

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.

*Derivate der Chlor-phenole.*

Alle von mir untersuchten Proben von käuflichem *o*-Chlor-phenol erwiesen sich als mehr oder weniger unrein. Eine Probe, die den theoretisch berechneten Chlorgehalt besaß, wurde nach dem Verfahren von Schotten-Baumann direkt benzoyliert, wobei sich ein dickes Öl ausschied, das über Nacht teilweise erstarrte. Der feste, kleinere Anteil erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als absolut chlorfreies Phenylbenzoat (mikroskopische, farblose Prismen vom Schmp. 70<sup>o</sup>).

$C_{13}H_{10}O_2$ . Ber. C 78.78, H 5.05.

Gef. » 78.88, » 5.02<sup>2)</sup>.

Demnach muß die benzoylierte Probe als ein Gemisch von Phenol mit Chlorphenol und höher chlorierten Produkten betrachtet werden.

Die Reinigung der technischen Präparate von *o*-Chlor-phenol (Schmp. 7<sup>o</sup>) ist nicht leicht. Durch Ausfrierenlassen des Phenols (Schmp. 42<sup>o</sup>) ist — wenigstens beim Arbeiten im kleinen — keine vollständige Trennung vom Phenol zu erreichen, noch weniger durch Destillation (Sdp. des Chlorphenols 176<sup>o</sup>, des Phenols 183<sup>o</sup>). Schließlich gelangte ich dadurch zu einem Produkt von recht befriedigender Reinheit, daß ich ein käufliches *o*-Chlorphenol mit einem reichlichen Überschuß von 10-prozentiger Kaliumcarbonatlösung durchschüttelte, wobei es in Lösung ging. Das *o*-Chlorphenol bildet dabei (gleich dem *m*- und dem *p*-Isomeren — s. unten) ein Phenolat, das Phenol bekanntlich nicht<sup>3)</sup>. Nun wurde letzteres mit Äther ausgeschüttelt und die hinterbleibende alkalische Schicht mit Salzsäure übersättigt. Das ausfallende Chlorphenol wurde über Calciumchlorid getrocknet und zweimal fraktioniert. Es siedete konstant, hatte den verlangten Chlorgehalt (ber. Cl 27.63, gef. Cl 27.44) und diente in dieser Form zur Darstellung der unten genannten Abkömmlinge, wobei Nebenprodukte, die auf eine Beimengung hätten schließen lassen, nicht beobachtet wurden. Leider ist dieses Reinigungsverfahren<sup>4)</sup> sehr verlustreich: es ergab nur etwa 20% des Ausgangsmaterials an reinem *o*-Chlorphenol.

*o*-Chlorphenyl-acetat wurde durch 10 Min. langes Kochen von 10 g *o*-Chlorphenol mit 45 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g entwässertem Natriumacetat dargestellt. Das von dem überschüssigen Anhydrid und Natriumsalz in der üblichen Weise befreite ölige Rohprodukt wurde über Calciumchlorid scharf getrocknet und unter vermindertem Druck zweimal vorsichtig destilliert. Sdp. 103<sup>o</sup> <sup>5)</sup> (15 mm). Das wasserheißes Destillat erstarrt in einer Mischung von festem Kohlendioxyd und

<sup>2)</sup> Nach Guareschi 68—69<sup>o</sup> (Ann. d. Chem. **171**, 140 [1873]).

<sup>3)</sup> Die Analysenprotokolle, sowie sonstige nähere Angaben finden sich in meiner gleich betitelten Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1909.

<sup>4)</sup> Vgl. Baumann, diese Berichte **10**, 686 [1877].

<sup>5)</sup> Vgl. auch E. Merck, D. R.-P. 76597, diese Berichte **27**, Ref. 957 [1894].

<sup>6)</sup> Skala bis zum Siedepunkt im Dampf; so auch bei allen folgenden Siedepunkt-Angaben. Die Schmelzpunkte sind dagegen unkorrigiert angegeben.

Äther zu weißen, konzentrisch gruppierten Prismen vom Schmp. — 20.5° bis — 19.5°. Das spez. Gewicht wurde mit einem Pykuometer nach Sprengel-Ostwald ermittelt zu  $D_4^{20} = 1.2166$ .

$C_8H_7O_2Cl$ . Ber. Cl 20.82. Gef. Cl 20.55 (nach Carius).

*o'*-Chlorphenyl-*m*-nitrobenzoat,  $ClC_6H_4.O.CO.C_6H_4.NO_2$ , scheidet sich aus, wenn eine Lösung von 2 g *o*-Chlorphenol in 80 g 10-prozentiger Natronlauge mit 6 g *m*-Nitrobenzoylchlorid bei 35—50° kräftig geschüttelt wird. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser schmilzt das Produkt konstant bei 93°. Es krystallisiert aus Ligroin in Büscheln farbloser Prismen und besitzt überhaupt ein großes Krystallisationsvermögen, so daß es sich gut zur Charakterisierung des *o*-Chlorphenols eignet. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig schon in der Kälte, leicht auch in heißem Alkohol.

$C_{13}H_9O_4NCl$ . Ber. Cl 12.79, N 5.05.

Gef. » 12.42, » 5.17.

*m*-Chlorphenyl-acetat, dargestellt wie das *o*-Isomere aus richtig schmelzendem *m*-Chlorphenol (Kahlbaum). Das ölige Rohprodukt wurde 2-mal unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp. 116.5° (21 mm). Erstarrt in einem Brei aus Kohlendioxyd und Äther zu weißen Nadeln vom Schmp. — 1.5° bis — 0.5°.  $D_4^{20} = 1.2209$ . Leicht mischbar mit Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Äther, Ligroin.

$C_8H_7OCl$ . Ber. Cl 20.82. Gef. Cl 20.70.

*m*-Chlorphenyl-benzoat wird in körniger Form erhalten beim Schütteln von 2 g *m*-Chlorphenol, gelöst in 80 g 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung, mit 7 ccm Benzoylchlorid. Krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmp. 71—72° oder aus Aceton + Wasser in großen, farblosen, rechtwinkligen Prismen. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, leicht in kaltem Alkohol.

$C_{13}H_9O_2Cl$ . Ber. C 67.09, H 3.87, Cl 15.27.

Gef. » 67.25, » 4.07, » 15.11.

*m'*-Chlorphenyl-*m*-nitrobenzoat wurde analog wie das oben beschriebene Isomere gewonnen. Das körnige Rohprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen, gekrümmten und verzweigten Nadeln, aus Aceton + Wasser in konzentrisch gruppierten Nadeln. Schmp. 94—95°. In der Kälte leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, weniger in Alkohol und Ligroin.

$C_{13}H_9O_4NCl$ . Ber. N 5.05, Cl 12.79.

Gef. » 5.15, » 12.65.

*m*-Chlor-phenetol ist vor kurzem von Gattermann<sup>1)</sup> zuerst erwähnt worden. Er bemerkt darüber nur, daß es bei 204—205° siede. Ich stellte den Körper dar, indem ich 5 g *m*-Chlorphenol mit 30 ccm absolutem Alkohol, 2.7 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 5.9 g Äthyljodid 3 Stdn. auf 100° erhitze. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser durchgeschüttelt, das hinterbleibende Öl in Äther aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und — nach dem Verjagen des Äthers — fraktioniert. Bei 717 mm Druck ging es zwischen 204—205° als wasserhelles, angenehm riechendes Öl über, das mit Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol leicht mischbar war.  $D_4^{20} = 1.1712$ .

$C_8H_9OCl$ . Ber. Cl 22.69. Gef. Cl 22.41.

*o*-Chlor-*p*-oxy-azobenzol,  $C_6H_5.N:N.C_6H_3Cl.OH$ ,<sup>(1) (2) (3)</sup> wurde aus Benzoldiazoniumchlorid und *m*-Chlorphenolnatrium in ähnlicher Weise erhalten wie das Isomere aus *p*-Chlorphenol<sup>2)</sup>. Die Ausbeute war wegen sehr reichlicher Harzbildung so gering, daß eine nähere Untersuchung des Produktes unterbleiben mußte. Es krystallisiert aus 25-prozentiger Essigsäure in glänzenden, orangeroten Nadeln vom Schmp. 114—115°.

*p*-Chlorphenyl-acetat wurde aus *p*-Chlorphenol (Kahlbaum) vom richtigen Schmp. 41° analog wie der *o*-Körper erhalten. Das getrocknete ölige Rohprodukt wurde zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 108° (12.5 mm). Das Destillat erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch zu langen Krystallnadeln vom Schmp. 7—8°.  $D_4^{20} = 1.2248$ . Das flüssige Acetat mischt sich mit Alkohol, Äther, Eisessig leicht, schon in der Kälte.

$C_8H_7O_2Cl$ . Ber. Cl 20.82. Gef. Cl 20.66.

*p*-Chlorphenyl-benzoat ist zuerst von Stenhouse (1845) beschrieben worden, der den Schmp. 87° fand, während später Mosso<sup>3)</sup> und Autenrieth<sup>3)</sup> 86° angaben. Ich stellte mein Präparat wie das *m*-Isomere dar, krystallisierte es aus Alkohol um und beobachtete den Schmp. bei 87° (unkorr.). Sowohl nach mehrmals wiederholtem Umkrystallisieren, wie nach dem Wiedererstarren der einmal geschmolzenen Substanz blieb dieser Schmelzpunkt konstant.

Petersen und Baehr-Predari<sup>4)</sup> haben behauptet, daß *p*-Chlorphenol in kohlen-sauren Alkalien unlöslich sei. Das ist ein Irrtum. Alle drei Chlorphenole lösen sich beim Schütteln mit konzentrierter

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **357**, 349 [1907].

<sup>2)</sup> M. Krause, diese Berichte **32**, 126 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, Ref. 612 [1895]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **157**, 125 [1871].

Sodalösung von Zimmertemperatur und werden beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt, falls nicht allzu wenig des Chlorphenols angewandt wurde. Allerdings bedarf das *p*-Chlorphenol eines großen Überschusses von Sodalösung, um klar in Lösung zu gehen; z. B. waren für 1.3 g (1 Mol.) des *p*-Körpers etwa 27.5 ccm (2 $\frac{3}{4}$  Mol.) doppeltnormaler Natriumcarbonatlösung erforderlich.

*p'*-Chlorphenyl-*m*-nitrobenzoat, analog wie die beiden vorerwähnten Isomeren erhalten, krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in seidenglänzenden, konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmp. 124.5°. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, sehr leicht in Chloroform, Aceton, Benzol.

$C_{13}H_8O_4NCl$ . Ber. N 5.05, Cl 12.79.  
Gef. » 5.15, » 12.44.

#### *Derivate der Brom-phenole.*

Ihre Darstellung entsprach in allen Fällen der vorstehend für die analogen Chlorphenol-Abkömmlinge angegebenen. In zwei verschiedenen Proben von käuflichem *o*-Bromphenol konnte ich, ganz wie beim *o*-Chlorphenol, sehr erhebliche Mengen von Phenol nachweisen. Eine dritte Probe war reiner (gef. Br 42.4 statt 46.2%) und konnte durch einmalige Behandlung mit Sodalösung usw. in der für das *o*-Chlorphenol oben geschilderten Weise noch weiter gereinigt werden (gef. Br 45.04%; Sdp. bei 194° konstant, wie für das reine Produkt angegeben), allerdings auch wieder nur mit großen Verlusten: 50 g käufliches gaben nur 10 g reines *o*-Bromphenol.

*o*-Bromphenyl-acetat. Wasserhelles, ätherisch riechendes Öl. Sdp. 149—150° (35 mm).  $D_4^{20} = 1.4924$ . Mischt sich leicht mit Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Ligroin, Chloroform.

$C_8H_7O_2Br$ . Ber. Br 37.21. Gef. Br 37.02.

*m*-Bromphenyl-acetat<sup>1)</sup>. Das ölige Rohprodukt wurde gleich dem vorigen durch Fraktionierung unter vermindertem Druck gereinigt. Sdp. 149° (40 mm).  $D_4^{20} = 1.5478$ . Leicht mischbar mit Alkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, Äther, dagegen nicht mit Benzol, selbst nicht in der Hitze.

$C_8H_7O_2Br$ . Ber. Br 37.21. Gef. Br 37.15.

*m*-Bromphenyl-benzoat krystallisiert aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Prismen, aus Aceton + Wasser in mikroskopischen, rhombenförmigen Täfelchen. Schmp. 86°. Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Ligroin, Benzol.

$C_{13}H_9O_2Br$ . Ber. Br 28.88. Gef. Br 28.90.

<sup>1)</sup> Das erforderliche *m*-Bromphenol war nach Diels und Bunzl (diese Berichte 38, 1495 [1905]) dargestellt worden.

*p*-Bromphenyl-acetat, aus richtig schmelzendem *p*-Bromphenol (Kahlbaum) bereitet, ist bei hoher Sommertemperatur ein ziemlich unangenehm riechendes Öl vom Sdp. 128° (35 mm). In einer Mischung von Eis und Kochsalz erstarrt es zu weißen Nadeln vom Schmp. 21.5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol.

$C_8H_7O_2Br$ . Ber. Br 37.21. Gef. B: 37.20.

*p*-Bromphenyl-benzoat ist in den letzten 11 Jahren nicht weniger als viermal beschrieben worden, indem anscheinend stets übersehen (wenigstens nie erwähnt) wurde, daß es bereits bekannt war. Kauschke<sup>1)</sup> hatte es 1895 zuerst erhalten. Da die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung zwischen 101—102° (Hewitt, Kenner und Silk<sup>2)</sup>) und 108—109° (Scholl und Nörr<sup>3)</sup>) schwanken, habe ich sie nochmals dargestellt und zwar aus reinem *p*-Bromphenol nach dem Verfahren von Schotten-Baumann. Sie krystallisierte aus Alkohol in farblosen, rhombenförmigen Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei 104° (unkorr.) lag und sich weder nach dem Wiedererstarren, noch nach zweimal wiederholtem Umkrystallisieren der Substanz änderte. — Hewitt, Kenner und Silk bemerken, daß dieses Benzoat eine nur geringe Löslichkeit in kaltem Benzol besäße. Mein Präparat erwies sich dagegen als leicht löslich in Benzol von Zimmertemperatur; es krystallisierte daraus nach Zusatz von Ligroin in konzentrisch gruppierten Prismen.

#### *Derivate des p-Jod-phenols.*

Auch für das *p*-Jod-phenol liegen weit von einander abweichende Schmelzpunktangaben vor, die sich zwischen 89° und 114° bewegen. Das von mir benutzte Präparat (E. Merck) schmolz nach einmaliger Krystallisation aus Wasser bei 93—94°, entsprechend dem Befund von Noeltling und Stricker<sup>4)</sup>. Seine nachstehend beschriebenen Abkömmlinge wurden wie die entsprechenden Chlorphenol-Derivate (s. oben) dargestellt.

*p*-Jodphenyl-acetat krystallisiert aus warmem verdünntem Methylalkohol in farblosen Täfelchen vom Schmp. 32—32.5°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

$C_9H_7O_2J$ . Ber. J 48.47. Gef. J 48.23.

*p*-Jodphenyl-benzoat krystallisiert aus Alkohol oder aus Aceton + Wasser in farblosen, sechsseitigen, bezw. rhombenförmigen Täfelchen, aus Ligroin in verzweigten Nadeln. In der Kälte leicht

<sup>1)</sup> Vergl. Beilstein, Ergänzungsbd. II, 717.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 85, 1227 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1057 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 3021 [1887].

löslich in Äther, Aceton, Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Ligroin. Schmp. 118.5—119.5°.

$C_{12}H_9O_2J$ . Ber. J 39.17. Gef. J 39.02.

*p'*-Jodphenyl-*m*-nitrobenzoat krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, farblosen, langen Nadeln, deren Aussehen an Glaswolle erinnert, aus Ligroin in haarförmigen, gekrümmten, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Schmp. 120—121°.

$C_{12}H_8O_4NJ$ . Ber. N 3.79, J 34.42.

Gef. » 3.96, » 34.18.

*p*-Jodphenyl-benzolsulfonat, durch Schütteln von *p*-Jodphenol mit Benzolsulfochlorid und überschüssiger 10-prozentiger Natronlauge bei 50° erhalten, krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von wenig Wasser in farblosen, länglichen Täfelchen, besonders schön auch aus Ligroin in langen, weißen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung zeigen. Sie schmelzen bei 52—53° nach vorhergehendem Erweichen und sind in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer jedoch in kaltem Ligroin.

$C_{12}H_9O_3JS$ . Ber. J 35.28, S 8.88.

Gef. » 35.26, » 9.15.

Die vorstehende Abhandlung hat noch nicht alle bisher fehlenden einfachen Abkömmlinge der Monohalogenphenole kennen gelehrt<sup>1)</sup>. Sie soll gelegentlich ergänzt werden.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

### 636. The Svedberg: Herstellung kolloider Lösungen durch Zerstäubung von Metallen mit ultraviolettem Licht.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Im Jahre 1889 beobachteten Lenard und Wolf<sup>2)</sup>, daß verschiedene Körper, besonders Metalle, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zerstäubt werden. Sie konstatierten diese Zerstäubung teils durch Nachweis des Rauchwerdens der bestrahlten Fläche, teils durch Prüfung der benachbarten Luftschichten auf losgelöste Teilchen mit dem Aitken-Helmholtz'schen Dampfstrahl<sup>3)</sup>. Die Erscheinung zeigte sich als von

<sup>1)</sup> Vergl. die tabellarische Übersicht in der eingangs zitierten Dissertation.

<sup>2)</sup> Ann. Phys. u. Chim. **37**, 443 [1889].

<sup>3)</sup> Aitken, Trans. Roy. Soc. Edinb. **30**, 337 [1881]; Helmholtz, Ann. Phys. u. Chim. **32**, 1 [1887].