

## Über Phenolorthosulfosäure und ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Barth und Senhofer<sup>1</sup> erwähnen, dass Phenolorthosulfosäure bei höherer Temperatur in der Kalischmelze neben Brenzcatechin auch andere zum Theil in Wasser unlösliche Producte liefert, welche sie aber nicht näher untersucht haben.

Das Studium dieser Verbindungen war die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, da nach Analogie zu erwarten war, auf diesem Wege zu einem neuen isomeren Diphenol zu gelangen.

Bei der Darstellung der Phenolorthosulfosäure bin ich aber auf Schwierigkeiten gestossen, die es einigermassen nöthig gemacht haben, die Verhältnisse auch in dieser Beziehung genauer zu studiren. Diese Schwierigkeit bestand darin, dass es mir trotz wiederholten Umkrystallisirens der Kaliumsalze niemals gelingen konnte, das Kaliumsalz der Orthosulfosäure mit 2 Molekülen Krystallwasser zu erhalten. Diese Thatsache haben schon Engelhart und Latschinoff<sup>2</sup> beobachtet, ohne sie aber richtig zu deuten. Solomanoff,<sup>3</sup> der die Reaction später genauer studirte, constatirte, dass das Kaliumsalz der Orthosulfosäure je nach Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt, stellte aber zugleich die Behauptung auf, dass beim Behandeln von Phenol mit Schwefelsäure noch eine dritte von der Para- und Orthophenolsulfosäure verschiedene Sulfosäure entstehe, was von

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 973.

<sup>2</sup> Zeitsch. f. Chem. N. F. 4, 75.

<sup>3</sup> Zeitsch. f. Chem. N. F. 5, 295.

Kekulé bestritten wurde. Neuerdings hat Degener<sup>1</sup> wieder den Krystallwassergehalt von 2 Molekülen als ein Kriterium für die Reinheit des orthophenolsulfosauren Kaliums benützt.

Unter diesen Umständen ist es vielleicht nicht uninteressant, meine Erfahrungen, welche ich in dieser Richtung bei zwei Darstellungen, bei welchen jedesmal 500 Gr. Phenol verarbeitet wurden, zu machen Gelegenheit hatte, hier kurz mitzuthemen.

Die Thatsache, dass man nie ohne weiters das Kaliumsalz mit 2 Molekülen Wasser, sondern immer ein solches mit geringerem Wassergehalt erhält, als dieser Formel entspricht, muss ich nach meinen Beobachtungen vollinhaltlich bestätigen. Dieser Mindergehalt an Krystallwasser rührt keineswegs von beigemengtem Salze der Parasulfosäure her, da sonst durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Trennung möglich wäre, abgesehen davon, dass das Kaliumsalz der Parasäure in so charakteristischen Formen krystallisirt, dass man es bei einiger Übung in jedem Gemisch erkennen kann. Es lässt sich aber auch ein vollkommen objectiver Beweis dafür erbringen. So habe ich zweimal beim Umkrystallisiren von Partien von 11·5% resp. 13·2% Wassergehalt, nachdem mindestens die Hälfte der Substanz auskrystallisirt war, aus den Mutterlaugen ein Salz mit einem Wassergehalt von 8·7% resp. 10·5% gewinnen können. Dies wäre absolut unmöglich, wenn die Partien aus einem Gemenge von Para- und Orthokaliumsalz beständen, da das paraphenolsulfosaure Kalium viel schwerer löslich ist und die Mutterlauge daher, wenn nicht Orthokaliumsalz, so doch mindestens ein Salz mit grösserem Krystallwassergehalt enthalten müsste, als ihn das ursprüngliche noch nicht umkrystallisirte Product zeigt hat.

Das Kaliumsalz der Orthosulfosäure muss also demnach je nach Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren. Obwohl man nun alle möglichen Zahlen erhalten kann, vermute ich doch, dass es wesentlich nur zwei Formen sind, in denen dasselbe krystallisirt, u. z. entweder mit 2 Molekülen Krystallwasser oder ganz wasserfrei. Diese Vermuthung stützt sich auf den Umstand, dass man bei der getrockneten Substanz ganz deutlich

---

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chem. N. F. 20, 302.

matte, verwitterte und glänzende nicht verwitterte Krystalle unterscheiden kann.

Ein vollkommen wasserfreies Kaliumsalz der Orthophenolsulfosäure ausschliesslich und ganz rein darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Hingegen erhält man leicht das Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser. Auch hier habe ich die Umstände nicht ermitteln können, unter denen man nur dieses Salz ausschliesslich erhält, allein die Krystalle sind so charakteristisch und erreichen eine solche Grösse, dass sie sehr leicht mechanisch ausgelesen werden können.

Die folgende Bestimmung zeigt, dass dieselben genau 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

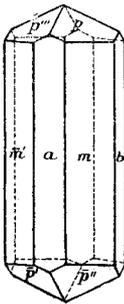
0·7972 Gr. Substanz verloren bei 130° 0·1152 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4OHKSO_3 + 2H_2O$
$H_2O =$	14·45	14·51

Es ist nie gelungen, aus diesen wohl charakterisirten Krystallen beim nochmaligen Umkrystallisiren ein Salz von einem Wassergehalt zu bekommen, der wieder genau 2 Molekülen Krystallwasser entspricht. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass das Kaliumsalz der Phenolorthosulfosäure nicht constant mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt.

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen. Er theilt mir darüber Folgendes mit.



Rhombisch

$$a : b : c = 0·7790 : 1 : 0·4586$$

Formen

$$a(100) \quad b(010) \quad m(110) \quad p(111)$$

Spaltbarkeit: ausgezeichnet  $a(100)$ .

## W i n k e l.

Flächen		Rechnung	Messung
<i>am</i>	100·110	37°55	37°43
<i>ap</i>	100·111	61 51	62 0
<i>pm</i>	111·110	53 15	53 12
<i>pm'</i>	111·110	81 40	81 41

Obwohl man sich nun leicht diese Krystalle verschaffen kann, so muss man doch, sofern grössere Mengen nöthig sind, sich nach einem anderen Kriterium der Reinheit des Orthokalisalzes umsehen. So habe ich denn meine folgenden Versuche mit einem Salze angestellt, welches unter dem Mikroskope keine Krystalle von der Form des Parasalzes zeigte, und welches bei 240° schmolz.

So sehr ich auch die Beobachtung von Solomanoff über den verschiedenen Wassergehalt des Orthosalzes bestätigen muss, so habe ich mich doch vergebens bestrebt, die dritte Sulfosäure, resp. deren Kaliumsalz aufzufinden. Alle Partien schmolzen bei 240—243°, wenn sie sich nicht durch ihre Krystallform als paraphenolsulfosaures Kalium erwiesen. Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich erwähnen, dass ich auch die Paraverbindung in messbarer Form erhalten habe und dass ihre krystallographische Bestimmung die vollkommene Identität mit dem von Bodewig<sup>1</sup> und von Rath<sup>2</sup> gemessenen Kaliumsalz der Phenolparasulfosäure ergab.

Um die bei der Kalischmelze des Orthosalzes entstehenden Producte zu untersuchen, wurde dasselbe zu je 50 Gr. mit der 5—6fachen Menge Kali geschmolzen, u. z. so lange, bis beim Ansäuern ein starker Geruch nach schwefeliger Säure wahrgenommen werden konnte. Der ätherische Auszug wurde nach dem Verjagen des Äthers destillirt. Es ging zuerst ein Gemisch

<sup>1</sup> Groth., Zeitschr. f. Krystall. 1, 585.

<sup>2</sup> Pogg., Ann. 138, 551.

von Äther und Wasser, dann Phenol und endlich zwischen 230—250° Brenzcatechin in namhafter Menge über. Weiterhin stieg das Thermometer sehr rasch auf 300° und über diese Temperatur hinaus destillirte eine zähe dicklichte Flüssigkeit, welche aber bald theilweise erstarrte. Vollkommen fest konnte ich diese Substanz auch nach längerem Stehen nicht erhalten, vielmehr zeigte sie immer Krystalle, welche in einer syrupösen Masse eingebettet waren. In diesem Zustande lieferte dieselbe mit Eisenchlorid eine schmutzigbraune Färbung.

Die Reindarstellung dieser Substanz bietet ganz enorme Schwierigkeiten, da der dickflüssige Theil den Krystallen sehr hartnäckig anhaftet. Von der Hauptmenge desselben wurden die Krystalle in der Weise befreit, wie es Barth und Schreder bei ihren Diphenolen gethan haben, u. z. durch Schütteln der heissen, sehr verdünnten wässerigen Lösung, bis sich die harzartigen Massen zu Tröpfchen vereinigen und erstarren. Die so abgeschiedene braune Masse enthält aber noch sehr viel von dem krystallisirten Körper, so dass diese Operation mehrmals wiederholt werden muss. Ist der grösste Theil der Unreinigkeit so entfernt, so zieht man die wässerige Lösung mit Äther aus und sublimirt den nach Verjagen des Äthers bleibenden Rückstand langsam im Wasserstoffstrome. Das so erhaltene Sublimat gibt keine Eisenreaction mehr, krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, in Nadeln, welche bei 156—158° (uncorr.) schmelzen und liefert bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel eines Diphenols stimmen.

0·2735 Gr. lieferte 0·7743 Gr. Kohlensäure und 0·1306 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$
C =	77·21	77·42
H =	5·30	5·37

Die Schwerlöslichkeit, der Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt lassen es, wie ich glaube, nicht zweifelhaft, dass die so erhaltene Substanz mit dem von

Linke <sup>1</sup> aus Phenolparasulfosäure erhaltenen Diphenol identisch ist.

Von den über 300° siedenden Antheil erhielt ich gewöhnlich 2—3% von dem angewandten Kaliumsalz. Die Reindarstellung geht nur unter grossen Verlusten an Material vor sich.

---

Um sicher entscheiden zu können, ob das Diphenol seine Entstehung der Orthosulfosäure verdankt oder nicht, habe ich mich bestrebt, eine grössere Menge der oben erwähnten grossen Krystalle mit 2 Molekülen Krystallwasser zu erhalten. Bei der darauf vorgenommenen Schmelze erhielt ich 1.9% einer über 300° siedenden Substanz, aus welcher ich auch das Diphenol vom Schmelzpunkte 156—157° erhalten konnte. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus, da beim Arbeiten im Kleinen die Verluste bei den verschiedenen Reinigungs-Operationen sehr beträchtlich sind.

---

Die Voraussicht, auf diesem Wege zu einem neuen isomeren Diphenol zu gelangen, ist also nicht in Erfüllung gegangen. Ein sehr geringer Theil des Orthokaliumsalzes scheint vielmehr sich in das entsprechende Parasalz umgewandelt zu haben, während der bei weitem grössere Antheil intact bleibt und als solcher Brenzcatechin liefert. Was aber die gar zu geringe Ausbeute an Diphenol betrifft, so muss erwähnt werden, dass Linke <sup>2</sup> beim reinen Parasalz nicht mehr als 5—6% rohes Diphenol erhalten hat. Dabei darf man überdies nicht vergessen, dass beim Parasalz das Diphenol als einziges Reactionsproduct auftritt, während ich neben 2% Diphenol (roh) bis gegen 8% reines Brenzcatechin gewinnen konnte.

---

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chem. N. F. 8, 43.

<sup>2</sup> L. c.

---