

Studien über Herstellung und Konstitution synthetischer Gerbstoffe. II¹⁾

Vergleichende Untersuchungen über die Darstellung substituierter Dihydroxydiarylsulfone

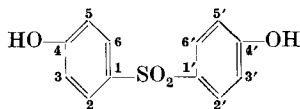
Von G. REICH und G. HEBESTREIT

Inhaltsübersicht

Es werden einige halogen-, nitro-, carboxyl-, methyl- und aminogruppensubstituierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfone beschrieben, deren Darstellung durch Umsetzung von Phenolen mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Phenolsulfonylchloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelang.

In der I. Mitteilung¹⁾ war erläutert worden, daß bei der Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Mischkondensation sulfonierter Aromaten (R_1) mit Phenolen oder aromatischen Sulfonen (R_2) und Formaldehyd Verbindungen vom Typ $R_1-CH_2-R_1$ entstehen. Entsprechende Verbindungen von 2-Naphthol-6-sulfonsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure waren dargestellt und konstitutionsmäßig festgelegt worden. Die vorliegende Arbeit diente der Vorbereitung entsprechender Untersuchungen von Produkten des Typs $R_2-CH_2-R_2$ bzw. $R_1-CH_2-R_2$, wobei R_2 substituierte Dihydroxydiphenylsulfone darstellen sollten. Für einige der halogen-, nitro-, carboxyl-, methyl- und aminogruppensubstituierten Sulfone waren durch Vergleich bekannter Verfahren die günstigsten Arbeitsweisen herauszuarbeiten, für einige nicht beschriebene Sulfone Synthesewege zu erschließen.

Grundkörper aller hier beschriebenen Verbindungen ist das 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon:



Die steigende Bedeutung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons für die Herstellung synthetischer Gerbstoffe führte in den letzten Jahren zu einigen

¹⁾ I. Mitteilung: G. REICH, L. MÜLLER u. W. BARTHEL, J. prakt. Chem. **13**, 30 (1961).

Patentvorschriften²⁾³⁾⁴⁾ zur Ausbeuterverbesserung der ursprünglichen Darstellungsmethoden von L. GLUTZ⁵⁾, A. ANNAHEIM⁶⁾ und J. ZEHENTER und E. FAUSER⁷⁾.

In der Hauptsache geht es dabei um die Beseitigung des bei der Sulfonbildung entstehenden Reaktionswassers durch Einsatz von Verdampfungsbeschleunigern⁸⁾ oder durch Reaktionsführung im Vakuum²⁾. Nach dem Wolfener Verfahren wird Phenol im Überschuß angewandt und durch beheizte Rückflußkühler dafür gesorgt, daß bei der Abtreibung des Reaktionswassers nur die dem azeotropen Dampfgemisch entsprechende Menge Phenol mitdestilliert.

Das nach diesen Verfahren gewonnene 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Fp. 239°) ist, wie G. MACHEK und H. HAAS⁹⁾ sowie E. HINKELS und R. SUMMERS¹⁰⁾ nachweisen konnten, durch etwa 15% des 2,4'-Isomeren verunreinigt, dessen Entstehung als Folgeprodukt der Bildung von o-Phenolsulfonsäure neben p-Phenolsulfonsäure nicht zu vermeiden ist. HINKELS und SUMMERS gelang die Trennung der beiden Isomeren über das kristalline Benzoladdukt des 4,4'-Isomeren, dessen Schmelzpunkt sie zu 249,5° bestimmten.

Nach einem Vergleich der oben zitierten Patentvorschriften ist dem Wolfener Verfahren auf Grund der guten Ausbeuten (durchschnittliche Ausbeuten zwischen 80–90% d. Th.), der relativ kurzen Reaktionszeit von 5 Stunden und dem geringen Prozentsatz harziger Anteile der Vorzug einzuräumen. Ein nach dem Wolfener Verfahren hergestelltes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon schmolz nach zweimaliger Benzoladduktbildung nach HINKELS und SUMMERS bei 248–249°. Die Bestimmung der Bromaufnahme durch Titration nach W. F. KOPPESCHAAR¹¹⁾ ergab eine Anlagerung von 4 Molen Brom pro Mol Sulfon bei einer Bromierungsdauer von 10 Minuten.

Die Darstellung des 3-Methyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfons nach J. ZEHENTER und F. PLASS¹²⁾ ergab stark verharzte Produkte. Bei dem Versuch, dieses Sulfon nach dem Wolfener Verfahren darzu-

2) DRP 660579, J. R. Geigy AG.

3) DRP 728276, A. Th. Böhme.

4) DWP 6161, VEB Farbenfabrik Wolfen.

5) L. GLUTZ, Liebigs Ann. Chem. **147**, 52 (1868).

6) A. ANNAHEIM, Liebigs Ann. Chem. **172**, 36 (1874).

7) J. ZEHENTER u. E. FAUSER, J. prakt. Chem. (2) **117**, 233 (1927).

8) DRP 728276: Vgl. H. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **433**, 327 (1923).

9) G. MACHEK u. H. HAAS, J. prakt. Chem. (2) **160**, 41–64 (1942).

10) L. E. HINKELS u. G. H. R. SUMMERS, J. chem. Soc. (London), **1949**, 2854–56.

11) W. F. KOPPESCHAAR, Z. analyt. Ch. **15**, 234 (1876).

12) J. ZEHENTER u. F. PLASS, J. prakt. Chem. (2) **127**, 263 (1930).

stellen, indem o-Kresol mit Schwefelsäure sulfoniert und anschließend mit 3 Molen Phenol pro Mol o-Kresol versetzt wurde, wobei die überschüssigen 2 Mol Phenol als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers dienen sollten, ergab sich ein nur geringfügig verharztes Produkt mit Rohausbeuten von 90% d. Th. Allerdings ist die Reinigung zum 3-Methyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon (Fp. 246–247°) mit erheblichen Verlusten verbunden (Ausbeute 42%). Bei der Verwendung von o-Kresol als Schleppmittel nach vorangegangener Phenolsulfonierung entsteht vorwiegend 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon (Fp. 271°). Allerdings entsteht auch bei der Verwendung von Phenol als Schleppmittel Dimethyldihydroxydiphenylsulfon in kleinen Mengen mit, von dem das leichter lösliche Monomethyldihydroxydiphenylsulfon durch Extraktion mit heißem Wasser leicht abgetrennt werden kann.

In ähnlicher Weise ließ sich aus o-Chlorphenol und konz. Schwefelsäure ohne Schwierigkeiten ein 3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon gewinnen. Zur Darstellung eines 3,5-Dihalogen- und eines 3,3',5-Trihalogensulfons wurde die durch H. BECKURTS und R. OTTO¹³⁾ zur Darstellung von Diarylsulfonen aus Sulfonylchloriden und Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von AlCl_3 eingeführte Methode angewandt. Durch Umsetzung von Dibrom-p-phenolsulfochlorid mit o-Chlorphenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstand das 3,5-Dibrom-3'-chlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon. Der Versuch, an Stelle des o-Chlorphenols Phenol mit Dibrom-p-phenolsulfochlorid zur Reaktion zu bringen, schlug fehl. Es entstanden stark verharzte Produkte, aus denen kein Dihalogensulfon zu isolieren war. Die Umsetzung des Sulfonsäurechlorids mit Anisol gab dagegen in guten Ausbeuten das 3,5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methoxydiphenylsulfon.

3,3'-Dicarboxy-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon ist nach J. KLOSA¹⁴⁾ durch Umsetzung des Salicylsäuremethylesters mit Thionylchlorid und Zink zum 3,3'-Dicarbomethoxy-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon und dessen Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig in guten Ausbeuten darzustellen. Hingegen gelang es nicht, dieses Dicarboxysulfon durch Sulfonbildung aus Salicylsäure und Schwefelsäure darzustellen. Es trat dabei Decarboxylierung ein; denn die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab nach Schmelzpunkt und Analyse 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon. Ebenso führt die Oxydation des 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfons mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung oder mit Chromsäure nicht zum Erfolg.

¹³⁾ H. BECKURTS u. R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2066 (1878).

¹⁴⁾ J. KLOSA, Z. Naturforsch. **7b**, 415 (1952).

Die Darstellung der Monocarbonsäure des Sulfons gelang wiederum durch eine der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese analoge Umsetzung des Salicylsäuremethylester-4-sulfochlorids mit Anisol. Die Durchführung der Reaktion mit Phenol ergab nicht das gewünschte Produkt.

Die Oxydation des nichtverätherten Methyl-dihydroxydiphenylsulfons mit Kaliumpermanganat, Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure ist auch hier nicht möglich. Die Oxydation des 3-Methyl-4,4'-dimethoxydiphenylsulfons mit Kaliumpermanganat zur 3-Carbonsäure bereitet dagegen keine Schwierigkeiten. Die Carbonsäure läßt sich mit Methanol und Schwefelsäure zum 3-Carb-methoxy-4,4'-dimethoxydiphenylsulfon verestern.

Die Nitrierung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons zur 3,3'-Dinitroverbindung ist bekannt¹⁵⁾¹⁶⁾, allerdings entstehen mit der von K. OKON und T. URBANSKI¹⁶⁾ angegebenen Nitriersäuremenge größtenteils höher-nitrierte Produkte. Die Nitrierung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons mit überschüssiger Nitriersäure erst bei 35–40° und anschließend bei 60–70° liefert mit 60proz. Ausbeute 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon.

Während die Reduktion des 3,3'-Dinitrosulfons mit Natriumdithionit zum 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon führt, bereitet die Reduktion des Tetranitrosulfons zur Tetraaminverbindung Schwierigkeiten. Durch Reduktion mit Natriumdithionit, Zink oder Zinn und Salzsäure war diese Verbindung nicht zu gewinnen. Bei der katalytischen Hydrierung wurden zwar 96% der theoretischen Wasserstoffmenge verbraucht, das entstandene Produkt erwies sich jedoch nicht als einheitlich. Nach der papierchromatographischen Untersuchung ist zu vermuten, daß das Tetranitrosulfon nur partiell reduziert worden ist.

Experimenteller Teil

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (entsprechend dem Wolfener Verfahren)

12 Mol Phenol wurden bei 90° mit 3,4 Molen konzentrierter Schwefelsäure in einem Sulfonierkolben gemischt, der mit Rührer, Kontaktthermometer und aufgesetzter Kühlerkolonne (mit Wasser gefüllter Liebigkühler), daran absteigender Kühler, versehen war. Das Reaktionsgemisch, das sich zunächst selbst auf 110° erwärmte, wurde innerhalb von 4 Stunden auf 196° angeheizt. Nach etwa 1 Stunde begann bei 155–160° das Reaktionswasser mit Phenol azeotrop abzudestillieren, nach dessen vollständiger Entfernung die aufgesetzte Kolonne mit einem einfachen Destillieraufsatz vertauscht und im Vakuum das restliche Phenol abgezogen wurde. Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einer nur geringfügig verharzten Masse, die durch Umkristallisation aus heißem Wasser gereinigt wurde.

Ausbeute: zwischen 80–90% d. Th.

¹⁵⁾ G. MACHEK, Mh. Chem. **80**, 9 (1949).

¹⁶⁾ K. OKON u. T. URBANSKI, Roczniki Chem. **27**, 348–65 (1953).

Zur jodometrischen Bestimmung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons entsprechend der Phenoltitration nach KOPFESCHAAR wurden 25 ml einer Lösung von etwa 1 g des Sulfons pro 1 l Wasser in einem Jodkolben mit 25 ml einer 0,1 n KBrO_3 -Lösung, 1 g KBr , in etwas Wasser aufgelöst, und 10 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 10 Minuten wurde 1 g KJ (in 5 ml Wasser) zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Gegen Ende der Titration ist nach Zusatz von Stärkelösung kräftig zu schütteln. 1 ml 0,1 n KBrO_3 -Lösung = 3,19 mg 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

3-Methyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon

In einem Dreihalssulfierkolben mit Kontaktthermometer, Rührer und aufgesetzter Kühlerkolonne wurde 1 Mol o-Kresol mit 95 g Oleum (33% SO_3) gemischt und 1 Stunde bei 105° sulfoniert. Nach Beendigung der Sulfonierung, die ein in Wasser klar lösliches Produkt ergab, wurden 3 Mol Phenol zugesetzt, wobei 1 Mol zur Sulfonbildung, die weiteren 2 Mol als Schleppmittel zur Beseitigung des Reaktionswassers dienen sollten. Die aufgesetzte Kühlerkolonne (ein mit Wasser gefüllter Liebigkühler) sollte das bei der Reaktion abdestillierende Wasser vom mitdestillierenden Phenol trennen. Das Gemisch wurde innerhalb 3 Stunden auf 202° angeheizt, wobei insgesamt 90% des bei vollständiger Sulfonbildung entstehenden Wassers abdestillierten. Anschließend wurde die Kühlerkolonne gegen einen einfachen Destillieraufsatz vertauscht und das überschüssige Phenol durch Anlegen von Vakuum abgezogen. Dabei wurde das Reaktionsgemisch fest und kristallin. Das entstandene Methylsulfon wurde aus dem Reaktionsgefäß mit heißem Wasser umgelöst. Zur Weiterreinigung überführt man das Sulfon am besten — wie von ZEHENTER und PLASS angegeben — mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in das Diacetyl-derivat, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 127–128° (Lit.: 129°) schmilzt und sich durch 3stündiges Kochen mit 2 n NaOH verseifen läßt.

Fp.: 244–245°.

Analyse:

$\text{C}_{\text{ber.}}$ 59,0%	$\text{C}_{\text{gef.}}$ 59,0%
$\text{H}_{\text{ber.}}$ 4,6%	$\text{H}_{\text{gef.}}$ 4,7%
$\text{S}_{\text{ber.}}$ 12,1%	$\text{S}_{\text{gef.}}$ 12,2%

3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon

2 Mol o-Chlorphenol wurden in einem 2,5-l-Dreihalssulfierkolben mit Rührer, Tropftrichter, Kontaktthermometer und absteigendem Kühler mit 1 Mol konz. H_2SO_4 (102 g einer 95,8proz. Säure) gemischt und 6 Stunden bei 120–130° sulfoniert.

Zur Sulfonbildung wurde das Reaktionsgemisch 26 Stunden bei 160° gehalten und abdestillierendes o-Chlorphenol dem Gemisch immer wieder zugesetzt. Nach weiterem 5stündigen Erhitzen auf 170° ließen wir das Reaktionsgemisch auf 120° abkühlen und setzten 800 ml heißen Wassers zu. Über Nacht hatte sich das Dichlorsulfon als braune Substanz abgeschieden, die nur wenig harzige Anteile enthält. Ausbeute: 250 g entsprechend 40% d. Th. Sehr gut löslich in Äthanol, gut in Äther; schwer löslich in Wasser, Benzol. Umkristallisation aus Äthanol-Wasser.

Fp.: 195–197°.

Analyse:

$\text{C}_{\text{ber.}}$ 45,1 %	$\text{C}_{\text{gef.}}$ 45,0 %
$\text{H}_{\text{ber.}}$ 2,52%	$\text{H}_{\text{gef.}}$ 2,57%
$\text{S}_{\text{ber.}}$ 10,0 %	$\text{S}_{\text{gef.}}$ 9,9 %

Die Titration nach KOPFESCHAAR ergab eine Anlagerung von 2 Br. Durch Umsetzung mit Dimethylsulfat in 2 n NaOH entstand der Dimethyläther mit einem Fp. von 161–162° (aus Äthanol).

Analyse:	C _{ber.} 48,25%	C _{gef.} 48,15%
	H _{ber.} 3,47%	H _{gef.} 3,50%
	S _{ber.} 9,2 %	S _{gef.} 9,2 %.

3,5-Dibrom-3'-chlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon

1 Mol Dibrom-p-phenolsulfochlorid¹⁷⁾ wurde in 5 Molen o-Chlorphenol gelöst und diese Lösung portionsweise mit 3,5 Molen Aluminiumchlorid versetzt, wobei sofort HCl-Entwicklung einsetzte. Nach beendeter AlCl₃-Zugabe wurde noch 5 Stunden schwach auf einem Infrarotstrahler erwärmt, bis kein HCl mehr entwickelt wurde. Es ergab sich eine halbfeste Masse, die mit Äthanol versetzt wurde. Nach dem Filtrieren wurde die äthanolische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und zur Kristallisation auf –10° abgekühlt. Ausbeute: 30% d. Th., Fp.: 202–205°, sandfarbene Kristalle. Eine äthanolische Lösung der Substanz gab mit FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion.

Analyse:	C _{ber.} 32,5 %	C _{gef.} 32,4 %
	H _{ber.} 1,59%	H _{gef.} 1,64%
	S _{ber.} 7,2 %	S _{gef.} 7,0 %.

3,5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methoxy-diphenylsulfon

1 Mol Dibrom-p-phenolsulfochlorid¹⁷⁾ wurde bei Zimmertemperatur in 12 Molen Anisol gelöst und portionsweise mit 2 Molen Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch bis zur beendeten HCl-Entwicklung auf dem Infrarotstrahler erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wiederum durch Lösen in Äthanol und anschließendes Ausfällen des Sulfons durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung. In der Kälte kristallisierte das Sulfon mit einem Fp. 159–161° aus. Ausbeute: 26% d. Th.

Analyse:	C _{ber.} 37,0 %	C _{gef.} 37,0 %
	H _{ber.} 2,40%	H _{gef.} 2,37%
	S _{ber.} 7,5 %	S _{gef.} 7,5 %.

3-Carboxy-4-hydroxy-4'-methoxy-diphenylsulfon

23 g Salicylsäuremethylestersulfochlorid¹⁸⁾ wurden in 30 g Anisol unter leichtem Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wurden in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und CaCl₂-Röhrchen portionsweise 13,2 g Aluminiumchlorid gegeben. Die bereits bei Zimmertemperatur einsetzende Reaktion wurde durch 5stündiges leichtes Erwärmen über einem Infrarotstrahler bis zur beendeten HCl-Entwicklung fortgeführt. Nach dem Abkühlen wurde die entstandene dunkle Masse mit Eis versetzt und der entstandene Brei auf einem Tonteller bis zum Verschwinden des Anisolgeruchs getrocknet. Das amorphe Pulver wurde in verdünnter NaOH gelöst, die Lösung nach 2stündigem Erwärmen filtriert und aus der klaren Lösung mit verdünnter Salzsäure das Carboxylsulfon ausgefällt. Die Verbindung fiel zunächst in harziger Form an, konnte aber leicht in Äthanol gelöst

¹⁷⁾ TH. ZINCKE u. W. GLAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 304 (1907).

¹⁸⁾ DRP 264 786.

Tabelle 1
Rf-Werte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonderivaten

Substanz	Rf-Werte		Millons Reagenz	Entwickler diazot. Sulfan.	Entwickler FeCl ₃	Methyl- violett
	n But./NH ₃	sek. But. NH ₃				
1. 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon	0,44—0,47	0,55	rotviolett	—	—	—
2. 3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,54—0,55	0,60	rotviolett	gelbbraun	schwach	—
3. 3,5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methoxydiphenylsulfon	—	—	—	—	—	—
4. 3,5-Dibrom-3'-chlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,57—0,61	0,65	—	gelb	—	—
5. 3,3'-Dinitro-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,48	0,62	(Eigenfarbe)	—	—	—
6. 3,3'-5,5'-Tetranitro-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,59	0,65	(Eigenfarbe gelb)	—	—	—
7. 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,21—0,23	0,36	gelbbraun	—	braun	—
8. 3-Carboxy-4-hydroxy-4'-methoxydiphenylsulfon	0,77—0,78	0,80	rotviolett	—	blauviolett	—
9. 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dicarboxydiphenylsulfon	0,41	0,60	rotviolett	—	—	blau
10. 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,65	0,68	—	—	—	—
11. 3-Methyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	0,60	0,67	rotviolett	gelb	—	—
12. 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfoxyd	0,50	0,70	braun	gelb	blaugrau	—
13. 3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxyd	0,38	0,60	braun	gelb	schwach blau	—

und durch Zusatz von Wasser in kristalliner Form erhalten werden. Ausbeute: 50% d. Th.

Fp.: 232—233°.

Analyse:	C _{ber.} 54,4 %	C _{gef.} 54,3 %
	H _{ber.} 3,89%	H _{gef.} 4,07%
	S _{ber.} 10,3 %	S _{gef.} 10,1 %.

3,3'-5,5'-Tetranitro-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon

50 g 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wurden bei 30° in 375 ml konz. H₂SO₄ gelöst und bei 35—40° mit 375 ml Salpetersäure (d 1,4) umgesetzt. Anschließend wurde 1 Stunde im Wasserbad auf 60—70° erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt. Es fiel ein Produkt aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser bei 254—255° schmolz. Ausbeute: 55% d. Th.

Analyse:	C _{ber.} 33,5 %	C _{gef.} 33,5 %
	H _{ber.} 1,40%	H _{gef.} 1,45%
	S _{ber.} 7,4 %	S _{gef.} 7,0 %.

Papierchromatographie der beschriebenen Verbindungen

Für die spätere Untersuchung der Folgeprodukte der beschriebenen Verbindungen war es notwendig, ihre R_f-Werte zu ermitteln. Die Chromatogramme wurden auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2040a nach der Rundfiltermethode angefertigt. Von der jeweiligen Substanz wurden 20 mm³ einer 2proz. alkoholischen oder acetonschen Lösung im Zentrum des Papiers aufgetragen. Die verwendeten Lösungsmittel, n-Butanol/Ammoniak (3:1) und sek. Butanol/9 n Ammoniak (7:3), wurden durch Filterpapierröllchen in das Zentrum des Bogens gesaugt. Die Chromatogramme wurden durch Besprühen mit den wäßrigen Lösungen der in Tab. 1 angeführten Reagenzien entwickelt. Nur bei Verwendung von Methylviolett wurde das gesamte Chromatogramm in eine Methylviolett-lösung getaucht und anschließend mit Wasser ausgewaschen. 3,5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methoxy-diphenylsulfon war weder mit den angeführten Reagenzien noch durch UV-Bestrahlung sichtbar zu machen.

Freiberg, Deutsches Lederinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1960.