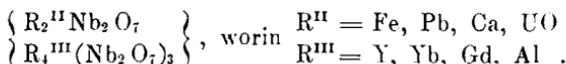


morphe Beimischung in Form von Metatitanat <sup>1)</sup> enthalten. Man erhält damit für die Grundmasse des Minerals die Formel



Auch bei dieser Berechnung verbleibt ein Rest von ca. 1% ungesättigter Säure; dieser Umstand erklärt sich dadurch, daß das Mineral, wie unter dem mikroskopischen Befund erwähnt worden ist, Anzeichen einer geringfügigen Zersetzung trägt. Zwischen den Molekülen  $R_2^{II} Nb_2 O_7$  und  $R_4^{III} (Nb_2 O_7)_3$  besteht kein deutliches stöchiometrisches Verhältnis; beide können sich, wie im Samarskit und Yttrotantalit, offenbar isomorph vertreten.

Überhaupt ist das Mineral zwischen Samarskit und Yttrotantalit einzureihen.

Anorgan.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule und Kgl. Geol. Landesanstalt Berlin.

### 338. R. Pummerer:

#### Notiz zur Darstellung von Benzolsulfochlorid.

(Eingegangen am 1. Juni 1909.)

F. Ullmann und J. Korselt<sup>2)</sup> empfehlen bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Chlorbenzol die Verwendung einer Kältemischung; ich habe dagegen kürzlich<sup>3)</sup> gezeigt, daß eine Temperatur von 25° vorteilhafter ist. Andererseits ist beim Benzol die Ullmannsche Vorschrift (Organ.-chem. Praktikum), die bei +5° arbeitet und weniger Chlorsulfonsäure verbraucht, der meinigen<sup>3)</sup> vorzuziehen. Bei Nacharbeitung seines Verfahrens in meiner Apparatur (Rührwerk) erhielt ich aus 100 g Benzol bei 24-stündiger Dauer (Versuch Nr. 2) 64.57% der Theorie. Meine Beobachtungen beim Chlorbenzol, verglichen mit den beiderseitigen Benzolsulfochloridausbeuten, legten nun die Vermutung nahe, daß, entgegen meiner früheren Annahme, auch beim Benzol höhere Temperatur für die Sulfochloridbildung günstig sei<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. Brögger, die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge, Christiania 1906, S. 157.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 642 [1907]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1804 [1909].

<sup>4)</sup> Wie ich aus dem letzten Heft dieser Berichte, S. 2057, ersehe, hat auch Hr. Ullmann neuerdings bei höherer Temperatur (15–20°) aus 20 g Benzol gegen früher (58%) eine bessere Ausbeute (62%) an Sulfochlorid erhalten. Seine Versuchsdauer beträgt 1 Stunde, vgl. Versuch 4 meiner Tabelle. Ich verarbeite die fünffachen Materialmengen unter Rühren.

Die folgende Tabelle zeigt, daß tatsächlich beim Benzol eine ähnliche Temperaturwirkung wie beim Chlorbenzol vorliegt. Nach den beiden letzten Versuchen zu urteilen, ist die Methode noch weiterer Verbesserung fähig. Es wurden immer 100 g Benzol in 250 ccm Chlorsulfonsäure eingetragen, die Eintropfdauer betrug  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden.

Nr.	Temperatur und Dauer des Versuchs	Benzol-sulfochlorid		Destillationsrückstand g (rohes Sulfobenzid)
		g	(% d. Th.)	
1	3 St. bei 5°	115	(50.87)	18
2	3 St. bei 5°, darn 18 St. bei 16°	146	(64.57)	28
3	8 St. bei — 5° bis (— 10°), dann 12 St. bei 15°	136,1	(60.2)	29.8
4	20 St. bei 15—20°	159	(70.22)	16.7
5	3 St. bei 25—30°	155	(68.55)	13.2

### 339. Rudolf Pummerer: Über Brom-Additionsprodukte von Aryl-thioglykolsäuren.

[Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1909.)

Vor einigen Jahren haben A. Hantzsch und W. Graf<sup>1)</sup> Additionsprodukte von Brom an tertiäre Amine beschrieben, kürzlich berichteten W. Tschelinzeff und W. Kepowaloff über Ätheroxoniumdibromide<sup>2)</sup>. Analoge Verbindungen sind bei aliphatischen Sulfiden schon seit langer Zeit bekannt<sup>3)</sup>, bei der Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfid wurde dagegen direkt Kernsubstitution beobachtet<sup>4)</sup>.

Im Folgenden werden einige Brom-Additionsprodukte von Arylthioglykolsäuren beschrieben. Phenyl-thioglykolsäure-dibromid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$



, ist eine gut krystallisierende, aber unbeständige, gelbe Verbindung, die das Halogen sehr locker gebunden hält. Feuchtes Jodkalium-Stärke-Papier wird gebläut, Alkohol oder Xylol wirken zum großen Teil bromentziehend. Daneben tritt immer die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2154 [1905]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1531 [1909].

<sup>3)</sup> Cahours, Ann. d. Chem. **135**, 355 [1865]; Patein, Bl. [2] **50**, 202 [1888].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **26**, 2818 [1893] und **28**, 2321 [1895].