

Pulver, das über 300° schmilzt. Es bleibt beim Auflösen des bei der Oxydation sich ausscheidenden Braunsteins in schwelliger Säure als weißes Pulver zurück, das aber trotz gründlichen Auswaschens mit Salzsäure etwas Mangan zurückhält. Um dieses zu beseitigen und das Tetrasulfon rein zu erhalten, löst man die noch manganhaltige, trockne Substanz in kalter, konzentrierter Schwefelsäure auf und gießt dann diese, meist nur schwach gefärbte Lösung in viel eiskaltes Wasser. Hierdurch wird das Tetrasulfon unverändert und zwar völlig manganfrei als weißes, sandiges Pulver gefällt. Analyse des so gereinigten Tetrasulfons:

0.1168 g Sbst.: 0.2008 g SO₄Ba.

C₂₂H₂₈O₈S₄. Ber. S 23.38. Gef. S 23.60.

Da die Substanz in allen bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte ihr Molekulargewicht nicht ermittelt werden. In Analogie mit den Trithioaldehyden und Trithioketonen, welche unter denselben Bedingungen, also durch Permanganat-Oxydation, entsprechende Trisulfone liefern, darf wohl mit Recht angenommen werden, daß auch bei der Oxydation des cyclischen *m*-Xylylenmercaptols des Acetons das Doppelmolekül, also der sechzehngliedrige Ring, erhalten bleibt.

634. Jul. Obermiller: Über den Nachweis von *ortho*- und *para*-ständigen Sulfoxygruppen bei Phenol-sulfonsäuren.

[Dritte¹⁾ Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

Bekanntlich werden Phenole wie auch Aniline bei der Behandlung mit Halogenen, wozu am besten Brom sich eignet, ganz allgemein in ihre 2.4.6-Trihalogen-derivate umgewandelt, wobei die in den betreffenden 2-, 4- oder 6-Stellungen etwa sich befindlichen Sulfoxy- oder Carboxylgruppen in Form von Schwefelsäure bzw. von Kohlensäure abgespalten werden. Die in dem speziellen Fall der Sulfonsäuren sich abspaltende Schwefelsäure kann nun sehr leicht in Form von Bariumsulfat zur Wägung gebracht werden, und man ist dadurch in die Lage versetzt, auf analytischem Wege quantitativ festzustellen, wie viel solche Sulfoxygruppen in *ortho*- bzw. in *para*-Stellung sich befinden haben.

Leider sind aber die hiernach zu erhaltenden Resultate nicht ohne weiteres ganz einwandfrei. Wie ich im Falle der Phenolsulfonsäuren nämlich feststellen konnte, findet eine glatte Abspaltung der

¹⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 3623 [1907] und **41**, 696 [1908].

betreffenden Sulfoxygruppen bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei größerem Bromüberschuß im besten Fall nur äußerst langsam statt, und andererseits pflegt dann jeder Bromüberschuß bei genügend langer Einwirkungszeit die Veranlassung dazu wieder zu sein, daß zu viel Bariumsulfat gefunden wird. Eine Beobachtung dieser Art wurde auch vor Jahren in den Elberfelder Farbenfabriken durch K. Brenzinger¹⁾ schon gemacht, dem es gelungen war, durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von *m*- und von *p*-Sulfanilsäure nur die *para*-ständige Sulfoxygruppe abzuspalten, so daß er aus der Menge der dadurch entstandenen Schwefelsäure auf den Gehalt des Gemisches an *para*-Säure schließen konnte. In dem vorliegenden Fall der Phenolsulfonsäuren fand ich beispielsweise nach etwa 40 Minuten langem Stehen einer entsprechenden Lösung mit der 2–3-fachen Menge des theoretisch notwendigen Broms bei nur 40–45° stets mehrere Prozente Bariumsulfat zu viel. Aus diesem Grunde dürfte auch den von Gerhard Hübner²⁾ neuerdings mitgeteilten Versuchen dieser Art, wobei die Phenolsulfonsäurelösung mit noch weit größeren Bromüberschüssen sogar gekocht worden war, keine hinreichende Genauigkeit zukommen — ganz abgesehen davon, daß dieser Autor in einzelnen Fällen keineswegs sich darüber klar war, welcher Art die von ihm untersuchten Sulfonsäuren überhaupt waren, oder wie groß ihre Menge war.

Der Grund für den von der Größe des Bromüberschusses anscheinend also abhängigen Analysenfehler ist wohl in der dadurch hervorgerufenen Bildung von zu hoch bromierten Nebenprodukten zu suchen, die als braunrote, in Alkohol weit schwerer als Tribomphenol lösliche Verbindungen oder Öle auftreten, und welche in irgend einer Form Bariumsalze vielleicht zu Boden zu reißen vermögen. Jedenfalls enthielt das geglühte Bariumsulfat in allen Fällen trotz vorangegangenen, sehr sorgfältigen Auswaschens stets gewisse Mengen säurelöslicher Bariumsalze. Da diese Bildung der überbromierten Nebenprodukte durch Mineralsäuren sehr stark zurückgedrängt wird, so hielt ich es für zweckmäßig, die Abspaltung in ziemlich stark salzsaurer Lösung vorzunehmen.

Das Brom setzte ich hierbei in Form einer vielfach so genannten »Bromlauge« zu, d. h. einer wäßrigen Bromat-Bromid-Lösung von konstant bleibendem Gehalt an aktivem Brom, welche letzteres dann erst in der salzsauren Reaktionsflüssigkeit in Freiheit gesetzt wurde. Diese Bromlauge stellte ich her durch Auflösen von 1% bromsaurem Natrium — oder auch von 1.1% bromsaurem Kalium — und von 5% Kaliumbromid (= etwa $\frac{1}{3}$ Überschuß) in Wasser. Nach einer Be-

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1896, 131.

²⁾ Chem.-Ztg. 1908, 485.

stimmung mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung in salzsaurer Lösung besaß dieselbe in drei verschiedenen Fällen ziemlich genau den theoretisch zu erwartenden Gehalt an 3.1—3.2% aktivem Brom.

Um ein Maß sodarn für den in möglichst geringer Menge jeweils zuzusetzenden Bromüberschuß zu haben, stellte ich zuerst einmal fest, wie viel überschüssiges Brom überhaupt notwendig war, um der salzsauren Reaktionsflüssigkeit eine eben deutlich sichtbare Gelbfärbung zu erteilen. Wie ich durch vorsichtigen Zusatz der Bromlauge zu 100 ccm einer verdünnten Salzsäure von genau derselben Konzentration, wie sie die Reaktionsflüssigkeit besaß, und die hergestellt wurde durch Verdünnen einer Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 auf das 10-fache Volumen, feststellen konnte, waren hierzu etwa 0.3 ccm Bromlauge = 0.009 g Brom notwendig. Für Vergleichszwecke stellte ich mir nun zwei verschieden gefärbte solche Lösungen her, indem ich je 100 ccm der verdünnten Salzsäure mit genau 0.3 ccm bzw. 0.4 ccm Bromlauge versetzte. Die Intensität der in den beiden Fällen dadurch hervorgerufenen Gelbfärbung bezeichne ich mit Intensität 0.3 und mit Intensität 0.4, und ich bemerke hierzu, daß diese Vergleichslösungen nicht einfach mit Wasser hergestellt werden dürfen, dem etwa nur die zum Freimachen des aktiven Broms nötige Säuremenge zugesetzt wird, weil eine rein wäßrige Lösung von Brom eine weit intensivere Färbung besitzt als eine solche salzsaure Lösung. Die genauere Beurteilung der in der Reaktionsflüssigkeit jeweils vorhandenen geringen Menge eines Bromüberschusses mit Hilfe der beiden Vergleichslösungen dürfte bei einem auch nur halbwegs geübten Auge auf keine zu großen Schwierigkeiten stoßen. Man stellt hierzu die zu vergleichenden Lösungen am besten neben einander auf einen weißen Untergrund und betrachtet sie in der Durchsicht gegen einen hellen Hintergrund bei zerstreutem Tageslicht.

Nach einer sehr großen Anzahl von Versuchen, die ich in dieser Richtung mit drei verschiedenen Phenolsulfonsäuren ausgeführt hatte, schien mir die folgende Abspaltungsvorschrift zu recht brauchbaren Resultaten zu führen:

100 ccm einer Lösung, welche 0.2—0.3 g eines phenolsulfonsauren Salzes, sowie die dreifache Menge davon an Bariumchlorid¹⁾ und 10 ccm einer konzentrierten Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 nebst der nötigen Menge Wassers enthalten, werden in einem Becher-

¹⁾ Das Bariumchlorid setzte ich aus dem Grunde schon gleich von Anfang an zu, um nach dieser Vorschrift direkt auch die oft sehr charakteristischen Bariumsalze der verschiedenen Phenolsulfonsäuren untersuchen zu können, bei denen ein Teil der sich abspaltenden Schwefelsäure ja doch gleich mit ausfallen würde.

glas (ca. 400 ccm fassend), in dem ein Thermometer sich befindet, auf 60—65° angewärmt. Hierauf läßt man unter gelindem Umschwenken so viel der oben erwähnten, etwa 3-prozentigen Bromlauge mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Tropfen pro Sekunde zulaufen, bis eine deutliche Trübung erfolgt oder aber, wo die Flüssigkeit so lange klar bleibt, wie im Falle der *para*-Monosulfonsäure z. B., bis die Färbungsintensität 0.4 momentan bestehen bleibt. Die inzwischen etwas kälter gewordene Reaktionsflüssigkeit bringt man sodann wieder auf 60—65° und hält von jetzt ab stets genau auf dieser Temperatur, indem man das Becherglas etwa auf eine Asbestplatte stellt, die von unten her mit der entsprechend gestellten Stichflamme eines sogenannten Sparbrenners beheizt wird. Ein Sinken der Temperatur läßt sich auf diese Weise durch ein kurzes Aufdrehen des ganzen Brenners sehr rasch wieder beheben.

Nachdem die Reaktionsflüssigkeit bei 60—65° nun wieder absolut farblos geworden ist, setzt man ihr jetzt nur noch je 0.4 ccm Bromlauge (= 10 Tropfen aus meiner Bürette) auf einmal zu, und läßt sie vor einem jeden neuen solchen Zusatze ebenfalls wieder vollständig farblos werden. Sobald noch 1 Min. nach einem derartigen Zusatze eine sehr deutlich sichtbare Gelbfärbung stehen geblieben ist, sucht man eine genügende Klärung der Flüssigkeit, die unter Zusammenballen des Tribromphenols mit dem Bariumsulfate erfolgt, durch ein wiederholtes kräftiges, aber sehr vorsichtiges Umschwenken herbeizuführen, was etwa 10—15 Min. in Anspruch nimmt.

Die so genügend geklärte Flüssigkeit bringt man hierauf durch Zusatz von Bromlauge von neuem wieder auf Intensität 0.4 und läßt jetzt, unter allenfalls nur äußerst gelindem Umschwenken, möglichst ruhig bei 60—65° stehen, um unnötige Bromverluste durch Abdunstung zu vermeiden. Erfolgt nun innerhalb von 5 Min. eine höchstens kaum sichtbare, weitere Trübung, und ist nach dieser Zeit die Intensität der Färbung auch auf mindestens 0.3 noch geblieben, dann ist die Abspaltung beendet, und man setzt zur Entfernung der geringen Menge des im Überschusse noch vorhandenen Broms 2 Tropfen einer vielleicht 20-prozentigen alkoholischen Phenollösung zu, die das Brom von etwa 3 ccm Bromlauge zu binden vermögen.

Ist in diesen 5 Min. aber eine stärkere Trübung noch aufgetreten, und ist die Intensität der Färbung dabei sehr deutlich schwächer als 0.3 geworden, dann führt man von neuem wieder eine Klärung herbei und bringt durch Zusatz einer genügenden Menge von Bromlauge abermals auf die Intensität 0.4, was noch so oft zu wiederholen ist, bis die angeführten Bedingungen erfüllt sind.

Frühestens 2—3 Min. nach dem Phenol-Zusatze setzt man sodann zur Lösung des ausgeschiedenen Tribromphenols 70 ccm Alkohol zu

und erhitzt unter ständigem Umrühren, bis das Tribromphenol vollkommen in Lösung gegangen ist und keine, oder doch höchstens nur noch sehr wenige, schwerer lösliche Öltröpfchen in dem Niederschlage vorhanden sind. Unter wiederholtem Aufrühren dieses letzteren hält man die Flüssigkeit noch mindestens 40—60 Min. lang in der Nähe des Siedepunktes, bis das Bariumsulfat vollkommen klar sich abgesetzt hat und auch keine Spur von Öltröpfchen mehr darin enthalten ist, welche letztere meist braunrot gefärbt sind und nach dem oben Gesagten von überbromierten Nebenprodukten herzurühren scheinen. Daß infolge des Zusatzes von Alkohol eine Abscheidung von Bariumchlorid etwa erfolgen könnte, dürfte übrigens nicht zu befürchten sein, da ich nach Zusatz von selbst 100 ccm Alkohol zu einer solchen Lösung, welche sogar 5 g Bariumchlorid enthielt, auch bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von drei Tagen noch keine Ausscheidungen wahrnehmen konnte.

Vom klar abgesetzten Bariumsulfate wird schließlich noch warm abfiltriert, um das sehr leicht erfolgende Auskrystallisieren von Tribromphenol zu vermeiden. Das Bariumsulfat wird sodann zuerst direkt in Bechergläse etwa 5-mal mit heißem 50-prozentigem Alkohol vorsichtig gewaschen und dann mit demselben Alkohole auch noch das Filter, ehe der Niederschlag in bekannter Weise mit heißem Wasser weiter behandelt wird, um nach genügendem Auswaschen geblüht und gewogen zu werden.

Nach dieser Methode führte ich die Abspaltung der Sulfoxylgruppen der *o*- und der *p*-Phenolsulfonsäure, sowie auch der 2,4-Disulfonsäure aus. Ich benutzte hierzu die nach meinen früheren Untersuchungen¹⁾ besonders charakteristischen und leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Salze der drei Säuren. Im Falle der *ortho*-Säure, deren Konstitution übrigens von Barth und Senhofer²⁾ durch ihre Umwandlung in Brenzcatechin festgestellt worden war, war dies das Monobariumsalz, das 1 Mol. Wasser enthält. Im Falle der *para*-Säure sodann, welche Kekulé³⁾ zur Feststellung der Konstitution z. B. in *p*-Dichlorbenzol umzuwandeln vermochte, war dies das Magnesiumsalz, das 8 Mol. Krystallwasser besitzt. Im Falle der 2,4-Disulfonsäure schließlich war es das hierzu verwendete Dibariumsalz mit 4 Mol. Krystallwasser, das durch besonders charakteristische Eigenschaften ausgezeichnet ist. Die *para*-Stellung der einen Sulfoxylgruppe dieser letzteren Säure wurde unter anderen von Engelhardt

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3623, 3640 [1907]; D. R. P. 202168.

²⁾ Diese Berichte **9**, 969 [1876].

³⁾ Diese Berichte **6**, 943 [1873].

und Latschinow¹⁾) dadurch bewiesen, daß sie diese Disulfonsäure direkt aus der *para*-Monosulfonsäure durch eine vorsichtige Weitersulfonierung erhalten konnten, und die *ortho*-Stellung der anderen der beiden Sulfoxygruppen ging daraus hervor, daß Barth und v. Schmidt²⁾) bei der vorsichtigen alkalischen Verschmelzung dieser Disulfonsäure eine Brenzcatechinmonosulfonsäure bekamen.

Um aus der Menge des bei der Behandlung dieser Salze mit Brom erhaltenen Bariumsulfates nun einen Schluß auf die Anzahl der abgespaltenen *ortho*- oder *para*-ständigen Sulfoxygruppen, bzw. auf die Vollständigkeit dieser Abspaltung, ziehen zu können, setzte ich die den betreffenden Salzen äquimolekulare Menge von Bariumsulfat, die hierzu übrigens gleichfalls erst in Prozenten berechnet wurde, = 100 % und berechnete dann weiter, wieviel von den letzteren Prozenten die tatsächlich gefundene Menge von Bariumsulfat entsprach. Je 100 derartige Prozente gefundenen Bariumsulfates würden dann also je einer einzigen abgespaltenen *ortho*- oder *para*-ständigen Sulfoxygruppe entsprechen.

Bariumsalz der *ortho*-Säure: 0.2194 g Sbst.: 0.2070 g BaSO₄. — 0.2254 g Sbst.: 0.2124 g BaSO₄. — 0.2739 g Sbst.: 0.2580 g BaSO₄.

Magnesiumsalz der *para*-Säure: 0.2129 g Sbst.: 0.1933 g BaSO₄. — 0.2180 g Sbst.: 0.1974 g BaSO₄. — 0.2929 g Sbst.: 0.2652 g BaSO₄.

Bariumsalz der 2.4-Disulfonsäure: 0.2094 g Sbst.: 0.2149 g BaSO₄. — 0.2371 g Sbst.: 0.2419 g BaSO₄. — 0.2989 g Sbst.: 0.3034 g BaSO₄.

	Äquivalente Menge von BaSO ₄	Gefundene Menge von BaSO ₄	Daraus be- rechnete Menge abge- spaltener Sulfoxy- gruppen (100 % = 1 Sulf- oxygruppe)
	%	%	%
<i>ortho</i> -sulfonsaures Ba (Mol.-Gew. 501.6)	93.085	94.3	101.3
		94.2	101.2
		94.2	101.1
<i>para</i> -sulfonsaures Mg (Mol.-Gew. 514.688)	90.720	90.8	100.1
		90.5	99.8
		90.5	99.8
2.4-disulfonsaures Ba (Mol.-Gew. 461.616)	50.574	102.6	202.9
		102.0	201.7
		101.5	200.7

¹⁾ Ztschr. f. Chem. 1869, 298.

²⁾ Diese Berichte 12, 1260 [1879].

Aus diesen Resultaten, die in einer einzigen Versuchsreihe direkt hinter einander erhalten worden sind, geht hervor, daß trotz des äußerst geringen Bromüberschusses eine sehr große Neigung hierbei noch vorhanden ist, etwas zu viel Bariumsulfat zu ergeben, und zwar normaler Weise anscheinend bis zu 1.5% zu viel auf je 100% des Bariumsulfates. Die Brauchbarkeit der Methode dürfte dadurch aber nicht erheblich beeinträchtigt werden, besonders wenn es sich, wie in dem Falle der 2.4-Disulfonsäure z. B., in erster Linie nur darum handeln sollte, festzustellen, ob die beiden vorhandenen Sulfoxygruppen in *ortho*- bzw. in *para*-Stellung sich befinden, wobei man für eine jede solche Sulfoxygruppe ja 100% der äquivalenten Menge Bariumsulfat finden muß.

Daß im Falle der *para*-Säure ziemlich genau die theoretisch zu erwartende Menge Bariumsulfat gefunden worden ist, dürfte dadurch vielleicht zu erklären sein, daß hierbei ein kleinerer Teil der Sulfoxygruppen der Abspaltung sich entzogen hat, wodurch der andere Fehler dann kompensiert worden wäre. Jedenfalls läßt sich eine *para*-ständige Sulfoxygruppe nur erheblich schwerer abspalten, als eine *ortho*-ständige solche Gruppe, denn im Falle der *ortho*-Säure war in dem Augenblicke, wo nach der Vorschrift die erste Klärung der Reaktionsflüssigkeit herbeizuführen war, die Abspaltung für gewöhnlich schon beendet, während bei der *para*-Säure dann ein noch mindestens 3—4-maliger, weiterer Zusatz von Bromlauge nötig war. Diese größere Haftfestigkeit der *para*-ständigen Sulfoxygruppe steht übrigens durchaus im Einklänge mit meinen früheren Feststellungen dieser Art¹⁾.

Bemerken möchte ich an dieser Stelle noch, daß man aus der Menge des bei diesen Abspaltungen verbrauchten Broms jedenfalls nicht ohne weiteres einen Schluß auf die Menge des in sulfoniertem Zustande vorhanden gewesenen Phenols ziehen darf, da größere Bromverluste dabei unvermeidlich zu sein scheinen. Ich mußte nämlich durchweg etwa 10% mehr Brom zusetzen, als der Theorie nach zu erwarten gewesen wäre.

Zum Schlusse habe ich noch einige frühere Angaben (*loc. cit.*) über gewisse Salzanteile richtig zu stellen, die ich in geringer Menge bei der fraktionierten Krystallisation der Salze des Phenolsulfonsäure-Gemenges erhalten und als »Salze mit noch unsicherer oder unbekannter Konstitution« bezeichnet hatte.

Das dort erwähnte »SO₃H-Aluminiumsalz aus der *para*-Sulfonierung«, bei dem nach meinen damaligen Ausführungen die Hydroxygruppe des Phenols an der Salzbildung jedenfalls nicht teil-

¹⁾ Diese Berichte 40, 3626 [1907].

genommen haben konnte, erwies sich als das ganz normale und sehr charakteristische Magnesiumsalz der *para*-Säure. Diese Verwechslung ist dadurch zu erklären, daß das Salz aus einer sehr stark eingedampften Lösung von Aluminiumsalzen langsam auskristallisiert war, in welcher letztere ich die in der Mutterlauge des *p*-Magnesiumsalzes verbliebenen Salze umgewandelt hatte, und zwar durch ein längeres Kochen mit Kalkmilch und Umsetzen des dadurch entstandenen Calciumsalzes mit Aluminiumsulfat. Hierbei hat sich dann eben ein kleinerer Teil von Magnesiumsalzen der Umsetzung entzogen.

Das »SO₃H-Magnesiumsalz aus der *ortho*-Sulfonierung« sodann, das ich vermutungsweise als das noch unreine Salz der Phenol-*m*-sulfonsäure angesprochen hatte, erwies sich gleichfalls als zum jedenfalls weitaus größten Teile aus diesem Salze der *para*-Säure bestehend. Das konnte durch die bei der Einwirkung von Brom stattfindende Abspaltung einer relativ großen Menge von Schwefelsäure und die gleichzeitig dabei erfolgende Bildung von Tribromphenol unzweifelhaft festgestellt werden. Die über gewisse Eigenschaften der Phenol-*m*-sulfonsäure dort gemachten Ausführungen waren deshalb zum mindesten sehr verfrüht.

Weiter erwies sich das »SO₃H-Bariumsalz aus der *ortho*-Sulfonierung«, das ich in einer Menge von nur etwa 0.5 g dort erhalten hatte, als — anorganisches Bariumchlorid!!

Das »OH-Magnesiumsalz aus der Disulfonierung« schließlich, bei dem auch die Phenol-Hydroxylgruppe an der Salzbildung sich beteiligt haben mußte, erwies sich als stark calciumsalzhaltig. Da dieses Salz auch nach mehrmaligem Umkristallisieren weder seine äußere Form, noch seine »Löslichkeitszahl« geändert hatte, so schien es sich dabei um ein isomorphes Gemenge zu handeln, das vielleicht aus dem betreffenden Calciumsalze der 2.4-Disulfonsäure und dem Magnesiumsalze der *o*-Monosulfonsäure bestand, die beide ziemlich leicht kristallisieren, und von denen speziell das *ortho*-Salz genau dieselbe Löslichkeitszahl besitzt wie das Mischsalz. Nach 6-stündigem Erhitzen auf 160—170° war das Gewicht des Salzes konstant geworden; es hatte dabei in zwei verschiedenen Fällen 22.8% bzw. 23.1% Wasser verloren. Auf das so erhaltene wasserfreie Salz ließ ich sodann nach der obigen Vorschrift Brom einwirken und erhielt dabei neben Tribromphenol in ebenfalls zwei Fällen eine Menge von 144.4 bzw. 143.8% Bariumsulfat = durchschnittlich 144.1%, was die Vermutung begründete, daß es sich dabei um ein Gemisch von Salzen der beiden erwähnten Sulfonsäuren handelte. Würde das Salz nämlich ausschließlich ein OH-Magnesiumsalz gewesen sein, so würde das monosulfonsaure Salz dieser Art einer Menge von 118.8% und das 2.4-di-

sulfonsaure Salz bei Abspaltung von beiden Sulfoxygruppen einer Menge von 162.2% Bariumsulfat entsprechen haben. Aus der tatsächlich gefundenen Menge von 144.1% Bariumsulfat würde sich in diesem Falle ein Gehalt des Salzgemisches von 58.3% 2,4-disulfonsaurem Salz berechnen. Ganz ähnlich würde sich dann im anderen Falle, daß das Gemenge nur aus OH-Calciumsalzen bestanden hätte, daraus ein Gehalt von 85.2% des 2,4-disulfonsauren Salzes berechnen. Da ein Gemenge von beiden Salzarten aber vorlag, so dürfte der Gehalt desselben an dem Salze der 2,4-Disulfonsäure etwa zwischen 58.3% und 85.2% liegen.

Stuttgart. Kgl. Technische Hochschule. Institut für Elektrochemie und Technische Chemie.

635. William J. Wohlleben: Zur Kenntnis der Monohalogenphenole.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Wer die Reihen der einfachsten Benzolderivate systematisch durchmustert, wird manche unerwartete Lücke finden, so namentlich bei den Monohalogenphenolen. Daß von den Fluorphenolen nur das *p*-Isomere dargestellt worden ist, dürfte allerdings nicht allzusehr überraschen, sind doch die fluorierten Substitutionsprodukte überhaupt Stiefkinder der Forschung. Erstaunlicher aber ist, daß die Chlor-Brom- und Jodphenole, die sämtlich und zwar teilweise schon lange bekannt sind, verhältnismäßig wenig untersucht worden sind, so daß viele ihrer nächsten Abkömmlinge, z. B. die Acetylverbindungen, fehlen, deren Darstellung bei anderen Phenolen kaum jemals verabsäumt wird. Diese Vernachlässigung der Halogenphenole dürfte auf verschiedene Gründe zurückzuführen sein: Bei einigen Gliedern dieser Gruppe auf ihren widerlichen, lange anhaftenden Geruch, bei anderen darauf, daß sie rein und in größerer Menge nicht gerade leicht zu erhalten sind, endlich wohl auch darauf, daß die Halogenphenole sich im allgemeinen zu Kondensationen viel weniger geeignet erwiesen haben, als die halogenfreien Phenole.

Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich es unternommen, die drei Chlor- und die drei Bromphenole, sowie das *p*-Jodphenol durch Darstellung einfacher Abkömmlinge näher zu charakterisieren, sowie einige einander widersprechende Angaben in diesem Gebiete zu prüfen.