

werden, daß sämtliche Partikelchen des Anteiles  $a_1$  untereinander unabhängig von ihrer individuellen Vorgeschichte den gleichen Zustand besitzen und sich alle im Gleichgewicht mit der Gasphase befinden.

Sinkt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt dieser festen Phase variabler Zusammensetzung unter einen bestimmten Schwellenwert, so tritt Abscheidung von  $\text{CaO}$  (das allenfalls in seinem Gitter noch etwas  $\text{CO}_2$  beherbergt) ein. Diese Ausscheidung einer neuen festen Phase vollzieht sich zunächst amorph und geht stetig und relativ rasch in kristallisiertes  $\text{CaO}$  über. Die auf den verschiedensten Wegen hergestellten  $\text{CaO}$ -Präparate zeigten stets die gleiche Gitterstruktur, insbesondere ist bis jetzt die Herstellung einer Pseudostruktur des  $\text{CaO}$  nach  $\text{CaCO}_3$  nicht gelungen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Entmischung dann einsetzt, wenn die Phase variabler Zusammensetzung so  $\text{CO}_2$ -arm geworden ist, daß ihr  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtsdruck unterhalb etwa 110 mm sinkt. Das würde bedeuten, daß ein gesunder Kristall ohne Mithilfe von Katalysatoren oder Zwangszuständen nur dann mit merklicher Geschwindigkeit seine Zersetzung beginnt, wenn die Zersetzung zu einem zweiphasigen Bodenkörper führt.

Ist die erste Druckeinstellung beendet, und pumpt man das über dem Bodenkörper befindliche  $\text{CO}_2$  ab und läßt die nächste Einstellung vor sich gehen, so wiederholt sich prinzipiell das gleiche wie bei der ersten Einstellung: Der Anteil  $a_1$  wird zunächst wieder zur  $\text{CO}_2$ -Bildung herangezogen, und solange sich der Druck unterhalb etwa 110 mm hält, wird auch ein weiterer Anteil  $a_2$  der Kristalle, die das erstemal an der Reaktion nicht teilgenommen haben, an der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung teilnehmen. Solange der Anteil  $a_1$  noch genügend  $\text{CO}_2$  zur Ausbildung eines Druckes besitzt, wird — angesichts der geringen Reaktionsfreudigkeit der noch gesunden Kristalle — dieser die Hauptmenge  $\text{CO}_2$  liefern. Da also  $a_1 > a_2$  ist, wird bei der zweiten Einstellung die Phase variabler Zusammensetzung (das ist diesmal  $a_1 + a_2$ ) gegenüber der Zusammensetzung bei der ersten Einstellung prozentual einen geringeren  $\text{CO}_2$ -Gehalt und somit

auch einen kleineren Druck haben. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Zufälligkeiten in der experimentellen Anordnung den Anteil  $a_2$  recht groß werden lassen, was sogar dazu führen kann, daß eine später gemessene Druckeinstellung höher ausfällt wie eine vorangehende. Dies wurde gelegentlich selbst auch an gut gepulverten Präparaten beobachtet.

Zusammenfassend muß man sagen, daß während des größten Teiles des  $\text{CO}_2$ -Abbaues im Bodenkörper drei Phasen zu unterscheiden sind:  $\alpha$ ) Völlig unverändertes  $\text{CaCO}_3$ ;  $\beta$ ) eine Phase variabler Zusammensetzung;  $\gamma$ ) amorph bis kristallisiertes  $\text{CaO}$ , das in seinem Gitter wahrscheinlich kleine wechselnde Mengen  $\text{CO}_2$  beherbergen kann. Phasentheoretisch können diese drei Phasen unter den gegebenen Verhältnissen nicht nebeneinander stabil existenzfähig sein. Die instabile Phase ist hierbei das unveränderte  $\text{CaCO}_3$ , mit seiner extrem langsamen Zersetzungsgeschwindigkeit bei den herrschenden  $\text{CO}_2$ -Drucken. Die beiden anderen festen Phasen und das auf konstanten Druck eingestellte  $\text{CO}_2$  sind untereinander Bestandteile eines Gleichgewichtssystems, in welchem die aus unverändertem  $\text{CaCO}_3$  bestehende Phase nicht die Rolle eines Systembestandteiles hat.

Ähnliche Gesichtspunkte, wie sie hier beschrieben wurden, werden sinngemäß ihre Geltung erlangen, wenn der Zerfall in irgendeiner anderen als der hier angenommenen Weise vollzogen wird. Eine detaillierte und vollständige Begründung der in diesem Abschnitt vorgebrachten Anschauungen durch nochmalige Verweisung auf die entsprechenden Beobachtungen und Messungen dürfte unnötig sein, ebenso wie auch eine eingehende Auseinandersetzung mit den bisherigen Veröffentlichungen in diesem Rahmen nicht möglich ist. Wir glauben hier nach eingehenden Prüfungen und Erwägungen ein zutreffendes Bild der Einzelvorgänge gegeben zu haben, wenn wir auch nicht zweifeln, daß angesichts der relativ großen Kompliziertheit der Vorgänge und der technischen Bedeutung des Prozesses hier das letzte Wort noch lange nicht gesprochen ist. Auch in unserem Laboratorium wird an diesen Fragen weitergearbeitet. [A. 141.]

## Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteers\*).

Von Dr.-Ing. HORST BRÜCKNER.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Dresden.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 18. Juni 1928.)

### a) Einleitung.

Als ständiger Begleiter der Neutralöle findet sich in jedem Teer ein mehr oder minder großer Prozentsatz alkalilöslicher Bestandteile, die mit dem Sammelnamen „Phenole“ bezeichnet werden. Dieser Gehalt an Phenolen ist sehr verschieden, bei Kokerei- und Gasanstalts-teeren beträgt er 0,5 bis 2%, im Tieftemperaturteer von Gasflammkohle sogar bis 50% des Gesamtteers.

Es ist daher von wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Bedeutung, über die einzelnen Bestandteile und die Höhe ihres Vorhandenseins in den Teeren Klarheit zu schaffen, und, wenn möglich, eine chemische Tren-

nungsmethode auszuarbeiten, die die Phenole nicht in Form von Derivaten, sondern unverändert zurückliefert.

Durch partielles Lösen des Phenols in Natronlauge<sup>1)</sup>, Ammoniak oder benzolsulfonsaurem Natrium<sup>2)</sup> und wiederholte fraktionierte Destillation kann aus einem Phenol- und Kresolgemisch Phenol und o-Kresol in der Technik völlig abgeschieden werden. Als Rückstand bleibt dann ein Gemisch von etwa 60% m- und 40% p-Kresol, die sich nicht durch Fraktionierung trennen lassen, da ihre Siedepunkte einander fast gleich sind<sup>3)</sup>. Die Trennung der letzteren erfolgt daher auf chemischem Wege über die Kalksalze<sup>4)</sup>, fraktionierte Kristallisation der Salze der Monosulfosäuren<sup>5)</sup> sowie Behandlung der Sulfosäuren mit überhitztem Wasserdampf<sup>6)</sup>.

Literaturangaben zur technischen Trennung der Xylenole und Äthylphenole fehlen bis auf ein Verfahren

\*) Von den Vorträgen, die in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie gehalten wurden, ist in dieser Zeitschrift außer den Referaten (S. 623/29) noch der Vortrag Dr. Fuchs erschienen (S. 851). Sämtliche Vorträge werden im Wortlaut mit den Diskussionen gesammelt in einem „Jahrbuch der Brennstoff- und Mineralölchemie“ veröffentlicht, das im Oktober beim Verlag Chemie herauskommt.

<sup>1)</sup> Davis, Journ. Soc. chem. Ind. 12, 233.

<sup>2)</sup> D. R. P. 181 288 (Chem. Ztrbl. 1907, I, 1650).

<sup>3)</sup> F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 13, 759 [1900].

<sup>4)</sup> D. R. P. 152 652 (Chem. Ztrbl. 1904, II, 168).

<sup>5)</sup> D. R. P. 112 545 (Chem. Ztrbl. 1900, II, 463).

<sup>6)</sup> D. R. P. 114 975 (Chem. Ztrbl. 1900, II, 1141).

von Raschig<sup>7)</sup> zur Gewinnung von 1,3-5-Xylenol aus Teerphenolen vom Sdp. 215–225° mittels Vakuumdestillation. Letzteres hat daraufhin auch in der Industrie der Teerfarben und Arzneimitteln Anwendung gefunden<sup>8)</sup>.

Kurz nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde die Patentanmeldung 14 G. 66 627 Kl. 12 q vom 26. Februar 1926 der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich bekannt.

Nach diesem mit der Nummer 447 540 inzwischen ausgegebenen Patent ist es möglich, aus der von etwa 207 bis 211° siedenden Fraktion der Phenole des Steinkohlenteers 1,4-2- und 1,3-4-Xylenol technisch rein zu gewinnen. Die Abscheidung des ersten Isomeren erfolgt über die Schwerlöslichkeit seiner Sulfosäure in 50%iger Schwefelsäure, des anderen über das in Kaliumchloridlösungen schwer lösliche Kaliumsalz der Sulfosäure dieses Phenols.

Trotz der Mannigfaltigkeit der patentierten technischen Verfahren sind jedoch Laboratoriumsmethoden zur Trennung der Kresole und höheren Homologen, die gute Ausbeuten versprechen, sehr spärlich, da von den ersteren die Mehrzahl beim Arbeiten mit kleineren Mengen versagt.

Gute Ergebnisse liefert die Methode von Raschig<sup>9)</sup>, mit deren Hilfe es gelingt, m-Kresol in Form seiner Trinitroverbindung quantitativ zu bestimmen, da unter den angegebenen Versuchsbedingungen o- und p-Kresol zu Oxalsäure verbrannt werden. Bei Gegenwart von Phenol und Dimethyl- und Äthylhomologen versagt sie jedoch auch, wie später näher ausgeführt wird, da ersteres Di- und Trinitrophenol und letztere harzartige Schmier bilden. Auch der von Lederer<sup>10)</sup> vorgeschlagene und von F. Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>11)</sup> ausgearbeitete Weg, die Kresole mit Monochloressigsäure in die Kresoxyessigsäuren zu verwandeln, ergibt gute Ausbeuten, da die Arylglykolsäuren ausgezeichnet kristallisieren und auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten getrennt werden können.

Für Xylenole und Äthylphenole sind Trennungsmethoden im Laboratoriumsmaßstab noch völlig unbekannt bis auf die Möglichkeit der Abscheidung eines an 1,3-5-Xylenol reichen Gemisches zufolge der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes in konzentrierter Natronlauge. Desgleichen besitzt das Verfahren der Teerverwertung (s. o.) keine allgemeine Gültigkeit, da es nur bei Gemischen von 1,3-4- und 1,4-2-Xylenol mit wenig anderen Isomeren, jedoch nicht bei Gemischen, die die erwähnten Xylenole nur zu einem geringen Teil enthalten, anwendbar ist.

Nach den bisher vorliegenden Arbeiten, in denen die Teerphenole zunächst fraktioniert und darauf in gut kristallisierte Verbindungen übergeführt wurden, ergaben sich in den höheren Fraktionen zum größten Teil nur unentwirrbare Gemische.

Es war daher erforderlich, im Gegensatz zu sämtlichen früheren Arbeiten, nach möglichst scharfer Fraktionierung eine weitere Trennungsmethode durch eingehende systematische Untersuchungen auszuarbeiten, nach der die Phenole nochmals unverändert zurückgewonnen werden können und dieselben erst daraufhin als Derivate zu identifizieren. Die Phenole wurden zunächst in größeren Mengen rein dargestellt und darauf im dementsprechenden Verfahren ausgearbeitet. Diese Arbeitsweise weicht grundsätzlich von denen früherer Arbeiten auf diesem Gebiete ab, da hier erstmalig die Eigenschaften der in Frage kommenden Körper auf ihre Verschiedenheit studiert wurden. Erst nach Fertigstellung und genauer Festlegung einer Trennungs-

methode, die im Gegensatz zu den früheren Verfahren in bezug auf Genauigkeit und der Möglichkeit quantitativer Bestimmungen sich möglichst wenig auf Kristallisationen, sondern mehr auf physikalisch-chemischen Grundlagen aufbauen mußte, wurden Teertrennungen durchgeführt.

#### b) Löslichkeit der Natriumsalze der Phenole.

Um bei den beabsichtigten Teertrennungen sämtliche Möglichkeiten zu erfassen, wurden im weiteren die Löslichkeiten der Natriumsalze der Phenole in Natronlauge verschiedener Konzentration festgestellt, obwohl darauf fußende Trennungsmöglichkeiten nur in den allerwenigsten Fällen erwartet werden konnten, zumal auch Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen in Natronlauge höherer Konzentrationen nur schwierig und sehr zeitraubend durchführbar ist.

Phenol	Löslichkeit in Natronlauge von		
	25%	33%	50%
Phenol . . . . .	leichtlöslich	leichtlöslich	sehr schwer löslich
o-Kresol . . . . .	leichtlöslich	leichtlöslich	leicht löslich
m-Kresol . . . . .	leichtlöslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
p-Kresol . . . . .	leichtlöslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
1,2-3-Xylenol . . . . .	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
1,2,4-Xylenol . . . . .	leichtlöslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
1,3-2-Xylenol . . . . .	leichtlöslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
1,3-4-Xylenol . . . . .	leichtlöslich	leichtlöslich	sehr schwer löslich
1,3-5-Xylenol . . . . .	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
1,4-2-Xylenol . . . . .	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich	sehr schwer löslich
o-Äthylphenol . . . . .	leichtlöslich	leichtlöslich	sehr schwer löslich
m-Äthylphenol . . . . .	leichtlöslich	leichtlöslich	sehr schwer löslich
p-Äthylphenol . . . . .	leichtlöslich	leichtlöslich	sehr schwer löslich

#### c) Arylglykolsäuren der Phenole.

Nach F. Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>12)</sup> werden die Phenole in alkalischer Lösung (Natronlauge von 20%) mittels Chloressigsäure in die Arylglykolsäure verwandelt. Die Kupplung mit Monochloressigsäure verläuft bei Phenol und den Kresolen mit guter Ausbeute. Die erhaltenen Arylglykolsäuren sind Verbindungen von derart ausgeprägtem Kristallisiervermögen, daß mit ihnen selbst bei kleinsten Mengen ein angenehmes Arbeiten noch möglich ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß über die Löslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit ihrer Natriumsalze Trennungen erzielt werden können.

Da die Fischersche Methode jedoch um so schlechtere Ausbeuten liefert, je schwächer ausgeprägt der saure Charakter des Phenols ist, demnach nur bei den niederen Homologen mit guter Ausbeute Anwendung finden kann, wurde von Steinkopf und Höpner<sup>13)</sup> eine neue Darstellungsmethode ausgearbeitet. Ihr Nachteil liegt aber darin, daß sie nur mit geringen Mengen und sehr schwach sauren Phenolen durchgeführt werden kann, da anderenfalls durch die freiwerdende Reaktionswärme ein größerer Teil des Phenols verdampft.

<sup>12)</sup> Glud u. Breuer, Ges. Abh. z. K. d. Kohle II, 236 [1918]. <sup>13)</sup> Journ. prakt. Chem. 113, 137 [1926].

<sup>7)</sup> D. R. P. 254 716.

<sup>8)</sup> Fränkel, Arzneimittelsynthese 1912, 519, 553.

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 13, 759 [1900].

<sup>10)</sup> D. R. P. 79 514, Frdl. II, 91 [1894/97].

<sup>11)</sup> Ges. Abh. z. K. d. Kohle II, 236 [1918].

Nach systematischen Versuchen mit 1,3,4-Xylenol wurde in Anlehnung an diese Methode folgendes Verfahren ausgearbeitet, das mit sehr guten Ausbeuten für sämtliche Phenole anwendbar ist.

Man gibt 10 g Phenol mit der 2,5fachen äquivalenten Menge (10 g) feinstgepulvertem Ätznatron in einen kleinen Erlenmeyerkolben von 100 cm Inhalt, rührt mit einem Glasstab mehrmals kräftig durch, bis unter Erwärmung die Bildung des Natriumsalzes vonstatten gegangen ist, fügt dann 10 g Monochloressigsäure zu, rührt wieder durch und setzt sofort einen Luftkühler auf. Unter Schäumen beginnt die Reaktion, die durch kräftiges Schütteln des Kolbens noch verstärkt wird; sie ist darauf nach 2 Minuten beendet. Der Luftkühler kondensiert mit den Wasserdämpfen entweichendes Phenol. Die Schmelze wird in 35 cm Wasser unter Erwärmen gelöst und nach der Methode von F. Fischer und seinen Mitarbeitern weiter verarbeitet. Das gelöste Rohprodukt wird zunächst mit Salzsäure gefällt und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung schüttelt man die Arylglykolsäure mit Sodalösung aus, um sie von unverändertem Phenol zu befreien, sie wird darauf nach Ausäuren in nahezu reinem Zustande erhalten.

Bei sämtlichen Phenolen wurden auf diesem neuen Wege Ausbeuten von 70–90% der theoretischen gewonnen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Reaktion nach einer Dauer von höchstens zwei Minuten beendet ist. Zuzufolge der größeren Einfachheit und einer um durchschnittlich 50% höheren Ausbeute gegenüber F. Fischer sowie der Möglichkeit, in der Aufarbeitung der Arylglykolsäuren bzw. Trennung von Isomeren bekannte Wege einzuschlagen (s. u.), ist diese Methode geeignet, die älteren abzulösen. Nach diesem Verfahren wurden für Mischschmelzpunktbestimmungen sämtliche Arylglykolsäuren rein dargestellt, ebenso eine Trennung der isomeren Kresole durchgeführt. Eine genaue Aufstellung der Schmelzpunkte der Arylglykolsäuren, die erhaltenen Ausbeuten und die Löslichkeit der Natriumsalze gibt nachfolgende Aufstellung:

	Ange- wandt Phenol	Ausbeute rein	Schmelz- punkt	Löslich- keit des Natrium- salzes
	g	g %	°C	
Phenoxyessigsäure . .	10	12,5 : 77,3	98/99	s. s. l.
o-Kresoxyessigsäure .	10	12,8 : 83,3	151/2	l. l.
m-Kresoxyessigsäure .	10	11,2 : 72,9	102/3	l. l.
p-Kresoxyessigsäure .	10	11,8 : 76,6	125/6	s. s. l.
1,2-3-Xylenoxyessig- säure . . . . .	10	10,2 : 69,1	187	s. s. l.
1,2-4-Xylenoxyessig- säure . . . . .	10	9,6 : 65,1	162,5	s. s. l.
1,3-2-Xylenoxyessig- säure . . . . .	10	9,4 : 63,7	193,5	s. s. l.
1,3-4-Xylenoxyessig- säure . . . . .	10	12,9 : 87,4	141,5	l. l.
1,3-5-Xylenoxyessig- säure . . . . .	5	4,8 : 65,1	86	s. s. l.
1,4-2-Xylenoxyessig- säure . . . . .	10	11,6 : 78,6	118	s. s. l.
o-Äthylphenoxyessig- säure . . . . .	10	9,4 : 63,7	140/1	s. s. l.
m-Äthylphenoxyessig- säure . . . . .	1	0,7 : 47,5	76	s. s. l.
p-Äthylphenoxyessig- säure . . . . .	10	9,8 : 66,4	96	s. s. l.

Ein Gemisch von je 10 g o-, m- und p-Kresol wurde darauf einer Trennung unterworfen, indem es nach der neuen Kondensationsmethode zu den Arylglykolsäuren kondensiert und darauf letztere nach der Methode von F. Fischer und seinen Mitarbeitern wieder getrennt wurden. Es wurden nachgewiesen, unter Berücksichtigung der mit reinen Substanzen erhaltenen Ausbeuten:

o-Kresol zu 97,6 %  
m-Kresol zu 92,8 %  
p-Kresol zu 94,9 %

#### d) Monosulfonsäuren der Phenole, der Darstellung und Spaltungstemperatur.

Nach F. Raschig<sup>14)</sup> ist es möglich, aus einem Gemisch von m- und p-Kresol diese beiden auf dem Wege über die Sulfonsäuren wie folgt voneinander zu trennen.

Das Gemisch dieser Kresole wird mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert und die so gebildeten Sulfonsäuren, die eine sirupartige Flüssigkeit darstellen, nach Verdünnen mit der entsprechenden Menge Wasser bei Temperaturen von 120 bis 130° mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Bei dieser Temperatur destilliert das m-Kresol infolge Spaltung seiner Sulfonsäure mit Wasserdampf über, während zur Spaltung der p-Kresolsulfonsäure eine Temperatur von 140 bis 160° notwendig ist.

Bei einer Nachprüfung dieses Verfahrens ergab sich nun, daß die von Raschig angegebenen Temperaturen zur Spaltung der Sulfonsäuren nur ungefähre Gültigkeit besitzen, die genaue Spaltungstemperatur der 1-Methyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure vielmehr bei 116–119°, die der 1-Methyl-4-oxybenzol-3-sulfonsäure bei 133–136° liegt. Nach verschiedenen experimentellen Schwierigkeiten und einer genauen Bestimmung der Spaltungstemperaturen der einzelnen Phenolsulfonsäuren konnte dann festgestellt werden, daß diese Methode der Sulfonsäurespaltung weiter ausgebaut sich als geeignet erwies, sämtliche Teerphenole weitest gehend zu trennen, ja sogar quantitative Bestimmungen zu ermöglichen.

Es ist daher durch die im nachstehenden geschilderte Sulfonsäuretrennungsmethode erstmalig die Möglichkeit geschaffen worden, höhere Phenolhomologe nahezu in ihrer Gesamtheit zu erfassen. Weiter ist sie die erste Methode, um quantitative Bestimmungen durchzuführen, da sie äußerst genau arbeitet, und nicht zuletzt deshalb wichtig, daß mitunter Verunreinigungen z. B. der Kresole mit nur ganz wenigen Prozenten Xylenolen qualitativ einwandfrei bestimmt werden können, wie die nachfolgenden Teertrennungen ersehen lassen.

Die Herstellung der Sulfonsäuren geschieht wie folgt:

Das betreffende Phenol oder Gemisch von Phenolen wird mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure (D. 1,84) versetzt, gut durchgeschüttelt, bis Schichten- und Schlierenbildungen nicht mehr auftreten, und dann 3 Stunden lang im Trockenschrank auf 103° erhitzt, damit etwa gebildete, nur bei tieferen Temperaturen beständige o-Sulfonsäuren, wie die o-Phenolsulfonsäure, in die bei höheren Temperaturen stabile Form, die p-Säure, übergeführt werden.

Zur Bestimmung der Spaltungstemperaturen der Monosulfonsäuren wurden je 10 g Phenol mit der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure auf die oben erwähnte Weise sulfoniert und nach Erkalten mit 20%iger Schwefelsäure verdünnt, bis das Flüssigkeitsvolumen etwa 400–450 cm und die Siedetemperatur der Flüssigkeit 100–104° betrug. Bei den Teertrennungen wurde in der gleichen Weise verfahren, jedoch nur Wasser, nicht verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, da hier von 100 g Phenol ausgegangen wurde. Dieser Unterschied ist im folgenden begründet. Würde das Sulfonierungsgemisch ohne Verdünnung mit Wasserdampf behandelt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit sofort auf 200°. Die Anfangstemperaturen bei Sulfonsäurespaltungen dieser neu ausgearbeiteten Methode müssen bei 100–104° liegen, und die Sulfonsäuren sind dementsprechend mit Wasser zu verdünnen; da während der Spaltung jedoch die Temperatur bis 135° gesteigert und das Verfahren zweckmäßig in einem 1-Liter-Rundkolben vorgenommen wird, verkleinert sich zu Ende der Reaktion das Flüssigkeitsvolumen sehr merklich. Um daher in diesem Falle ebenfalls noch genügend Flüssigkeit (größere Flüssigkeitsmengen können bei diesen

<sup>14)</sup> D. R. P. 114 975 (Chem. Ztrbl. 1900, II, 1141).

Verfahren besser bei konstanter Temperatur gehalten werden) zu haben, wurde daher bei 10-g-Ansätzen mit verdünnter Schwefelsäure und bei 100-g-Ansätzen mit Wasser verdünnt.

Mit Wasserdampf werden zunächst die nicht sulfonierten Anteile der Phenole bei 100–104° überdestilliert. Anschließend wird die Lösung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner bei einem nur noch sehr geringen Dampfstrom eingengt und erst nach Erreichen der Spaltungstemperatur wieder kräftig Dampf durchgeleitet, der durch die siedende Lösung hindurchstreicht und abgespaltene Phenole mitnimmt. Die Regulierung der Temperatur kann genau auf 1° erfolgen; das Abblasen bei dieser Temperatur geschieht so lange, bis das übergehende wäßrige Destillat neben völliger Klarheit mit Eisenchloridlösung nur schwache Violettfröbung gibt. Darauf wird die Temperatur so lange gesteigert, bis das Destillat sich wieder zu trüben beginnt. Beendet sind Sulfonsäurespaltungen von Phenolen, wenn das wäßrige Destillat klar ist und die Sulfonierungsflüssigkeit mit Eisenchloridlösung keine Färbungen<sup>15)</sup> gibt. Auf diese Art ist es möglich, innerhalb eines Temperaturintervalles von 3° die Sulfonsäure völlig zu spalten und das Phenol in reiner Form wiederzuerhalten. Es wird aus dem Wasserdampfcondensat mit Äther aufgenommen und letzterer abdestilliert.

Die Sulfonierung verläuft ohne größere Abweichung stets zu 75–80% Ausbeute, der restliche Anteil ist teils nicht sulfoniert und wird daher bereits bei 100° abgeblasen oder ist verharzt. Im folgenden ist eine Aufstellung der Sulfonsäuren und deren sämtlichst erstmalig ermittelten Spaltungstemperaturen gegeben:

Stellenbezeichnung	Spaltungstemperatur
1-Oxybenzol-4-sulfonsäure . . . . .	123–126°
1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure . . . . .	133–136°
1-Methyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure . . . . .	116–119°
1-Methyl-4-oxybenzol-3-sulfonsäure . . . . .	133–136°
1,2-Dimethyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure . . . . .	115–118°
1,2-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfonsäure . . . . .	167–111°
1,3-Dimethyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure . . . . .	124–128°
1,3-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfonsäure . . . . .	121–125°
1,3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfonsäure . . . . .	> 105°
1,4-Dimethyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure . . . . .	115–118°
1-Äthyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure . . . . .	> 105°
1-Äthyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure . . . . .	125–130°
1-Äthyl-4-oxybenzol-3-sulfonsäure . . . . .	> 105°

Um festzustellen, ob die verhältnismäßig nur sehr geringen Abweichungen der Spaltungstemperaturen der Sulfonsäuren für praktische Trennungsversuche von Phenolen brauchbar sind, wurde ein Gemisch von Phenol, den isomeren Kresolen, 1,2-4-, 1,3-2-, 1,3-4- und 1,4-2-Xylenol einer Trennung über das Sulfonsäureverfahren unterworfen. Nach fraktionierter Destillation zu drei Fraktionen wurden diese sulfoniert, die Sulfosäuren gespalten und die abgespaltenen Phenole durch Überführung in die Arylglykolsäuren identifiziert. Sämtliche Phenole wurden in dem Gemisch zu 90–100%, also annähernd quantitativ, nachgewiesen.

<sup>15)</sup> Monosulfonsäuren geben Violettfröbung, Disulfonsäuren ein bläuliches Rot. (Fortsetzung folgt.)

## Die Bestimmung der gesättigten Anteile von Fetten mit Hilfe der Rhodanzahl.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 10. August 1928.)

Die bei Zimmertemperatur festen Säuren der Fette, in vielen Fällen identisch mit den gesättigten Säuren, lassen sich präparativ nach verschiedenen Methoden bestimmen. Man benützt in erster Linie die verschiedene Löslichkeit von Salzen der festen und flüssigen Säuren. Die von Gusserow<sup>2)</sup> vor gerade 100 Jahren angeregte Trennung mit Hilfe der Bleisalze wird meist in der Ausführungsform Twitchells<sup>3)</sup> angewandt; in 95%igem Alkohol sind die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren löslich, die der festen Säuren unlöslich. Wenig gebräuchlich und teils sehr ungenau ist die Benützung der Kalisalze (Niegemann<sup>4)</sup>, Fachini und Dorta<sup>5)</sup>, de Waele<sup>6)</sup>, Ammoniumsalze (David<sup>7)</sup>, Falciola<sup>8)</sup>, Bull und Fjellanger<sup>9)</sup> oder Lithiumsalze (Partheil und Ferié<sup>10)</sup>). Gute Erfolge werden in geeigneten Fällen mit der Thalliumsalz-Methode von Meigen und Neuburger<sup>11)</sup>, verfeinert von Holde, Selmi und Bleyberg<sup>12)</sup>, erhalten. Diese Methoden — auf die zahlreichen Arbeiten ihrer Anwendung und ihres Vergleiches kann hier nicht eingegangen werden — lassen

unter den bei Zimmertemperatur festen Säuren auch solche ungesättigter Natur (Erucasäure, isomere Ölsäuren usw.) finden; sie stellen also nicht eine Trennung in gesättigte und ungesättigte Bestandteile vor. Dieses Ziel erreichten Grün und Janko<sup>13)</sup> durch Überführung des Fettes oder der Fettsäuren in die Methyl- oder Äthylester, Bromierung derselben und Fraktionierung durch Destillation im hohen Vakuum. Die Siedepunkte der Ester gesättigter Säuren liegen erheblich unterhalb der Siedepunkte der Bromadditionsprodukte der ungesättigten Säureester. Letztere werden nach der Trennung mit Zink und alkoholischer Salzsäure entbromt. Die Methode hat gute Erfolge aufzuweisen<sup>14)</sup>. Twitchell<sup>15)</sup> schlug vor, die ungesättigten Säuren durch Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser in Oxy-säuren umzuwandeln, die sich von den gesättigten Säuren durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther unterscheiden. Ähnlich arbeitete schon Fahrion<sup>16)</sup> bei seinen Versuchen mit Leinöl. Dieses Prinzip hat Bertram<sup>17)</sup> jüngst zu einer geeigneten Trennung wie folgt angewandt: Man führt das Gemisch der Säuren in die Kaliseifen über, oxydiert diese bei tiefer Temperatur in alkalischer Lösung mit Permanganat, trennt die gesättigten Säuren von den gebildeten Oxy-säuren durch Extraktion mit Petroläther und reinigt sie zweimal über die Magnesiumsalze.

<sup>1)</sup> Teil meines Vortrags in der Fachgruppe für Fettchemie des Vereins deutscher Chemiker, 41. Hauptversammlung, Dresden 1928.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 27, 153 [1828].

<sup>3)</sup> Ind. engin. Chem. 13, 806 [1921].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 30, 206 [1917].

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 38, 18 [1914].

<sup>6)</sup> Analyst 39, 389 [1914].

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 151, 756 [1910].

<sup>8)</sup> Gazz. chim. Ital. 40, 217 [1910].

<sup>9)</sup> Apoth.-Ztg. 31, 55 [1916].

<sup>10)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 241, 561 [1903].

<sup>11)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 29, 342 [1923].

<sup>12)</sup> Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 277, 298 [1924].

<sup>13)</sup> Ebenda 41, 553, 572 [1921].

<sup>14)</sup> Grün u. Wirth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2197 [1922]. Fricke, Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 42, 297 [1922]. Tsujimoto, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 33 [1923]. Toyama, ebenda 31, 244 [1924].

<sup>15)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 16, 1002 [1897].

<sup>16)</sup> Ztschr. angew. Chem. 16, 1198 [1903].

<sup>17)</sup> Diss. Delft 1928. Referat Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 179 [1928].