gestellt, diese Körperklasse nachzuweisen. Eine dazu geeignete Methode besteht, wie mir meine Beobachtungen über den Benzolvorlauf gezeigt haben, darin, dass man die eisessigsäure Lösung des Theeröls mit Salzsäuregas sättigt. Es verbindet sich ein Theil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit der Salzsäure zu Mono- bzw. Dichlorhydraten, welche durch fractionirte Destillation im Vacuum getrennt werden können. Ein Versuch, in analoger Weise aus dem zuvor mit Wasser zur Entfernung der Ketone ausgeschüttelten, unter 100° siedenden Braunkohlentheervorlauf Dichlorhydrate der Acetylenkohlenwasserstoffe zu isoliren, führte zu dem Resultat, dass neben unveränderter Substanz und von $50-60^{\circ}$ bei ca. 16 mm siedenden Monochlorhydraten allerdings ein auch bei einer Badtemperatur von 100° noch nicht siedender Rückstand hinterblieb. Leider zersetzte sich indess diese Substanz bei dem Versuche, sie im Vacuum zu destilliren, und da mein Vorrath an Braunkohlentheervorlauf erschöpft ist, so habe ich darauf verzichten müssen, auf andere Weise den Nachweis von Acetylenen zu versuchen. Soviel ist indess auch durch den soeben mitgetheilten Versuch bewiesen, dass die Menge der etwa vorhandenen Acetylene nur sehr gering sein kann.

106. Fr. Heusler: Ueber die Bildung neutraler Schwefelsäureester bei der Schwefelsäurewäsche von Theerölen und über eine Methode zur Trennung alkylschwefelsaurer und sulfonsaurer Salze.

(Eingeg. am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die zuvor mit »verdünnter« Schwefelsäure behandelten Braunkohlentheeröle entstehen, wie ich bereits vor 3 Jahren mitgetheilt habe ¹⁾, eigenartige Schwefel und Sauerstoff enthaltende Substanzen, welche sich bei der Destillation unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzen. Da die Aufklärung der Bildungsweise und der Constitution dieser Substanzen für die Theorie der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen von Bedeutung zu sein schien, so habe ich bereits vor etwa 2 Jahren die folgenden Versuche angestellt, deren Veröffentlichung aus äusseren Gründen erst jetzt erfolgt.

Ich war zunächst geneigt, die in Rede stehenden Substanzen als Sulfone anzusprechen, entstanden durch Condensation von 1 Molekül Schwefelsäure mit 2 Kohlenwasserstoff-Molekülen. Doch machte es mir später der hohe Gehalt des Braunkohlentheers an Aethylenkohlen-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1671; vergl. auch die vorstehende Abhandlung.

wasserstoffen wahrscheinlicher, dass diese als die Generatoren jener neutralen Substanzen anzusehen seien. Bekannt war ja, dass Schwefelsäure sich an diese Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Alkylschwefelsäuren anlagert und man konnte sich vorstellen, dass unter Umständen diese Alkylschwefelsäuren unter Abspaltung von Wasser in neutrale Substanzen übergingen, welche in den Sultonen der Naphthalinreihe und in den Sulfonsäurelactonen von Baumann und Walter¹⁾ Analoga gehabt hätten.

Ich will gleich bemerken, dass diese Annahme sich als unbegründet erwiesen hat, aber sie hat doch zu Versuchen Anlass gegeben, welche die Erkenntniss des wahren Sachverhalts in kurzer Zeit herbeigeführt haben. Lactonartige Substanzen mussten durch Natronlauge und organische Basen aufgespalten werden. In der That nun werden die in Rede stehenden Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Braunkohlentheeröle von Natronlauge vom spec. Gew. 1.4 bei mehrstündigem Kochen zerlegt. Aber schon der Umstand, dass in der alkalischen Flüssigkeit nach Beendigung des Versuchs keine sulfonsauren Salze, überhaupt keine organische Substanz enthalten war, sprach nicht für die Anwesenheit sulton- oder lactonartiger Substanzen. Vollkommen ausgeschlossen aber wurde diese Annahme, als beim Kochen jener sulfonartigen Producte mit Anilin grosse Mengen von Anilinsulfat erhalten wurden.

Diese Beobachtung zwang zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers nicht nur die Bildung saurer, sondern auch diejenige neutraler Schwefelsäureester stattfindet:

Der exacte Beweis für die Richtigkeit dieser Vermuthung wurde dadurch erbracht, dass man Anilin in der Kälte auf ein bei der Schwefelsäurewäsche von Fraction 150 — 160 des Braunkohlentheers in der loc. cit. angegebenen Weise erhaltenes Oel²⁾ einwirken liess. Nach mehrwöchigem Stehen hatten sich reichliche Mengen von Kristallblättern abgeschieden, welche nach dem Absaugen und Abpressen eine paraffinartige Masse darstellten. Zur weiteren Reinigung wurde das Salz in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Man erhielt so eine voluminöse, aus kleinen weissen Nadelchen bestehende Masse, welche abgesaugt und zwischen Papier gepresst wurde. Zur Analyse wurde das Salz mit Salzsäure und Chlorbaryum erhitzt, wobei unter Abscheidung eines Oels Baryumsulfat ausfiel; das Filtrat des Baryum-

¹⁾ Baumann und Walter, diese Berichte 26, 1132, 1136.

²⁾ 100 ccm dieses Oels enthielten, wie die Bestimmung des beim Erhitzen mit Anilin gebildeten Anilinsulfats lehrte, 11.3 g Schwefelsäuredidekylester; auf 1 Molekül dieses Esters wurde 1 Molekül Anilin angewandt.

sulfats wurde mit Bromwasser versetzt, das gebildete Tribromanilin mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Zahlen beweisen, dass dekylschwefelsaures Anilin vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{21}O \cdot SO_2 \cdot OHNH_2C_6H_5$

Procente: S 9.69, Anilin 26.1.

Gef. » » 9.15, » 26.8.

Die Bildung dieses Salzes ist offenbar nach der Gleichung erfolgt

Kocht man das dekylschwefelsaure Anilin mit Anilin, so bildet sich Anilinsulfat und Dekylen. Auch bei der Einwirkung von Anilin auf Diäthylsulfat bildet sich in ätherischer Lösung in der Kälte ein schön krystallisirendes Salz der Aethylschwefelsäure, während beim Erhitzen von Diäthylsulfat mit Anilin neben Aethyl- und Diäthylanilin Anilinsulfat gebildet wird.

Es ist durch diese Versuche bewiesen, dass concentrirte Schwefelsäure sich an die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter Bildung neutraler Schwefelsäureester anzulagern vermag und zwar gilt dies für die sämmtlichen zwischen 80 und 180° siedenden Fractionen dieser Theeröle. Nachdem meine Versuche bereits längere Zeit abgeschlossen waren, hat Berthelot¹⁾ Beobachtungen veröffentlicht, wonach Propylen, Isobutylen und Trimethylen von conc. Schwefelsäure unter Bildung neutraler Schwefelsäureester absorbirt werden. Die Versuche Berthelot's werden somit durch die meinigen ergänzt und erweitert.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch im Grossbetriebe bei der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen zuweilen neutrale Schwefelsäureester gebildet werden. Insbesondere ist es mir sehr wahrscheinlich, dass einige medicinisch wichtige Substanzen neutrale Schwefelsäureester enthalten. Bei der Sulfurirung gewisser Schiefer- und Harzöle werden nämlich Producte erhalten, welche unter der Bezeichnung Ichthyol²⁾ und Tumenol³⁾ in den Handel kommen. Diese Producte bestehen nach der bisherigen Annahme aus einem Gemenge sulfonsaurer Salze und neutraler »Sulfone«, deren Trennung in neuerer Zeit gelungen ist⁴⁾. Ich glaube annehmen zu sollen, dass diese »Sulfone« richtiger als neutrale Schwefelsäureester aufzufassen sind und kann zur Bestätigung meiner Ansicht auf die in einer Arbeit Dieckhoff's⁵⁾ mitgetheilte Beobachtung von Spiegel hinweisen, derzufolge ein von

¹⁾ Berthelot, Compt. rend. 118, 1009, 1115; Ann. Chim. Phys. [7] 4, 100.

²⁾ D. R.-P. 35216; 38416; 54501. ³⁾ D. R.-P. 56401; 65850.

⁴⁾ Gewerkschaft Messel, D. R.-P. 72049; O. Helmers, D. R.-P. 76128.

⁵⁾ Dieckhoff, Dingl. polyt. Journ. 287, 49.

diesem Chemiker dargestelltes Tumenolsulfon auf 1 Atom Schwefel 4 Atome Sauerstoff enthält.

Noch eine andere in methodischer Hinsicht werthvolle Consequenz hat sich aus den eingangs mitgetheilten Versuchen ziehen lassen. Ich habe oben gezeigt, dass das dekylschwefelsaure Anilin beim Kochen mit Anilin in Dekylen und Anilinsulfat zerlegt wird. Es hat sich nun herausgestellt, dass Sulfonsäuren von siedendem Anilin nicht zerlegt werden. Da nun bei der Schwefelsäurewäsche von Theer und Erdölen vielfach Gemenge von Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren gebildet werden, so bietet die Einwirkung des Anilins ein Mittel, um derartige Gemische in ihre Componenten zu zerlegen.

Man verfährt zweckmässig in folgender Weise. Das zu untersuchende Sulfurirungsproduct (Abfallschwefelsäure) wird mit Eiswasser verdünnt, mit Kalkmilch oder Barythydrat neutralisirt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Soda umgesetzt und die Lösung der Natronsalze zur Trockne gedampft, wobei es zu vermeiden ist, dass die Lösung zum Sieden kommt. Die auf dem Wasserbad thunlichst entwässerten Natronsalze werden mit Anilin im Paraffinbad 4 Stunden auf 170° erhitzt, wobei die alkylschwefelsauren Salze unter Regenerirung der Aethylenkohlenwasserstoffe zerlegt werden. Nach Beendigung dieser Reaction treibt man das Anilin und die gebildeten Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über. Aus der rückständigen sulfonsauren Natronlösung kann man nach bekannten Methoden die Kohlenwasserstoffe regeneriren.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Theerproductenfabrik zu Erkner ausgeführt.

Bonn, im März 1895.

107. C. D. Harries und George J. Busse: Dihydromethylcumarin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor mehreren Jahren hat Harries¹⁾ Salicylaldehyd mit Aceton zum Methylcumarketon, $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$, condensirt. Durch⁽¹⁾ Reduction desselben mit Natriumamalgam gelangte er zu einem Product, welches nach den Analysen für den secundären Methylcumaralkohol angesprochen wurde.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3180.