Pyridins.

0.1088 g Sbst.: 0.0376 g Pt.

$(C_5H_5NH)_2PtCl_6$. Ber. Pt 34.35. Gef. Pt 34.56.

Die durch Behandlung mit Salzsäure von den ausgesprochen basischen Bestandteilen befreite Fraktion wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ein zwischen 100—135° übergehender Anteil, dessen Dampf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rot färbte, wurde behufs des weiteren Nachweises von Pyrrol gesondert aufgefangen. Da eine Probe beim Erwärmen eine rotbraune Masse abschied, in der Pyrrolrot zu vermuten war, so wurde die Isolierung des Pyrrols über die Kaliumverbindung nach G. Ciamician und M. Dennstedt²⁾ versucht. So wurde eine kleine Menge Öl erhalten, welches den Sdp. 131° des Pyrrols zeigte. Durch Schütteln einiger Tropfen mit einer wäßrigen Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure trat die für Pyrrol charakteristische Blaufärbung ein³⁾. Ferner gab ein Tropfen

¹⁾ A. 247, 4 [1888].

²⁾ B. 19, 173 [1886].

³⁾ V. Meyer, B. 16, 2974 [1883].

des Öls mit Salpetersäure die schon von Runge¹⁾ beobachtete tiefrote Färbung. Den Rest versuchten wir in das Tetrabromderivat überzuführen, was aber infolge von Verharzung nicht gelang. Immerhin darf der Nachweis des Pyrrols wohl als geführt gelten. Es hatten sich jedenfalls nur kleine Mengen gebildet, und diese waren bei der Behandlung mit Salzsäure, bei der wir noch nicht an Pyrrol dachten, wahrscheinlich zum größten Teil in Pyrrolrot verwandelt worden.

Die dritte Fraktion 150—200° wurde durch nochmalige Destillation in einen zwischen 150—195° und einen bei 195—200° siedenden Anteil zerlegt. Aus dem ersten konnte eine kleine Menge Anilin isoliert werden, dessen Chloroplatinat analysiert wurde.

0.0706 g Sbst.: 0.0231 g Pt.

$(C_6H_5\cdot NH_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.72. Gef. Pt 32.72.

Neben Anilin enthielt die Fraktion eine kleine Menge Benzonitril, welches durch Verseifen in Benzoësäure übergeführt wurde. Ihre Menge war aber sehr gering.

Der zwischen 195—200° siedende Anteil der dritten Fraktion enthielt viel Naphthalin.

Die vierte Fraktion 200—250° wurde in Äther gelöst, die ätherische, blaugrün fluoreszierende Lösung mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, die schwefelsauren Auszüge mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, nach Chinolin riechende Öl wurde mit Schwefelsäure in Lösung gebracht, etwa vorhandene primäre Basen durch Diazotieren und Erwärmen der Lösung unschädlich gemacht, darauf wieder mit Alkali übersättigt und von neuem mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene gelbe Öl wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Ätzkali der Äther abdestilliert.

Der geringe ölige Rückstand in Alkohol gelöst, gab auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung gelbe Nadelchen, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 184—186° schmolzen. Chinolin-Pikrat schmilzt nach G. Goldschmidt und Schmidt²⁾ bei 203°. Das Pikrat wurde mit Kalilauge zerlegt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das milchige Destillat mit Salzsäure gelöst und stark eingeengt, schied gelbe Nadeln ab, welche in starker Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt wurden. Dadurch schied sich das Chloroplatinat des Chinolins in hellgelben Nadelchen ab.

0.1006 g Sbst.: 0.0298 g Pt.

$(C_9H_7NH)_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.21. Gef. Pt 29.62.

¹⁾ Pogg. Ann. 1, 68 [1834].

²⁾ M. 2, 18 [1881].

Die fünfte Fraktion 250—300° wurde, ebenso wie die vierte in Äther gelöst, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure die basischen Bestandteile entfernt und dann die ätherischen Lösungen beider Fraktionen vereinigt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand destilliert. Da R. Weißgerber¹⁾ aus einer Fraktion 240—260° des Steinkohlenteers das Indol abgeschieden hat, so wurde auch von uns eine entsprechende Fraktion gesondert aufgefangen und auf Indol geprüft. Entsprechend den Angaben Weißgerbers trennten wir es mittels Ätzkalis von seinen Begleitern und erhielten schließlich geringe Mengen eines Öls, dessen Dämpfe den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färbten. Der Versuch, das Indol als Pikrat zu fixieren, lieferte kleine, rote Nadelchen, die bei der Zersetzung mit Ammoniak und darauffolgender Wasserdampf-Destillation im Kühler farblose Blättchen erscheinen ließen. Diese schmolzen bei 106—108°, waren also nicht das bei 52° schmelzende Indol, sondern vermutlich Fluoren, welches wir schon vor mehreren Jahren aus dem Acetylenteer abgeschieden haben. Es schmilzt bei 113°, siedet bei 295°, bildet Alkaliverbindungen²⁾ und ein rotbraunes Pikrat. Die Anwesenheit von Indol in der untersuchten Fraktion ist aber wohl, wenn auch nicht sicher erwiesen, so doch recht wahrscheinlich gemacht.

In der sechsten Fraktion 300—360° wurde auf Acridin, Diphenylamin und Carbazol gefahndet, ohne aber deren Anwesenheit nachweisen zu können³⁾. Es wurde nur die Gegenwart von Fluoren und Anthracen festgestellt.

Versuche zur Trennung der Pyridinbasen durch fraktionierte Krystallisation ihrer Chloroplatinate.

Um das Verhalten der Platinsalze beim Umkrystallisieren kennen zu lernen, wurden Versuche angestellt einerseits mit den reinen Verbindungen der einzelnen Basen — Pyridin, α -Picolin, techn. Lutidin —, andererseits mit Mischungen derselben. Es wurde versucht, sie aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umzukrystallisieren, dabei stellten sich die Zersetzung ein, die schon vor langer Zeit Anderson⁴⁾ am Pyridin-Chloroplatinat beim Kochen mit Wasser beobachtet hat. Das in heißem Wasser ziemlich lösliche, normale, rotgelbe Salz, $(C_5H_5NH)_2PtCl_6$, geht dabei zuerst in das »Platinisalz«, $(C_5H_5NH)_2PtCl_6 \cdot (C_5H_5N)_2PtCl_4$, und schließlich in das gelbe, in Wasser und Säuren unlösliche »Platinosalz«, $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, über. Während die reinen Salze bei bestimmten Temperaturen unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ B. 43, 3520 [1910].

²⁾ R. Weißgerber, B. 34, 1659 [1901]; 41, 2913 [1908].

³⁾ Näheres in Wesches Dissertation. ⁴⁾ A. 96, 200 [1855].

konnten aus den Mischungen immer nur innerhalb weiter Grenzen schmelzende Fraktionen erhalten werden, weshalb die Versuche schließlich aufgegeben wurden. Auch durch freiwillige Verdunstung der Lösung konnten wir aus der Mischung der drei homologen Platinsalze keine reinen Verbindungen erhalten, wie die Schmelzpunkte und der Platingehalt der einzelnen Fraktionen erkennen ließen¹⁾.

Acetylen und Wasserdampf.

Die benutzte Apparatur wurde bereits oben beschrieben. Da die Anwendung des Wasserdampfes ein häufiges Springen der Porzellanrohre zur Folge hatte, so ersetzten wir diese durch ein Eisenrohr, das sich aber nicht gut bewährte. Wir mußten daher schließlich doch wieder zum Porzellanrohr greifen.

Bei dem ersten Versuch mit dem Eisenrohr wurden 50 l Mischgas in 2 Stunden durch den Apparat geleitet, während die Temperatur des Wassers auf 95° gehalten wurde.

Die Teerbildung begann hier schon bei 200°, während sie mit trocknem Mischgas erst bei etwa 420° einzutreten pflegt. Hier wirkte offenbar der Wasserdampf, vielleicht auch das Eisen katalytisch ein. Schon bei 300° begann aber auch Abscheidung von Kohlenstoff, und oberhalb 600° wurde sie recht erheblich. Wir haben daher die Temperatur von 600° nicht überschritten und bei derselben 400 l Mischgas verarbeitet. Das wäßrige Kondensat reagierte sauer; es wurde von teerigen Produkten getrennt, sodaalkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische, mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen geringen ölichen, nach Phenol riechenden Rückstand. Er wurde in Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Bromwasser versetzt. Es fielen feine gelbliche Nadelchen, die bei 97—100° schmolzen. Der Schmelzpunkt des Tribrom-phenols wird etwas verschieden angegeben; die Angaben schwanken von 92—96°²⁾. Wir hatten also wohl ziemlich reines Tribromphenol in Händen; vielleicht war ihm eine kleine Menge des bei 120° schmelzenden »Tribromphenolbroms« beigemischt. Das Produkt wurde mit Natriumamalgam entbromt und gab darauf beim Ansäuern starken Phenolgeruch. Durch Ausäthern und Verdunsten des Äthers wurde ein geringer Rückstand erhalten, dessen wäßrige Lösung in ausgezeichneter Weise die Jaqueminsche Phenol-Reaktion gab: Blaufärbung mit Chlorkalk und Anilinwasser³⁾.

¹⁾ Näheres über diese Versuche in Wesches Dissertation.

²⁾ Beilstein, Organ. Chemie II, 674; Ergänz.-Bd. II, 373.

³⁾ B. 6, 970 [1873]; Vortmann, Chem. Analyse organ. Verbindungen S. 134.

Man verdünnt zweckmäßig die wäßrige Anilinlösung soweit, daß die Chlorkalkprobe nur schwach ist, fügt dann die zu prüfende Flüssigkeit und einige Tropfen Chlorkalklösung hinzu. Es erscheint zuerst die violette Farbe, welche bei Anwesenheit von Phenol allmählich in ein reines und sattes Blau übergeht.

Versuche unter etwas abgeänderten Bedingungen führten zu negativen Ergebnissen. Als das Eisenrohr wieder durch ein Porzellanrohr ersetzt wurde, begann die Teerbildung erst bei 300°; Abscheidungen von Kohlenstoff traten auch hier ein, aber in verminderter Grade. Das öftere Springen des Rohres war sehr störend. Trotzdem wurden 4 Versuchsreihen bei 400—500°, bei 500—600°, bei 600—700° und bei 700—800° durchgeführt, welche aber nur sehr geringe Fällungen von Tribromphenol lieferten. Verhältnismäßig noch am günstigsten waren die Ausbeuten bei 500—600°.

Acetylen, Wasserdampf und Ammoniak.

Der Apparat der letzten Versuche wurde nur dahin abgeändert, daß zwischen das Wassergefäß und den Ofen ein T-Rohr eingeschaltet wurde, in das der einer Bombe entnommene und zur Beobachtung seiner Geschwindigkeit durch eine mit konzentrierter Ammoniaklösung gefüllte Waschflasche geleitete Ammoniakstrom eintrat. Da etwas Wasser sich schon vor Eintritt in den Ofen kondensierte, so konnte dieses jetzt nach unten abfließen, während es bei den früheren Versuchen in den Ofen gerissen wurde. So konnten wir 750 l Mischgas verarbeiten, ohne daß das Porzellanrohr Sprünge bekam.

Die Teerbildung erfolgte am günstigsten bei 650°. Bei dieser Temperatur wurden in 1½ Stunden 50 l Mischgas durch den Apparat geschickt. Bei der Aufarbeitung zeigte sich die Bildung von Pyridin-Anilin und viel Blausäure. Mit Bromid-Bromatlösung wurden schließlich aus 375 l Acetylen, welche 130 g Teer ergeben hatten, 0.2 g fast reines, bei 79—82° schmelzendes Tribrom-phenol erhalten. — Der Versuch ohne Ammoniak hatte aus 150 l Acetylen 0.1 g unreines Tribromphenol (Schmp. 70—75°), also auf 375 l 0.25 g ergeben. Die Einführung des Ammoniaks hat demnach keinen merklichen Einfluß auf die Phenolbildung ausgeübt.

Acetylen, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff.

Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Apparat durchgeführt wie der vorige, nur war die Ammoniakbombe durch einen Schwefelwasserstoffentwickler ersetzt, an den sich eine mit Wasser beschickte Waschflasche anschloß. Es wurden in etwa 1½ Stunden 50 l Mischgas durch den auf 670° geheizten Ofen geschickt bei einer Wassertemperatur von 50°. Im ganzen wurden 375 l Acetylen verarbeitet, welche 80 g eines übelriechenden Teers

lieferten. Bei der Verarbeitung wurde eine kleine Menge Tribrom-phenol vom Schmp. 94° erhalten, noch weniger als bei der Anwendung von Ammoniak.

Anilin und Wasserdampf.

Durch siedendes Anilin¹⁾ wurde ein nicht zu starker Strom von Wasserdampf geleitet. Die gemischten Dämpfe durchströmten ein mit Tonscherben gefülltes Eisenrohr, das in einem etwas abwärts geneigt aufgestellten Ubbelohde-Ofen lag. Der gebildete Teer wurde in zwei durch Wasser gekühlten Glaskolben aufgenommen. Da einige Vorversuche zwischen 400—800° Phenolbildung ergaben, so wurde dieses Temperaturgebiet systematisch durchgearbeitet.

Um die zwischen 400° und 800° liegenden Temperaturen möglichst gleichmäßig zur Geltung zu bringen, wurde beim Anheizen eine Stromstärke gewählt, welche die Temperatur-Steigerung von 400° aufwärts in der gleichen Zeit bewirkte, in der der Temperatur-Abfall von 800° auf 400° nach Unterbrechung des Heizstromes vor sich ging.

Es wurde eine Reihe von 7 Versuchen durchgeführt, deren jeder sich auf ein Temperaturgebiet von 50° erstreckte. Um für die gebildeten Phenolmengen vergleichbare Werte zu erhalten, wurde jeder Versuch 6 Stdn. lang in Gang gehalten. Nachdem sich die in den Vorlagen gesammelten Flüssigkeiten in eine untere, zum größten Teil aus Anilin bestehende Schicht und eine darüber befindliche wäßrige, klare Lösung getrennt hatten, wurde letztere abgehebert. Die untere wurde zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, das zurückbleibende Anilin bei den folgenden Versuchen mit verarbeitet. Die alkalische Lösung wurde mit dem wäßrigen Kondensat vereinigt und durch Ätznatron stark alkalisch gemacht. Das sich hierdurch noch abscheidende Anilin wurde mit Wasserdampf abgetrieben, die zurückbleibende dunkelrote Lösung auf dem Wasserbade stark eingeeengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei schieden sich teerige Massen ab, die durch Filtration entfernt wurden. Nun wurde die saure Flüssigkeit ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung saurer, nicht phenolischer Bestandteile mit Soda-Lösung geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlortalcium und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der in Wasser aufgenommen und dessen Lösung, nach dem Abfiltrieren von Unlöslichem, auf Phenol geprüft wurde. Fielen die Reaktionen positiv aus, so wurde die ganze Lösung mit Natriumbromid-Bromatlösung versetzt und mit Salzsäure angesäuert, worauf sich das Tribrom-phenol abschied.

Die Versuche lieferten die folgenden Ergebnisse:

450—500°.	...	Nichts	650—700°.	Phenol
500—550°.	...	Nichts	700—750°.	Nichts
550—600°.	...	Phenol	750—800°.	Nichts
600—650°.	...	Phenol				

¹⁾ Es war zur Sicherheit auf die Anwesenheit von Phenol geprüft und dessen Abwesenheit festgestellt.

Die Menge des gebildeten Phenols war in allen Fällen nur gering; verhältnismäßig am meisten war zwischen 650—700° entstanden. Aus dem innerhalb dieses Gebietes erhaltenden Kondensat wurden 0.5 g rohes Tribromphenol gewonnen. Ein längerer, bei dieser Temperatur durchgeführter Versuch lieferte ein Bromprodukt, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 92° schmolz.

0.1738 g Sbst.: 0.2966 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

$C_6H_2Br_3.OH$. Ber. Br 72.50. Gef. Br 72.62.

Beim Aufarbeiten der Anilinrückstände durch Wasserdampf-Destillation der alkalischen Flüssigkeit (s. o.) schieden sich im Kühler wenige Krystallblättchen aus, die sich durch Grünfärbung ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ als Carbazol zu erkennen gaben.

Pyrogener Zerfall des Phenols.

Eine Lösung von 5 g Phenol in 500 ccm Wasser wurde bis auf 30 ccm innerhalb 4½, Stdn. durch ein Eisenrohr destilliert, das in den schwach geneigten, auf 930° erhitzen Ubbelohde-Ofen eingelagert war. An das Rohr schloß sich eine mit Wasser gekühlte und mit Rückflußkühler versehene Vorlage und weiter eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche, die zur Beobachtung der gasförmigen Zersetzungprodukte und zur Aufnahme etwa entweichenden Phenols bestimmt war. In der Vorlage zeigten sich fast farblose Nebel, daneben bräunliche Krystallblättchen, die sich als Naphthalin erwiesen, und naturgemäß viel Wasser. Während der ganzen Operation entwichen Gase, jedenfalls der Hauptsache nach Koblenoxyd und Wasserstoff. Die filtrierte wäßrige Lösung gab mit Bromid-Bromatlösung und Salzsäure 0.3 g Tribromphenol vom Schmp. 92—94°, entsprechend 0.085 g Phenol. Nimmt man an — was freilich nicht genau zutreffen kann —, daß die im Destillierkolben zurückgebliebenen 30 ccm das Phenol noch in der ursprünglichen Konzentration enthalten, so würden darin noch 0.3 g Phenol vorhanden sein und es wären durch den Ofen 5—0.3 = 4.7 g Phenol gegangen. Von diesen wären 4.7—0.085 = 4.615 g oder 98.2 % zersetzt worden.

¹⁾ Beilstein, Organ. Chemie IV, 390.