

101. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Thiophen und dessen Homologen.

(Eingegangen am 26. Februar.)

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, wie sich durch Behandlung der rohen Toluol- bez. Xylolreinigungsschwefelsäure mit Wasserdampf thiotolen- bez. thioxenreiche Produkte gewinnen lassen. Dies so einfache Verfahren zur Darstellung genannter Körper habe ich jetzt auch auf die Benzolreinigungssäure ausgedehnt, deren leichte Zersetzlichkeit die Anwendbarkeit desselben zweifelhaft erscheinen liess.

Behandelt man die rohe Reinigungssäure, erhalten durch 3- bis 4stündiges Schütteln von 20 Theilen constant siedenden Benzols mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, direkt mit Wasserdampf, so erhält man aus 1 kg Säure nur wenige Tropfen eines thiophenhaltigen Oels und grosse Mengen schwefliger Säure, während sich auf der Oberfläche der Schwefelsäure eine theerige, allmählich bröcklich werdende Schicht abscheidet. Verdünnt man die Reinigungssäure dagegen sofort nach der Trennung vom Benzol mit dem gleichen Volum Wasser und unterwirft die verdünnte Säure nach Abtrennung vom ausgeschiedenen Oel sogleich der Behandlung mit Wasserdampf, so gewinnt man circa 3.5 Vol.-Procent der angewandten Säure an Rohthiophen, während nur noch geringe Mengen schwefliger Säure auf eine theilweise Zersetzung der Thiophensulfosäure hindeuten. Wartet man auch nur wenige Stunden bis zur Verarbeitung der verdünnten Säure, so sinkt die Ausbeute beträchtlich.

Das so erhaltene Rohthiophen zeigt nach dem Waschen mit etwas Natronlauge und Trocknen das specifische Gewicht 0.95 bis 1. Bei der Destillation siedeten etwa 80 pCt. zwischen 84—90°, der Rest siedet bis über 170° hinauf. Bei einer sorgfältigen Fraktionirung des Rohthiophens in einem kleinen gläsernen Colonnenapparat erhielt ich 83 pCt. constant bei 84° siedendes Produkt vom specifischen Gewicht 1.1. Aus den höher siedenden Verunreinigungen des Thiophens konnte ich Xylol und Mesitylen-Pseudocumol isoliren; die noch höher siedenden Theile bestanden augenscheinlich aus polymerisirten Fettkohlenwasserstoffen. Aus 4000 kg Benzol erhielt ich 70 g Xylole bei 137—140° siedend und 41 g Trimethylbenzole bei 160—170° siedend. Diese Kohlenwasserstoffe waren selbstredend als solche im Benzol enthalten, gingen beim Behandeln mit Schwefelsäure in diese über und wurden wie das Thiophen in Freiheit gesetzt. Dass es mir nicht gelang, Toluol aus den von 107—120° siedenden Theilen zu isoliren, findet leicht seinen Grund darin, dass entweder das Toluol schwieriger

in Sulfosäure übergeht, als Thiophen, Xylol etc. oder aber schwieriger durch Wasserdampf wieder rückgebildet wird.

Anders gestaltete sich die Qualität des Rohthiophens, wenn man die Reinigungssäure mit dem doppelten bis dreifachen Volum Wasser verdünnte. Die Ausbeute an Rohthiophen blieb dieselbe, doch war das gewonnene Produkt nahezu rein, wie das spezifische Gewicht 1.1 bei 15° und der Siedepunkt 84 bis 85° : 96 pCt. übergehend, zeigten. Der Unterschied in der Qualität der gewonnenen Produkte ist hier bedingt dadurch, dass die Xylolsulfosäure bei soweit getriebener Verdünnung durch Wasserdampf nicht mehr gespalten wird.

Bei einer Schwefelbestimmung im Thiophen beobachtete ich, dass nach zweistündigem Erhitzen mit Salpetersäure von 1.5 spezifischem Gewicht auf 160° erst die Hälfte des Thiophens vollständig zersetzt war. Die andre Hälfte war dabei in Dinitrothiophen übergegangen — wenigstens schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein schweres Oel ab, das in Alkohol gelöst mit einem Tropfen alkoholischen Kalis versetzt die intensiv fuchsinrothe Färbung gab, auf die V. Meyer vor einiger Zeit aufmerksam machte. Eine vollständige Zersetzung des Thiophens fand erst bei 190 bis 200° statt und wurde dabei die von der Theorie geforderte Menge Schwefel gefunden.

Auch das Trimethylthiophen lässt sich in gleicher Weise isoliren, bez. anhäufen, wie die niederen Homologen; mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine intensiv bordeauxrothe Färbung.

Die Zersetzung der aromatischen Sulfosäuren durch Schwefelsäure und Wasserdampf erfolgt nicht überall mit gleicher Leichtigkeit, theilweise anscheinend gar nicht. Das nähere Studium dieser Reaktion bei den nicht weiter substituirtten aromatischen Kohlenwasserstoffen habe ich bereits in Angriff genommen und werde ich die erhaltenen Resultate a. a. O. baldigst ausführlich mittheilen.

Mannheim, den 24. Februar.
