

## Mittheilungen.

### 17. Werner Kelbe: Ueber die Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Sulfosäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]  
 (Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es kann sein, dass der Gegenstand, über welchen ich berichten will, nicht Jedermann neu ist. Es ist aber auch möglich, dass nicht Alle, die er interessirt, davon unterrichtet sind, und der Wunsch, diesen zu nützen, mag mich entschuldigen, wenn ich über etwas theilweise schon bekanntes spreche.

Im Herbst 1883 theilte Henry E. Armstrong<sup>1)</sup> mit, dass man durch Einleiten von Dampf in eine Lösung der aromatischen Sulfosäuren in concentrirter Schwefelsäure die Kohlenwasserstoffe abspalten könne.

Später<sup>2)</sup> berichtete er darüber ausführlicher und zeigte, dass man diese Reaction benutzen könne zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, da sie bei verschiedenen Sulfosäuren auch bei verschiedenen Temperaturen eintritt.

Kurz darauf berichtete auch K. E. Schulze<sup>3)</sup>, dass er durch Behandeln der Toluol- und Xylolreinigungssäure mit Wasserdampf Thiotolen resp. Thioxen erhalten habe. Einige Monate darauf<sup>4)</sup> erhielt er auch das Thiophen nach dem gleichen Verfahren aus der Benzolreinigungssäure, und sagt am Schluss seiner Mittheilung, dass die Zersetzung der aromatischen Sulfosäuren mit Schwefelsäure und Wasserdampf nicht überall gleich leicht erfolge, theilweise anscheinend gar nicht. Kürzlich<sup>5)</sup> hat er diese Reaction angewandt bei der Untersuchung des Steinkohlentheeröls.

Angesichts dieser Angaben schien es mir angemessen zu sein, auch meine Erfahrungen in dieser Hinsicht zu veröffentlichen.

Schon seit geraumer Zeit beschäftige ich mich mit der Isolirung der aromatischen Kohlenwasserstoffe des Harzgeistes. Ich habe das, wie ich schon früher angab, so gemacht, dass ich die Sulfosäuren derselben und dann deren Salze darstellte und diese durch Umkrystalli-

1) Diese Berichte XVI, 2750, Anmerkung.

2) Chem. Soc. 1884, I, 148—153, und diese Berichte XVII, Ref. 523.

3) Diese Berichte XVII, 2862.

4) Diese Berichte XVIII, 497; Journ. chim. soc. 45, 148.

5) Diese Berichte XVIII, 3032.

siren zu trennen suchte. Aus den reinen Salzen wurde der Kohlenwasserstoff nach der Caro'schen Methode wieder abgeschieden, indem in irgend einer Weise die Ammoniumsalze dargestellt und diese trocken destillirt wurden. Diese Methode leistete mir im Wesentlichen gute Dienste, bis ich sie auch anwenden wollte zur Zersetzung einer Bromtoluolsulfosäure — da versagte sie so gut wie ganz. Ich erhielt aus etwa 60 g bromtoluolsulfosaurem Ammonium kaum so viel Bromtoluol, dass ich eine Oxydation damit vornehmen konnte, an eine Siedepunktbestimmung war gar nicht zu denken.

Schon früher hatte ich auch die Armstrong'sche Methode benutzt, hatte das aber wieder aufgegeben, weil die Caro'sche für meine Zwecke geeigneter war. Ich versuchte nun mit Hülfe der ersteren die Bromtoluolsulfosäure zu spalten, fand aber, dass auch diese viel zu wünschen übrig lässt.

Sie wurde aber brauchbar, als ich sie so modificirte, dass ich nicht gewöhnlichen, etwa 100° warmen, sondern überhitzten Wasserdampf anwandte. Diese ziemlich wesentliche Modification hatte den Erfolg, dass ich nicht nur aus den Salzen aller aromatischen Sulfosäuren, die gerade in meinem Besitz waren, unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure die Kohlenwasserstoffe abspalten konnte, sondern dass dies sogar gelang, wenn der überhitzte Dampf auf trockene, schwefelsäurefreie Sulfosäuren einwirkte.

Demnach ist die Schwefelsäure zur Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfosäuren nicht nöthig. Man braucht sie nur, um die Sulfosäuren aus ihren Salzen frei zu machen, man wendet dann allerdings zweckmässig nicht nur die berechnete Menge, sondern so viel Schwefelsäure an, dass das Salz mit derselben bei der Reactionstemperatur ein so flüssiges Gemenge bildet, dass der Dampf bequem hindurch kann. Auch ist es vorthellhaft, nicht ganz concentrirte Schwefelsäure, sondern ein Gemisch von 3 Volumen derselben mit 1 Volum Wasser anzuwenden. Die Zersetzung der Sulfosäuren geht dann allerdings nicht so rasch, aber es entsteht weniger schweflige Säure und die Ausbeuten werden grösser. Mehr Wasser zuzusetzen, ist nicht rathsam, weil die Abspaltung sonst zu lange dauert. Deshalb ist es auch gut, solche Salze, die viel Krystallwasser enthalten, vorher zu trocknen.

Handelt es sich um die Spaltung freier Sulfosäuren, dann ist die Schwefelsäure, wie gesagt, nicht nöthig, wenn dieselben trocken sind; ist das nicht der Fall, und will oder kann man sie nicht trocknen, so kann man sich dadurch helfen, dass man sie mit concentrirter Schwefelsäure mischt. dieselbe dient in diesem Falle dazu, den Wasserüberschuss zu binden.

Die Ausführung der Operation ist sehr einfach. Die Sulfosäuren oder deren Salze mit Schwefelsäure gemischt, befinden sich in einer

Retorte, deren Hals nach aufwärts gerichtet ist. Das Ende des Halses ist ausgezogen, abwärts gekrümmt und steckt in dem Kühler. Die Retorte (die ziemlich gross gewählt wird) befindet sich in einem Oelbade, dessen Temperatur mit einem Thermometer controlirt wird. Das Oel wird nach Bedürfniss auf 180—220° C. erhitzt und dann in die flüssig gewordene Masse der Wasserdampf eingeleitet, der, bevor er in die Retorte gelangt, ein kupfernes Rohr von den Dimensionen der Verbrennungsröhren, das in einem Verbrennungsofen zum Hellrothglühen erhitzt wird, passirt hat. An dem der Retorte zugewandten Ende desselben ist mit Hartloth oder mittelst eines Schraubengewindes ein dünneres Kupferrohr angesetzt, das bequem durch die Bohrung des den Retortentubus schliessenden Korkes geht.

Die Zersetzung der Sulfosäuren verläuft so glatt und rasch. In der Regel destillirt Wasser und Kohlenwasserstoff zu gleichen Theilen über.

So erhielt ich z. B. aus 150 g trockener Brompseudocumolsulfosäure ( $C_6H_4Br \cdot [CH_3]_3 \cdot SO_2OH + 1\frac{1}{2}H_2O$ ) bei 200—210° C. 86 g Brompseudocumol, d. h. 88.2 pCt. der berechneten Menge.

163 g brompseudocumolsulfosaures Kalium lieferten mit dem oben erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Wasser 90 g Brompseudocumol = 93 pCt. der berechneten Menge.

75 g  $\alpha$ -*m*-isocymolsulfosaures Kalium lieferten 43 g *m*-Isocymol = 95 pCt. der berechneten Menge.

Auch zur Gewinnung von reinem *o*-Bromtoluol und reinem Bromxyloerwies sich die Methode sehr brauchbar.

Ich beabsichtige nicht, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, sondern überlasse Jedem, den die Methode interessirt, zu versuchen, ob sie für seine Zwecke brauchbar ist oder nicht.

Schliesslich möchte ich noch auf das Verhalten der mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf aus ihren Sulfosäuren gewonnenen Bromderivate aufmerksam machen. Dieselben lassen sich nämlich anscheinend durch Kochen mit einem Gemisch von 1 Volum Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.265) und 3 Volumen Wasser bei gewöhnlichem Druck nicht oxydiren. Wenigstens habe ich das *o*-Bromtoluol und das Bromxylo fast zwei Wochen hindurch mit verdünnter Salpetersäure gekocht, ohne die geringste Menge von Brombenzoësäure resp. Bromtoluylsäure nachweisen zu können, während das nach gewöhnlicher Art dargestellte *o*-Bromtoluol sich leicht in *o*-Brombenzoësäure überführen lässt.

Eine Untersuchung über dieses Verhalten der Bromide möchte ich mir vorbehalten.

Karlsruhe, im Januar 1886.