

517. Jul. Obermiller: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol.

(Aus dem Chem.-techn. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule München.)

[Erste Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.]

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Kekulé¹⁾ stellte fest, daß beim Vermischen unter Kühlung von etwa gleichen Teilen Phenol und konzentrierter Schwefelsäure und Stehenlassen des Gemenges bei gewöhnlicher Temperatur anfangs fast ausschließlich Phenol-*o*-sulfonsäure neben wenig der *p*-Säure gebildet wird, und daß die so zuerst vorzugsweise gebildete *c*-Säure beim Erwärmen des Gemenges auf 100—110° rasch und vollständig wieder verschwindet, unter Übergang in die *p*-Säure.

Auch bei längerem Stehen in der Kälte konstatierte er ein allmähliches Übergehen in diese *p*-Säure.

Kekulé selbst gelang nun anscheinend eine vollkommene Trennung der beiden so erhaltenen Säuren durch mühsames Auslesen des Salzgemenges der übrigens recht leicht löslichen Kaliumsalze, doch glückte es später Engelhard und Latschinow²⁾ nicht, auf diesem Wege zu reiner *o*-Säure zu gelangen.

Jul. Post³⁾ und andere bestätigten im großen und ganzen die Angaben Kekulés, ohne daß es ihnen jedoch gelungen wäre, eine bequemere Trennungsmethode für diese Säuren aufzufinden, so daß man also bei der Schwierigkeit der Kekuléschen Trennungsmethode bei allen Angaben dieser Autoren nie sicher ist, ob sie tatsächlich reine Säuren in Händen hatten oder nicht.

Mir selbst ist es nun gelungen, in bequemer Weise die Trennung dieser Säuren durchzuführen⁴⁾, und zwar auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Monobariumsalze (SO_3H -Salze).

Nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung dieser Salze auf genügende Konzentration krystallisiert beim Erkalten — entgegen den Kekuléschen Angaben — zuerst nur das Salz der *o*-Säure aus.

Aus der dann resultierenden Mutterlauge läßt sich leicht durch Umsetzen mit Magnesiumsulfat und entsprechendes Eindampfen auf ähnliche Weise das gut krystallisierende Monomagnesiumsalz der *p*-Säure gewinnen.

Eine Trennung dieser beiden Säuren gelingt außerdem auch noch über die Magnesiumsalze allein.

¹⁾ Ztschr. 1867, 197. Diese Berichte 2, 330 [1869].

²⁾ Ztschr. 1868, 77.

³⁾ Diese Berichte 8, 1547 [1875]. Ann. d. Chem. 205, 64 [1880].

⁴⁾ D. R.-P. Anmeldung O. 5687.

Das Monomagnesiumsalz (SO_3H -Salz) der *o*-Säure ist nämlich kaum zur Krystallisation zu bringen, wohl aber das schwerer lösliche Dimagnesiumsalz (Hydroxylsalz). Bei der *p*-Säure liegen diese Löslichkeitsverhältnisse gerade umgekehrt.

Man verwandelt also dementsprechend das rohe Sulfoniergemenge zuerst ins Mono-Magnesiumsalz, wobei nach genügendem Eindampfen beim Erkalten, wie oben, nur der Hauptanteil an *p*-Säure auskrystallisiert. Der mit Wasser verdünnten Mutterlauge wird dann heiß solange Magnesia zugesetzt, als noch etwas davon in Lösung geht. Nach dem entsprechenden Konzentrieren durch Eindampfen krystallisiert beim Erkalten jetzt nur das alkalisch reagierende OH-Magnesiumsalz der *o*-Säure aus, während die *p*-Säure in Lösung bleibt.

Kocht man nun die nach der einen oder anderen Methode zuletzt erhaltene Mutterlauge, aus welcher also die Hauptanteile von *o*- und *p*-Säure schon abgeschieden sind, mit Bariumhydroxyd, dann entstehen unter Abscheidung von Magnesia die OH-Bariumsalze der noch in Lösung befindlichen Säuren. Diese Salze der *o*- und *p*-Säure nun, wie auch der sehr leicht entstehenden 2.4-Disulfonsäure (s. u.), sind kalt und heiß in Wasser recht schwer löslich und fallen infolgedessen fast vollkommen aus. In Lösung bleibt jedoch noch ein sehr leicht lösliches OH-Bariumsalz.

Ob dieses Salz einheitlich ist oder ein Gemenge darstellt, vermag ich noch nicht definitiv zu entscheiden. Es scheint mir das letztere der Fall zu sein, was auch schon aus dem Grunde wahrscheinlich ist, daß ich von Phenol aus Steinkohlenteer ausging, welches bekanntermaßen auch in der von mir verwendeten reinsten Handelsmarke noch stets geringe Beimengungen verwandter Phenole enthält.

Ich glaube jedoch bestimmt, daß in diesem leicht löslichen OH-Bariumsalze noch die schon von Solomanoff¹⁾ vermutete *m*-Sulfonsäure steckt, deren Bildung auf diesem Wege übrigens von Kekulé²⁾ heftig bestritten wurde.

Es ist mir allerdings bis jetzt noch nicht gelungen, aus dieser Mutterlauge ein auch nur einigermaßen schwerer lösliches Salz zu gewinnen, welches ich nach mehrmaliger Umkrystallisation behufs weiterer Charakterisierung als einwandfrei rein hätte bezeichnen können.

Isolieren konnte ich daraus bis jetzt nur geringe Mengen eines bestimmt neuen Ba-Salzes, wie auch eines Mg-Salzes (SO_3H -Salze).

Ob diesen Salzen dieselbe Sulfonsäure zugrunde liegt oder nicht, vermag ich noch nicht zu entscheiden.

Erwähnung mag hier noch finden, daß ich aus einer Sulfonierung, welche bei 90—100° ausgeführt wurde, auch ein neues SO_3H -Alumi-

¹⁾ Ztschr. 1869, 299.

²⁾ Diese Berichte 2, 330 [1869].

niumsalz zur Abscheidung bringen konnte, über dessen Konstitution mir gleichfalls noch nichts bekannt ist.

Alle diese drei neuen Salze gaben übrigens eine violette Eisen-chloridreaktion, was auf eine Monosulfonsäure hinweist (s. u.).

Analysiert habe ich von diesen neuen Salzen nur das Mg-Salz. Ganz rein konnte ich es jedoch seiner Leichtlöslichkeit halber nicht erhalten, da es hartnäckig geringe Spuren von Gips, von der Herstellungsweise herrührend, zurückhielt, welche beim Umkristallisieren immer wieder mit in Lösung gingen, um dann wieder zum Teil mit auszukristallisieren.

Die Analyse stimmte leidlich auf eine Phenolmonosulfonsäure, so daß also, wenn sich dieses Analysenresultat später bestätigen sollte, es als das Mg-Salz der bei dieser Reaktion bis jetzt vergeblich gesuchten *m*-Säure zu betrachten wäre.

Die Berechtigung, die zwei zuerst abgeschiedenen Säuren als *o*-bezw. *p*-Säure anzusprechen, leite ich daher ab, daß die von mir so bezeichnete *p*-Säure jedenfalls diejenige ist, welche bei höherer Temperatur (ca. 100°) fast ausschließlich gebildet wird, während meine *o*-Säure im Reaktionsgemenge nur dann in nennenswerter Menge vorhanden ist, wenn die Sulfonierung bei niedriger Temperatur ausgeführt wurde, und das sind ja die Unterschiede, welche Kekulé für die Bildung dieser Säuren angibt.

Die Konstitution der so gebildeten *o*-Säure wurde übrigens von Jul. Post¹⁾ festgestellt.

Unter dem Namen Aseptol bringt E. Merck-Darmstadt seit Jahren schon eine 33½-prozentige wäßrige Lösung von angeblicher Phenol-*o*-sulfonsäure in den Handel.

Ich haben mir dieses Aseptol (Originalpackung) kommen lassen, um es nach meiner Trennungsmethode auf seine Reinheit zu prüfen, und fand zu meiner größten Überraschung, daß es gar keine Phenol-*o*-sulfonsäure ist, sondern im wesentlichen eine Lösung der schon längst bekannten und leicht zugänglichen *p*-Säure (Zinc. sulfocarbolic.) darstellt, welcher allerdings etwa 6 %²⁾ *o*-Säure beigemengt waren, welche darin also gewissermaßen wohl nur als Verunreinigung oder zufällig enthalten ist.

Es ist demnach die Angabe, daß Aseptol-Merck eine Lösung der Phenol-*o*-sulfonsäure ist, aus der Literatur zu streichen.

Reaktionsverlauf der Sulfonierung des Phenols.

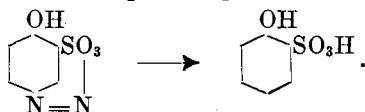
Wie durch Kekulé also festgestellt wurde, verschwindet die bei niedriger Temperatur gebildete *o*-Säure beim nachträglichen Erwärmen

¹⁾ Diese Berichte 8, 1547 [1875]. ²⁾ Auf die *p*-Säure bezogen.

des Sulfoniergemenges auf 100—110° vollständig und geht dabei in die *p*-Säure über.

Was den Mechanismus dieses Übergangs in die *p*-Säure anbetrifft, so hat Kekulé selbst die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier wohl nicht um eine einfache Umlagerung handeln kann. Einer experimentellen Begründung dieser Vermutung ist jedoch erst Jul. Post (a. a. O.) nähergetreten.

Er erhielt diazotierte *p*-Aminophenol-*o*-sulfonsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150°. Er erhielt dabei nur Phenol-*o*-sulfonsäure und keine Spur der *p*-Säure¹⁾.



Auf Grund dieser seiner Feststellung weist er nun die Möglichkeit einer direkten Umlagerung der *o*-Säure in die *p*-Säure bei höherer Temperatur ganz von der Hand.

Weiter beobachtete er beim Erhitzen der freien *o*-Säure auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Schwefelsäure (verdünnter?) das Auftreten eines Phenolgeruchs und schließt daraus, daß die Umwandlung der *o*-Säure in die *p*-Säure so vor sich geht, daß bei höherer Temperatur eine Abspaltung der labilen *o*-ständigen Sulfoxylgruppe stattfindet, und daß dann die dadurch wieder zurückgebildete Schwefelsäure mit dem gleichfalls regenerierten Phenol von neuem in Reaktion tritt unter Bildung von stabiler *p*-Säure und labiler *o*-Säure, so daß also schließlich nur die *p*-Säure übrig bleibt.

Da nun diese von Post gemachte Beobachtung, daß durch Schwefelsäure bei höherer Temperatur die Sulfoxylgruppe abgespalten wird, nicht nur für die *o*-Säure, sondern bekanntermaßen auch für die *p*-Säure gilt, so habe ich selbst eine größere Anzahl von Versuchen angestellt, um festzustellen, ob tatsächlich die *o*-ständige Sulfoxylgruppe labiler ist, als die *p*-ständige, und ich habe gefunden, daß dies in der Tat der Fall ist.

Eine vollkommene Abspaltung der *o*-ständigen Sulfoxylgruppe, ohne daß unter gleichen Bedingungen die *p*-ständige nicht auch, zum kleineren Teile wenigstens, abgespalten worden wäre, konnte ich selbst unter den verschiedensten Bedingungen nicht bewerkstelligen, so daß meine Erwartungen, auf diese Weise die *o*-Säure neben der *p*-Säure analytisch genau bestimmen zu können, bis jetzt leider nicht von Erfolg gekrönt waren.

¹⁾ Wie er dieses genau feststellen konnte, ist aus seinem Berichte allerdings nicht zu ersehen.

Beispielweise wurde nach 24-stündigem Erhitzen im Rohr auf 90—100° in 20-prozentiger Salzsäure, bei einer Konzentration der Sulfonsäure, welche einer 1-prozentigen Phenollösung entsprach, die Sulfoxylgruppe der *o*-Säure zu 59.2 % und die der *p*-Säure zu 4.9 % abgespalten.

Die durch diese Abspaltung zurückgebildete Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat zur Wägung gebracht.

In 22½-prozentiger Salzsäure spaltete nach 48-stündigem Erhitzen auf 78° (siedender Alkohol) unter ähnlichen Bedingungen die *o*-Säure ihre Sulfoxylgruppe zu 17.1 % ab, während die *p*-Säure hierbei nur eine spurenweise Abspaltung erlitten hatte.

Bei höheren Temperaturen spalten beide Säuren ihre Sulfoxylgruppe bedeutend leichter ab, doch wird der Unterschied in der Leichtigkeit der Abspaltung bei beiden Säuren dabei immer kleiner.

Es hat demnach die Postsche Umwandlungserklärung auf Grund der Wiederabspaltung der labileren *o*-ständigen Sulfoxylgruppe am meisten Wahrscheinlichkeit für sich.

Nicht ganz im Einklang mit dieser Postschen Erklärung würde allerdings die Angabe von Kekulé stehen, daß die freie *o*-Säure schon beim längeren Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade sich vollständig in die *p*-Säure umwandelt. Die in diesem Falle durch Abspaltung von Sulfoxylgruppen erst gebildete Schwefelsäure würde nämlich in dieser Verdünnung sicher nicht mehr befähigt sein zu sulfonieren.

Demgegenüber muß ich feststellen, daß diese Angabe von Kekulé auf einem Irrtum beruht, und daß eine solche Umlagerung in wäßriger Lösung bestimmt nicht stattfindet.

Ich habe die wäßrigen Lösungen sowohl des reinen SO₃H-Bariumsalzes der *o*-Säure, wie auch der freien *o*-Säure selbst — aus diesem Ba-Salze mit Hilfe von Schwefelsäure hergestellt — je 12 Stunden lang kräftig gekocht, und dabei einige Male ziemlich stark eingedampft (auf eine etwa 33⅓-prozentige Lösung).

Abgesehen vom Auftreten eines schwachen Phenolgeruchs, sowie infolgedessen sehr geringer Bildung von freier Schwefelsäure beim sehr starken Eindampfen der freien Säure, veränderte sich in beiden Fällen die *o*-Säure nicht. Ich erhielt beide Male die angewandte Menge des *o*-Bariumsalzes — je 150 g — wieder unverändert zurück. Etwa gebildete *p*-Säure wäre nach meiner Trennungsmethode (s. u.) sehr leicht in der letzten Mutterlauge nachzuweisen gewesen, und hätte sich schon durch Ansteigen des spezifischen Gewichtes der letzteren bemerkbar gemacht.

Ich versuchte nun im folgenden, die für die Sulfonierung in *o*-Stellung günstigsten Bedingungen festzustellen. Ich muß jedoch

gleich bemerken, daß es mir in keinem Falle gelungen ist, auch nur annähernd so orthoreiche Gemenge zu erhalten, wie man sie nach den Angaben von Kekulé erwarten sollte.

Da s wesentlichste Resultat dieser meiner Sulfonierversuche ist, für diesen Fall bestimmt festgestellt zu haben, daß die *o*-Substitution begünstigt wird, sowohl durch niedrige¹⁾ Temperatur, wie auch durch Verwendung einer möglichst schwachen Schwefelsäure, wie aus den Resultaten folgender Versuche, bei welchen ich stets von 200 g Phenol ausging, abgeleitet werden kann.

Als Anhaltspunkt für die Mengenverhältnisse der gebildeten Säuren bestimmte ich hierbei stets die Menge des lufttrocknen, direkt auskrystallisierten und etwas nachgewaschenen *o*-Bariumsalzes, sowie die Anzahl Kubikzentimeter der letzten Mutterlauge vom spez. Gew. 1.160 (ev. ist mit Wasser bis zu diesem Grade der Konzentration zu verdünnen). Eine solche Mutterlauge enthält schätzungsweise noch etwa 20 % *o*-Salz gelöst, der Rest ist fast nur *para* [mit wenig *meta*?]. *o*-Salz läßt sich durch Eindampfen nicht mehr daraus erhalten, wohl aber beginnt bei dieser Konzentration, schon das Salz der *p*-Säure auszukrystallisieren. 100 ccm davon entsprechen etwa einem Gesamtgehalt von 30 g wasserfreien, monosulfonsauren Salzes.

Bemerken möchte ich hier, daß ich glaube, daß die von Kekulé gemachte Angabe, daß in der bei niederer Temperatur ausgeführten, und deshalb orthoreicheren, Sulfonierung beim längeren Stehen bei derselben Temperatur nachträglich noch ein Übergang der *o*-Säure in die *p*-Säure stattfindet, gleichfalls auf Irrtum beruht. Es scheint mir vielmehr, als ob es sich hier um Gleichgewichte handelt, welche nur von Temperatur und Konzentration abhängig sind. Eine solche Annahme würde auch erklären, warum ich — wiederum im Gegensatz zu den Kekuléschen Angaben — auch bei hohen Temperaturen nie ein ganz ortho-freies Gemenge erhalten habe.

Versuchs-zahl	Reaktions-temperatur	Gesamtausbeute an Sulfonsäuren	Verhältnis von <i>o</i> -Salz zur Mutterlauge (1.160)
1	20—25°	93 %	1 : 8.9
2	35—40°	93 »	1 : 21.8
3	45—50°	98 »	1 : 35.5
4	35—40°	98 »	1 : ∞ (kein ortho)
5	35—40°	83 »	1 : 10
6	35—40°	73 »	1 : 9.2
7	15—20°	76 »	1 : 8.9
8	15—20°	93 »	1 : 18.7
9	0—5°	39 »	1 : 6

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [II] 75, 8 habe ich im Gegensatz zu dieser Tatsache die Vermutung ausgesprochen, daß sich *o*-Substitutionen, welche nach meiner dort vertretenen Ansicht aus Gründen sterischer Behinderung so schwer erfolgen, durch Temperaturerhöhung vielleicht begünstigen lassen.

Bei den Versuchen 1—6 setzte ich den angewandten 200 g Phenol je 300 g Schwefelsäure verschiedener Konzentration zu und zwar derart, daß ich zuerst bei 40—35° 80 g der Schwefelsäure unter gutem Rühren zulaufen ließ, um das Gemenge flüssig zu erhalten. Die weiteren 220 g Schwefelsäure setzte ich dann bei der dem Versuche entsprechenden Temperatur zu, und ließ dann noch bei dieser Temperatur 6 Stunden weiterröhren. Am nächsten Morgen wurde das Gemenge dann weiter verarbeitet (s. u.).

Versuch 7 wurde mit 400 g Schwefelsäure ausgeführt, die Versuche 8 und 9 mit 600 g Schwefelsäure.

Bei Versuch 1—3 wechselte ich nur mit der Temperatur. Als Schwefelsäure verwendete ich 100-prozentige Schwefelsäure, das sogen. Schwefel-säuremonohydrat.

Die Gesamtausbeute an Sulfonsäuren war in allen drei Fällen etwa gleich. Am ortho-reichsten war der bei der niedrigsten Temperatur ausgeführte Versuch 1.

Die Versuche 2, 4, 5, 6 wurden bei gleicher Temperatur (35—40°), jedoch mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration ausgeführt.

Bei Versuch 4 setzte ich erst Monohydrat zu. Die letzten 220 g Schwefelsäure enthielten 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid.

Versuch 2 wurde nur mit Monohydrat gemacht.

» 5 mit 94-prozentiger Schwefelsäure.

» 6 ebenfalls mit 94-prozentiger Schwefelsäure.

Das Phenol wurde jedoch hierbei zuerst mit 20 g Wasser verdünnt.

Die schwächste Endkonzentration der Schwefelsäure (6) gab bei diesen 4 Versuchen zwar die schlechteste Gesamtausbeute an Sulfonsäuren, doch das verhältnismäßig ortho-reichste Gemenge. Es lieferte also eine dünnere Säure bei 35—40° etwa dasselbe Verhältnis zwischen *o*- und *p*-Säure (6), wie eine konzentriertere Säure bei 20—25° (1).

Bei Versuch 7 erhielt das Phenol zuerst wieder, wie bei 6, 20 g Wasser, sodann wurden aber 400 g 94-prozentiger Schwefelsäure (statt 300 g) zugesetzt, und auf niedererer Temperatur = 15—20° gehalten. Gesamtausbeute wegen der tieferen Temperatur nicht viel höher, als bei 6, und wohl wegen der höheren Endkonzentration der Schwefelsäure ein kaum ortho-reicheres Gemenge erhalten.

Bei Versuch 8 und 9 wurde das Phenol gleichfalls zuerst mit 20 g Wasser verdünnt und dann 600 g Schwefelsäure von 94 % zugesetzt, und zwar

100 g bei 35—40°

60 » » 20—25°

440 » » Versuch 8 bei 15—20°.

Bei Versuch 9 wurden nur 240 g bei 15—20° zugesetzt, die letzten 200 g dann bei 5—10°, und dann bei etwa 0° weitergeführt¹⁾. In diesem

¹⁾ Dieses vorsichtige Heruntergehen mit der Temperatur ist nötig, weil sonst das ganze Reaktionsgemenge plötzlich fest wird. Mit weniger als drei Teilen Schwefelsäure kann man nicht auf 0° heruntergehen.

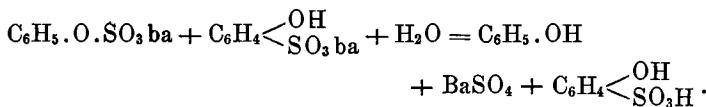
letzteren Falle ließ ich nur noch 3 Stunden nach Einlauf weiterröhren und verarbeitete dann das Gemenge sofort weiter, ließ also nicht, wie bei 1—8, über Nacht stehen.

Auch die Resultate dieser letzten Versuche stimmen mit den Resultaten der anderen Versuche durchaus darin überein, daß das orthoreichste Gemenge entsteht bei der niedersten Temperatur (9) und bei der geringsten Endkonzentration der Schwefelsäure (1 und 7 besser als 8).

Diese bevorzugte *o*-Substitution geht also immer Hand in Hand mit der geringsten Gesamtausbeute an Sulfonsäuren in derselben Zeit, oder, was wohl damit identisch ist, mit der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾.

Ob durch langdauernde Einwirkung der orthoreichste Versuch 9, bei dem etwa gleiche Mengen *o*- und *p*-Säure gebildet wurden, auch befriedigende Gesamtausbeuten an Sulfonsäuren liefert bei mindestens gleichbleibendem Verhältnis zwischen der gebildeten *o*- und *p*-Säure, konnte ich der warmen Witterung halber noch nicht feststellen.

Sehr bemerkenswert ist es auch, daß dieser letzte Versuch 9, der nach 3 Stunden Röhrens schon weiter verarbeitet wurde, anscheinend Phenylschwefelsäure enthielt. Als ich nämlich behufs Trennung der gebildeten Sulfonsäuren das Reaktionsgemenge, wie bei den anderen Versuchen auch, mittels Bariumcarbonat in die gegen Kongo neutral reagierende wäßrige Lösung der SO₃H-Bariumsalze übergeführt hatte und eindampfte, schied sich allmählich mehr und mehr Bariumsulfat ab, wobei die Lösung wieder stark gegen Kongo saure Reaktion annahm. Ein solches Verhalten ist wohl nur erklärlich durch die Anwesenheit phenylschwefelsauren Salzes, für welches, besonders in saurer Lösung, eine solche Zersetzung charakteristisch ist²⁾.



Die auftretende saure Reaktion röhrt also von freigewordener Sulfonsäure her. Die mit dieser Zersetzung verbundene Abspaltung von freiem Phenol entzog sich allerdings der Beobachtung, weil die ganze Lösung schon von vornherein einen starken Gehalt an freiem Phenol besaß, da ja nur etwa 40 % der Theorie in Sulfonsäure verwandelt worden waren.

¹⁾ Ich hoffe, in der Lage zu sein, späterhin noch feststellen zu können, daß auch andere *o*-Substitutionen durch ähnliche Bedingungen begünstigt werden.

²⁾ Baumann, diese Berichte 11, 1907 [1878].

Es ist demnach die schon oft gemachte Annahme, daß die Sulfoxylgruppen in das Phenol unter einer Art Umlagerung der Phenylschwefelsäure eintreten, sehr wohl möglich, wie ja auch der Bildung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure die Entstehung ganz analoger Zwischenprodukte vorausgeht.

Wie Kekulé¹⁾ bereits nachgewiesen hat, führt eine Sulfonierung des Phenols mit größerem Schwefelsäure-Überschuß und bei höherer, jedoch nicht zu hoher²⁾ Temperatur bereits zur Bildung von Phenol-2.4-disulfonsäure, deren Konstitution er übrigens selbst festgestellt hat. Beispielsweise erhielt ich durch 6—8-stündiges Erhitzen von 1 Teil Phenol mit 4 Teilen etwa 95-prozentiger Schwefelsäure auf 90—100° bereits etwa 65—70 % der Theorie an dieser Disulfonsäure.

Es scheint jedoch, als ob hierbei noch eine weitere isomere Disulfonsäure sich bilden würde. Es gelang mir nämlich, aus diesem Reaktionsgemenge eine kleine Menge eines OH-Magnesiumsalzes zu isolieren, welches im Gegensatz zu dem außerordentlich leicht löslichen OH-Magnesiumsalze der 2.4-Disulfonsäure sehr gut zur Krystallisation gebracht worden kann. Dieses neue, schwerer lösliche OH-Magnesiumsalz ist jedenfalls bestimmt nicht das Salz einer Monosulfonsäure, was aus seiner roten Eisenchloridreaktion hervorgeht.

Eisenchlorid-Reaktionen.

Eisenchlorid scheint ein bequemes Mittel zu sein, um die Monosulfonsäuren des Phenols rasch von seinen Polysulfonsäuren unterscheiden zu können, was ich schon weiter oben erwähnt habe.

Die Eisenchloridreaktion der drei Monosulfonsäuren ist nämlich violett.

Von der *p*-Säure³⁾, wie auch der *m*-Säure⁴⁾, ist dies schon länger bekannt, und ich selbst konnte dasselbe auch für die *o*-Säure feststellen.

Die 2.4-Disulfonsäure dagegen gibt nach Städeler⁵⁾ mit Eisenchlorid eine rubinrote Färbung. Ich selbst kann dies bestätigen, möchte jedoch diese Färbung lieber ein schwach blaustichiges Rot

¹⁾ Ztschr. 1866, 693.

²⁾ Nach Glutz, Ann. d. Chem. 147, 52 [1868], entstehen bei 160° schon größere Mengen des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Sulfons, und ich selbst habe eine geringere Bildung dieses Körpers auch schon bei weniger hohen Temperaturen beobachtet.

³⁾ Siehe Ergänzungsband zum Deutschen Arzneibuche unter zinc. sulfo-carbolic. (= *p*-phenolsulfonsaures Zink).

⁴⁾ Barth und Senhofer, diese Berichte 9, 969 [1876].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 144, 299.

nennen, da der Ausdruck »rubinrot« meines Erachtens mindestens sehr unsicher ist, besonders da ja der Rubin zwei verschiedenen rote Axenfarben hat.

Aus dem an 2.4-Disulfonsäure reichen Gemenge isolierte ich, wie ich oben schon erwähnt habe, eine weitere Säure in Gestalt ihres OH-Magnesiumsalzes, welche gleichfalls eine rote Eisenchloridreaktion gibt. Dies läßt wohl den Schluß zu, daß es gleichfalls eine Disulfonsäure ist.

Bemerkenswert ist es, daß das Violett der Eisenchloridreaktion im Falle der *o*-Säure etwa 8-mal intensiver ist, außerdem etwas blau-stichiger, als das Violett im Falle der *p*-Säure.

Da nun die rote Färbung im Falle der 2.4-Disulfonsäure etwa von der gleichen Intensität ist, wie die violette Färbung bei der *o*-Säure, so scheint die Vermutung gerechtfertigt, daß eine orthoständige Sulfoxylgruppe die Intensität dieser Färbungsreaktion in höherem Maße begünstigt, als es bei einer para-ständigen Sulfoxylgruppe der Fall ist.

Durch einen größeren Zusatz von Eisenchlorid wird übrigens die Intensität dieser Reaktion noch um ein geringes gesteigert, wogegen ein Zusatz von Säure, selbst von Essigsäure, vollkommene Entfärbung hervorruft.

Man verwendet deshalb für diese Reaktionen am besten die nur ganz schwach sruer reagierenden SO_3H -Salze.

Allgemeine Eigenschaften dieser Phenol-sulfonsäuren und ihrer Salze.

Die freien Sulfonsäuren des Phenols, welche dieser Abhandlung zu Grunde liegen (*o*-, *p*- und 2.4-Disulfonsäure), sind sämtlich außerordentlich leicht in Wasser löslich. Ihre erhöhte Zersetzung in freiem Zustande und die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung, infolge ihrer großen Löslichkeit, haben mich bis jetzt davon abgehalten, sie in fester Form herzustellen.

Es sind durchweg starke Säuren, welche in der Lage sind, zwei Reihen von Salzen zu bilden, und zwar beteiligen sich entweder nur die Sulfoxylgruppen an der Salzbildung (SO_3H -Salze), oder es sind Sulfoxyl- und Hydroxylgruppen abgesättigt (OH -Salze).

Was die Angaben von Kekulé und anderen Autoren über die Salze dieser Säuren anbetrifft, so sind sie zum Teil recht ungenau und widersprechen sogar in einzelnen Fällen direkt meinen Befunden, was vielleicht darauf zurückgeführt werden kann, daß diesen früheren Autoren infolge unzulänglicher Trennungsmethoden weniger reine Präparate zur Verfügung standen.

Das Aussehen dieser Salze ist natürlich weiß¹⁾), doch zeigen sie die Neigung, sich an der Luft, besonders in Lösung, bräunlich oder rötlich zu färben. In gesteigertem Maße ist dies der Fall bei den Sulfonsäuren mit orthoständiger Sulfoxylgruppe, besonders bei der o-Sulfonsäure selbst.

Durch Carbonate werden nur die Sulfoxylgruppen glatt abgesättigt (SO_3H -Salze). Nach Absättigung dieser Sulfoxylgruppen verschwindet die blaue Kongo-Reaktion (bequemster Indicator).

Sehr langsam jedoch und unvollkommen wird durch Carbonate aber auch die Hydroxylgruppe abgesättigt, und zwar, was auch zu erwarten ist, am raschesten bei der am stärksten sauren 2.4-Disulfonsäure.

Die SO_3H -Salze zeigen auf blauem Lackmuspapier sehr schwach saure Reaktion, während die OH-Salze sämtlich starke Neigung zur Hydrolyse haben, und infolgedessen rotes Lackmuspapier bläuen.

Die OH-Salze der schwächeren Basen, wie Zinkoxyd und Tonerde, scheinen unter normalen Bedingungen in wäßriger Lösung überhaupt nicht mehr existenzfähig zu sein. Wohl aber sind unter diesen Bedingungen noch relativ beständig die OH-Salze des Calciums, während diese Salze des Magnesiums eine eigenartige Mittelstellung einnehmen.

Entsprechend dem verschieden stark ausgeprägten sauren Charakter dieser Säuren ist nämlich die Beständigkeit ihrer OH-Magnesiumsalze auch eine verschiedene.

Die Beständigkeit nimmt zu in der Reihenfolge $p:o$: Disulfonsäure, und wenn das von mir oben schon erwähnte neue SO_3H -Magnesiumsalz mit violetter Eisenreaktion, welches ich aus den letzten Mutterlaugen der o-Sulfonierung isolieren konnte, tatsächlich das Salz der m -Säure sein sollte, wie ich vermutete, dann darf ich sagen, daß die Neigung zur Hydrolyse bei den OH-Magnesiumsalzen dieser Phenolsulfonsäuren in der Reihenfolge $m:p:o$: Disulfonsäure abnimmt. Identisch mit dieser Abnahme der Neigung zur Hydrolyse ist wohl eine Zunahme der sauren Eigenschaften in gleichem Sinne.

Vor kurzem²⁾) habe ich nun auf eine Anzahl von Fällen aufmerksam gemacht, in denen der saure Charakter von isomeren Benzolabkömmlingen ganz regelmäßig in der Reihenfolge $m:p:o$ zunimmt, und ich habe dort die Vermutung ausgesprochen, daß dem möglicherweise ein Gesetz zu Grunde liegt. Das Verhalten der OH-Magnesiumsalze dieser Phenolsulfonsäuren würde nun durchaus eine solche allgemeine Annahme rechtfertigen.

¹⁾ Abgesehen von Salzen, bei denen das Kation Ursache der Färbung ist.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 75, 54.

Durch folgende Versuchsanordnung wird dieses verschiedene Verhalten bei der Hydrolyse sehr schön zum Ausdruck gebracht.

Man stelle sich je 100 ccm Lösung der verschiedenen SO_3H -Magnesiumsalze dar, so daß jede Lösung einer 2-prozentigen Phenollösung entspricht.

Da jedoch die *o*-Säure, wie auch die 2.4-Disulfonsäure, als SO_3H -Magnesiumsalze nur schwer zur Krystallisation gebracht werden können, so geht man bei ihnen besser von den gut krystallisierenden SO_3H -Bariumsalzen aus und setzt diese mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat um. Nach dem Abfiltrieren bringt man dann die Lösung durch Eindampfen auf 100 ccm.

Ein kleiner Überschuß von Magnesiumsulfat schadet übrigens nichts.

Die 2 g Phenol äquivalenten Mengen dieser Salze sind:

5.4 g <i>o</i> -Ba-Salz	9.8 g 2.4-disulf.-Ba-Salz
5.5 g <i>p</i> -Mg-Salz	5.5 g <i>m</i> (?)-Mg-Salz ¹⁾ .

Hat man nun daraus je die 100 ccm Lösung der SO_3H -Magnesiumsalze hergestellt, so setzt man jeder Lösung 0.5 g gebrannte Magnesia zu, erwärmt kurze Zeit bis in die Nähe des Siedepunktes und läßt dann unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Die Magnesia, welche übrigens etwas mehr ist, als der Theorie entspricht, geht in allen Fällen bis auf wenige schleimige Flocken in Lösung. Von diesen Flocken wird dann abfiltriert.

Werden nun diese klaren Lösungen in ein Wasserbad von 80° eingesetzt, so scheidet nur die *m* (?)-Säure reichliche Flocken von Magnesia ab.

Bei 100° erleidet auch die *p*-Säure Hydrolyse unter Abscheidung von Magnesia, jedoch weniger stark, als es bei der *m* (?)-Säure bei dieser Temperatur der Fall ist.

Beim Wiedererkalten der Lösungen geht dann diese hydrolytisch abgespalte Magnesia, welche übrigens noch Spuren organischer Bestandteile (Adsorption?) enthält, wieder vollkommen und rasch, besonders bei der *p*-Säure, in Lösung.

Weder die *o*-Säure, noch die 2.4-Disulfonsäure erleiden dagegen unter diesen Bedingungen eine Hydrolyse unter Abscheidung von Magnesia. Beim Lösen des durch Eindampfen leicht krystallinisch erhältlichen OH-Mg-Salzes der *o*-Säure kann man jedoch stets beobachten, daß auch hier eine geringe hydrolytische Abscheidung von Magnesia stattfindet.

¹⁾ Von diesem vermutlichen *m*-Salze standen mir nur etwa 2 g zur Verfügung, so daß ich hiervon eben entsprechend weniger Lösung herstellte.

Der Unterschied im sauren Charakter der *o*-Säure und der 2.4-Disulfonsäure tritt aber deutlich zutage, wenn man in die heiße Lösung ihrer OH-Salze mit solchen Basen, welche unlösliche Carbonate bilden, Kohlensäure einleitet. Hierfür eignen sich ganz gut die obigen Lösungen der OH-Magnesiumsalze.

Die Lösung des *o*-Salzes scheidet schon nach einigen Minuten Magnesiumcarbonat ab, welches auch nach tagelangem Stehen nicht wieder in Lösung geht. Die Lösung des 2.4-disulfonsauren Salzes bleibt dagegen selbst nach stundenlangem Durchleiten von Kohlensäure noch vollkommen klar.

Die oben hergestellten Lösungen der OH-Magnesiumsalze zeigen übrigens auch nach dem Verdünnen mit etwa dem gleichen Volumen Wasser noch die angegebenen Eigenschaften.

Gleichfalls interessant ist das Verhalten der Bleisalze dieser Säuren¹⁾.

Stellt man sich nämlich heiße, nicht zu verdünnte, Lösungen der SO₃H-Bleisalze dieser Säuren her — am besten geht man dabei von den Ba-Salzen aus, fällt mit Schwefelsäure das Ba als Sulfat aus, filtriert ab und neutralisiert heiß mit soviel Bleicarbonat, daß die Lösung eben keine blaue Kongo-Reaktion mehr zeigte — und läßt man dann diese Lösungen erkalten, so zeigt es sich, daß mit zunehmender Acidität bei diesen Säuren die Neigung, spontan in basischere Salze überzugehen — unter gleichzeitiger Bildung saurerer Salze —, wächst.

Diese basischeren Salze sind nämlich alle mindestens sehr schwer löslich in Wasser und krystallisieren deshalb aus.

Die Lösung des *p*-Salzes scheidet nun beim Erkalten nichts ab.

Die Lösung des Salzes der saureren *o*-Säure scheidet sehr wenig des normalen OH-Bleisalzes ab, wobei die darüber stehende Mutterlauge infolge dessen eine schwach kongosaure Reaktion annimmt, und in bedeutend stärkerem Maße findet eine solche spontane Bildung des normalen OH-Bleisalzes aus dem SO₃H-Bleisalze bei der sauersten dieser drei Säuren, bei der 2.4-Disulfonsäure²⁾, statt.

Bei Erwärmen lösen sich diese alkalisch reagierenden Salze natürlich wieder in ihrer Mutterlauge auf, unter Wiederherstellung der gegen Kongo neutralen Reaktion.

¹⁾ Die vermutliche *m*-Säure, welche ich übrigens zum Vergleiche auf andere Weise nächstens herstellen werde, habe ich schon aus Mangel an Material zu diesen Bleisalz-Versuchen nicht herangezogen.

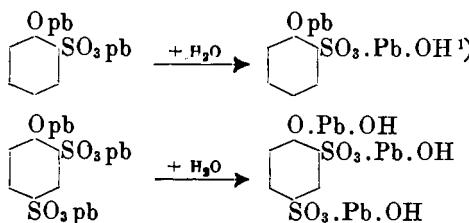
²⁾ Weinhold, Ann. d. Chem. 143, 58 [1867] beobachtete schon dieses Verhalten der Disulfonsäure, deren Konstitution er übrigens nicht kannte.

In kaltem Wasser scheinen diese OH-Bleisalze recht schwer löslich zu sein, und sich darin auch nur langsam in noch basischere Salze umzuwandeln. Beim Kochen mit Wasser dagegen gehen sie rasch in solche noch basischere Salze über, welche unlöslich sind, und nach mehrmaligem Auskochen mit frischem Wasser nichts mehr an dieses abgeben.

Der dabei in Lösung gegangene Anteil läßt beim Erkalten dann wieder, wie oben, einen Teil als OH-Bleisalz auskristallisieren, während ein auf Kongopapier schwach sauer reagierendes Salz in Lösung bleibt.

Der durch Auskochen des OH-Bleisalzes der *o*-Säure unlöslich gebliebene Rückstand stellt das einfach basische Bleisalz dar, während unter denselben Bedingungen das OH-Bleisalz der Disulfonsäure in das dreifach basische Bleisalz übergeht.

Also ist bei dem SO₃H-Bleisalze der *p*-Säure unter diesen Bedingungen gar keine Neigung, und bei diesem Salze der *o*-Säure nur geringere Neigung, als im Falle der 2.4-Disulfonsäure, vorhanden, spontan in das OH-Bleisalz überzugehen, und weiterhin geht dieses letztere Salz der *o*-Säure durch Auskochen mit Wasser auch in ein weniger basisches Salz über, als es bei der saureren Disulfonsäure der Fall ist.



Übereinstimmend mit dem Grade der Basizität der unlöslich bleibenden Bleisalze erhielt ich aus 5 g des *o*-OH-Bleisalzes nach dreimaligem Auskochen mit Wasser 1.8 g des einfach basischen Salzes, während ich aus 5 g des OH-Bleisalzes der Disulfonsäure unter genau denselben Bedingungen nur 0.8 g des dreifach basischen Salzes erhielt.

Zu bemerken wäre noch, daß auch die *p*-Säure unlösliche basische Bleisalze bildet. Durch Kochen des leicht löslichen SO₃H-Bleisalzes der *p*-Säure mit Bleioxyd läßt sich dieses vollkommen aus seiner Lösung abscheiden, nur erfolgt in diesem Falle die Bildung der basi-

¹⁾ Die Annahme, daß der basische Bleirest in der Sulfoxylgruppe sitzt, ist willkürlich.

scheren Salze nicht spontan, wie es bei der *o*-Säure, oder der Disulfonsäure, der Fall ist.

Was endlich das krystallographische Verhalten der Salze dieser Phenolsulfonsäuren anbetrifft, so habe ich eine große Anzahl der verschiedensten Salze dieser Säuren, selbst der Salze mit noch unbekannter Konstitution, untersucht und habe bei allen ganz allgemein parallele Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols konstatiert, sowie das Vorhandensein von 2 optischen Achsen.

Demnach gehören diese Krystalle alle dem rhombischen System an.

Vorschriften zur Darstellung und Trennung der durch direkte Sulfonierung mit Schwefelsäure entstehenden Sulfonsäuren des Phenols.

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich ist, gelang es mir in keinem Falle, die Sulfonierung des Phenols derart zu leiten, daß nur eine einheitliche Sulfonsäure entsteht, und da die freien Sulfonsäuren selbst außerordentlich leicht in Wasser löslich sind, so ist man gezwungen, wenn man sie einigermaßen rationell und in reiner Form abscheiden will, den Umweg über geeignete Salze einzuschlagen, welche sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen.

Je nachdem man nun Wert auf die Gewinnung der einen oder anderen Säure legt, müssen auch die Sulfonierungsbedingungen entsprechend geändert werden. Am schwierigsten ist, abgesehen von der *m*-Säure, die Phenol-*o*-sulfonsäure zugänglich, und man muß sich zu ihrer Herstellung damit begnügen, ein verhältnismäßig orthoreiches Gemenge in seine Bestandteile zerlegen zu können. Folgende Vorschrift nun führt zu einem Gemenge, welches im wesentlichen aus etwa 2 Teilen *o*-Säure und 3 Teilen *p*-Säure besteht, und gibt auch hinsichtlich der Gesamtausbeute an Sulfonsäuren recht gute Resultate (gegen 95%).

200 g Phenol werden geschmolzen und bei 35–40° (beginnend bei 40° = Schmelzpunkt des Phenols) mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat (= 100-proz. Schwefelsäure) unter gutem Rühren vermischt. Jetzt kann, ohne daß das Gemenge fest wird, weiter abgekühlt werden, worauf man nicht über 20° weitere 200 g dieser Schwefelsäure zulaufen läßt. Man läßt dann noch etwa 6–8 Stunden bei dieser Temperatur weiter röhren und gießt schließlich das Reaktionsgemenge unter gutem Rühren in mindestens 1½ l Wasser.

Die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure wird dann der besseren Form des abgeschiedenen Sulfats halber am besten mit Bleicarbonat, oder auch Kreide (der entstehende Gips ist jedoch in diesem Gemenge relativ leicht löslich), erst ausgefällt, worauf man dann nach dem Abfiltrieren noch soviel Bariumcarbonat zusetzt, daß eben die kongoblau Reaktion verschwindet (= Bildung des SO_3H -Salzes). Ein längeres Kochen mit Überschuß des Carbonats ist zu vermeiden, da dadurch schon langsam die schwer löslichen OH-Bariumsalze gebildet werden.

Das Erwärmen der die freien Säuren enthaltenden Lösung ist nicht sehr gefährlich, da unter diesen Umständen eine Umwandlung der *o*-Säure in die *p*-Säure, welche man nach Kekulé erwarten sollte, bestimmt nicht stattfindet (s. o.), sondern höchstens, jedoch nur sehr langsam, eine geringe Abspaltung der Sulfonylgruppe, in erster Linie bei der *o*-Säure, stattfinden könnte.

Die nach der Neutralisation von etwa noch entstandenem Niederschlag getrennte Lösung der SO_3H -Bariumsalze wird hierauf — am besten auf 2—3 Mal — soweit eingedampft, bis die kalte Mutterlauge, welche über den abgeschiedenen Krystallen steht, das spez. Gewicht von etwa 1.18—1.20 zeigt. Zuerst krystallisieren hierbei nur die körnigen, in Krustenform fest am Boden des Gefäßes haftenden Krystalle des *o*-Salzes aus, während zuletzt auch die leicht erkennlichen, feinen, filzigen Nadeln des bedeutend leichter löslichen *p*-Salzes auszukrystallisieren beginnen, welche in lockerer Form die ganze Flüssigkeit erfüllen, so daß sie wie gelatiniert aussieht. Ist zuviel von diesem *p*-Salz schon auskristallisiert, so bringt man vor dem Absaugen den größten Teil davon durch vorsichtigen Zusatz kalten Wassers wieder in Lösung. Die abgeschiedenen Krystalle des *o*-Salzes können von der anhängenden Mutterlauge, sowie von den letzten Resten des mit auskristallisierten *p*-Salzes leicht getrennt werden durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser, welches solange fortgesetzt wird, bis das ablaufende Waschwasser, welches natürlich mit der Mutterlauge vereinigt wird, etwa das spez. Gewicht 1.08—1.09 hat. Man erhält so etwa 25 % der Theorie, vom Phenol aus gerechnet, an rohem *o*-Ba-Salz direkt auskristallisiert.

Die Mutterlauge, welche jetzt im wesentlichen aus einem Gemenge von etwa 80 % *p*-Salz und 20 % *o*-Salz besteht, wird hierauf mit Wasser verdünnt, durch Umsetzen mit der nötigen Menge Magnesiumsulfat in eine Lösung der SO_3H -Magnesiumsalze verwandelt und wieder entsprechend eingedampft. Es scheiden sich beim Erkalten jetzt die großen, oft mehrere Zentimeter langen, flachen Säulen und Platten des *p*-Salzes aus, welche Neigung zur Drusenbildung zeigen. Die Möglichkeit, daß *o*-Salz mit auskristallisiert, ist jedenfalls bis zu einer Konzentration der Mutterlauge vom spez. Gew. 1.22 ausgeschlossen, und bei noch stärkerem Eindampfen krystallisieren kaum mehr nennenswerte Mengen des *p*-Salzes aus.

Das so abgeschiedene *p*-Mg-Salz kann nun ganz ähnlich, wie im Falle des *o*-Ba-Salzes, direkt auf der Nutsche gewaschen werden, jedoch ist hierbei noch größere Vorsicht nötig wegen der größeren Löslichkeit. Man wäscht etwa bis zum spez. Gew. 1.12—1.13 des Ablaufes.

Aus der so zuletzt erhaltenen Mutterlauge kann nun durch längeres Kochen mit Kalkmilch alle Magnesia wieder ausgefällt werden¹⁾. Nach dem Abfiltrieren der abgeschiedenen Magnesia können durch Zusatz von Schwefelsäure dann die freien Säuren wieder zurückgebildet werden, welche sich nach dem Abfiltrieren vom Gips durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat wieder wie oben in *o*- und *p*-Salz zerlegen lassen.

¹⁾ Beim Kochen mit Bariumhydroxyd, welches rascher zum Ziele führen würde, fallen die schwerlöslichen OH-Bariumsalze dieser Säuren zugleich mit der Magnesia aus.

Auf diese etwas komplizierte Weise können jedoch nur noch höchstens 10—15 % der Theorie an Gesamtsulfonsäuren herausgeholt werden. Gegen 10 % bleiben sicher noch in Lösung, weil die Abscheidung am Schlusse deshalb erschwert ist, weil noch andere Säuren in dieser Mutterlauge stecken.

In etwas einfacherer Weise kann nun diese Mutterlauge, aus welcher die Hauptmenge der *o*- und *p*-Salze schon abgeschieden ist, nach folgender Trennungsmethode weiter verarbeitet werden, welche sich auf die Verschiedenheit der Löslichkeit der SO_3H - und OH-Magnesiumsalze gründet.

Diese Trennungsmethode ist auch besonders dann zu empfehlen, wenn in dem Gemenge nur wenig *o*-Säure enthalten ist.

Wie ich schon erwähnt habe, ist nämlich von den SO_3H -Magnesiumsalzen dieser beiden Säuren das *o*-Salz seiner außerordentlich großen Löslichkeit halber kaum zur Krystallisation zu bringen, wohl aber sehr leicht das *p*-Salz. Umgekehrt scheinen die Verhältnisse bei den OH-Magnesiumsalzen dieser Säuren zu liegen, soweit das entsprechende Salz der *p*-Säure wegen seiner großen Neigung zum hydrolytischen Zerfall in der Wärme (s. o.) überhaupt in Betracht kommen kann. Jedenfalls ist das OH-Magnesiumsalz der *o*-Säure noch schwerer löslich, als das SO_3H -Magnesiumsalz der *p*-Säure.

Man verwandelt nach dieser Trennungsart das ganze Säuregemenge zuerst in die SO_3H -Magnesiumsalze und trennt in der angegebenen Weise den Hauptanteil des *p*-Salzes durch Krystallisation. Man verdünnt sodann die übrigbleibende Mutterlauge vom spez. Gew. von etwa 1.22 mit mindestens der doppelten Menge Wasser und setzt heiß soviel Magnesia zu, als davon in Lösung geht. Da diese Flüssigkeit direkt sehr schlecht filtrieren würde, so kocht man sie erst einige Zeit mit etwas Filtrierpapierbrei (aus Filtrierpapier und Wasser), filtriert dann ab und dampft etwa bis zum ursprünglichen Volumen der Mutterlauge ein bzw. soweit, daß die über den abgeschiedenen Krystallen stehende kalte Mutterlauge etwa das spez. Gew. 1.26 hat. Diese so abgeschiedenen körnigen Krystalle sind das OH-Magnesiumsalz der *o*-Säure.

Aus der jetzt resultierenden Mutterlauge kann nach Zusatz von soviel Schwefelsäure, daß eben noch keine kongoblaue Reaktion eintritt, nochmals auf genau dieselbe Weise, wie bisher, eine kleinere Menge des SO_3H -Magnesiumsalzes der *p*-Säure, wie auch des OH-Magnesiumsalzes der *o*-Säure gewonnen werden.

Wie ich schon am Schlusse der ersten Trennungsmethode angegeben habe, enthalten nun diese zuletzt übrig bleibenden Mutterlauen der Mg-Salze noch andere Säuren. Diese sind wohl zum Teil die Sulfonsäuren, welche aus den ständigen Begleitern des aus Steinkohlenteer gewonnenen Phenols entstanden sind.

Außerdem scheint jedoch in dieser Lösung, wie ich schon erwähnt habe, auch die Phenol-*m*-sulfonsäure zu stecken, deren Bildung auf diesem Wege wohl schon vermutet wurde, welche aber noch nicht einwandfrei aus dem Gemenge der so direkt gebildeten Phenolsulfonsäuren isoliert wurde.

Durch Kochen mit überschüssigem Bariumhydroxyd wird aus diesen letzten Mutterlauen, zugleich mit der Magnesia, fast alle *o*- und *p*-Säure, sowie die 2,4-Disulfonsäure in Gestalt ihrer sehr schwerlöslichen OH-Bariumsalze ausgefällt. Beim Eindampfen der dann verbleibenden, filtrierten Lösung krystallisiert nur noch sehr wenig dieser schwer löslichen OH-Bariumsalze aus.

Das in Lösung verbleibende Salz konnte ich nur durch starkes Ein-dampfen in lockeren, kugeligen Konglomeraten zur Krystallisation bringen.

Besser krystallisierte ein daraus gewonnenes SO_3H -Bariumsalz, und zwar in großen, flachen Tafeln. Dieses ist bedeutend leichter löslich und hat auch eine ganz andere Krystallform, als die entsprechenden Salze der drei anderen Säuren.

Auch ein SO_3H -Magnesiumsalz konnte ich daraus in feinen Blättchen und Schüppchen gewinnen, welches ganz anders aussieht und auch viel leichter löslich ist, als das entsprechende *p*-Salz, doch schwerer löslich, als die schon in geringsten Wassermengen löslichen Salze der *o*- und 2.4-Disulfonsäure.

Seiner Leichtlöslichkeit halber konnte ich es leider nicht ganz rein erhalten, doch stimmte die Analyse leidlich auf eine Phenol-*m*-sulfonsäure.

Ob dieses SO_3H -Magnesiumsalz, oder auch das neue SO_3H -Bariumsalz, sich wirklich von der *m*-Säure ableiten, müssen spätere Versuche noch ergeben.

Will man nun ein *para*-reicheres Sulfoniergemenge erhalten, welches jedenfalls höchstens ganz geringe Mengen Disulfonsäure enthält, so verfährt man so, daß man 200 g Phenol mit 220 g etwa 95-prozentiger Schwefelsäure (»66er«) unter gutem Rühren 6—8 Stunden auf 90—100° erhitzt. Am Schlusse kühlte man dann etwas ab und gibt bei 70—75° 50 ccm Wasser zu, worauf man rasch weiter abkühlt. Durch diesen Wasserzusatz wird ein Festwerden der Sulfonierung beim Erkalten vermieden.

Man erzielt auf diese Weise die Bildung von jedenfalls über 80% *p*-Säure, wogegen auch die *o*-Säure in immerhin erheblichen Mengen noch zugegen ist. Unsulfonierte Phenol ist nur sehr wenig vorhanden.

Aus einer nach dieser Vorschrift hergestellten Sulfonierung konnte ich ein relativ schwerer lösliches Al-Salz isolieren, welches weder das Salz der *o*- oder *p*-Säure, noch das der Disulfonsäure ist. Ob es das Salz der *m*-Säure ist, vermag ich auch hier nicht zu entscheiden.

Nach den Schlüssen, welche ich aus den schon oben mitgeteilten Resultaten meiner Versuche zur Gewinnung möglichst ortho-reicher Reaktionsgemenge gezogen habe, müßte nun die größte Aussicht zur Erlangung einer möglichst *para*-reichen Sulfonierung darin bestehen, daß man zur Sulfonierung eine noch konzentriertere Schwefelsäure, event. mit Schwefelsäureanhydridgehalt, verwendet, und mit der Temperatur nicht zu hoch geht, um die Bildung von Disulfonsäure zu vermeiden.

Von dieser letzteren, d. h. der 2.4-Disulfonsäure, erhielt ich durch 6—8-stündiges Erhitzen unter gutem Rühren von 200 g Phenol mit 800 g etwa 95-prozentiger Schwefelsäure (»66er«) auf 90—100° ca. 70% der Theorie.

Getrennt wird die so entstandene Disulfonsäure von der zugleich gebildeten *p*-Säure am besten mit Hilfe des SO_3H -Bariumsalzes, welches übrigens schon Griess¹⁾ zur Abscheidung dieser Säure benutzt hat.

Zu diesem Zwecke wird das Reaktionsgemenge mit ca. 3 l Wasser verdünnt und dann genau, wie ich es für die Trennung der *o*-Säure von der *p*-Säure über die Bariumsalze angegeben habe, weiter verarbeitet. Die *p*-Säure beginnt hierbei, bei einem spez. Gewichte von etwa 1.22—1.24 der Mutterlauge auszukristallisieren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 69.

o-Säure scheint sich unter diesen Bedingungen höchstens in kaum nennenswerter Menge zu bilden.

Das so abgeschiedene SO_3H -Bariumsalz dieser 2.4-Disulfonsäure, welches in schönen, großen Prismen mit charakteristischen Flächen krystallisiert, enthält geringe Mengen einer anscheinend isomeren Disulfonsäure, welche gleichfalls eine rote, jedoch schwächere Eisenchloridreaktion gibt und sich von der 2.4-Disulfonsäure durch starkes Eindampfen des OH-Magnesiumsalzes trennen läßt, wobei nur diese neue Säure schließlich auskrystallisiert.

Eine befriedigendere Disulfonierung des Phenols wird erzielt, wenn man es bei 20—30° mit 4 Teilen einer Schwefelsäure, welche 2 Moleküle Schwefelsäureanhydrid enthält, 6—8 Stunden röhrt. Eine geringere Schwefelsäuremenge zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da sonst das Gemenge fest wird.

Da ich durch diesen Versuch nur feststellen wollte, ob eine Disulfonierung des Phenols bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, so habe ich das entstandene Reaktionsprodukt auf einen etwaigen Gehalt an anderen Phenolsulfonsäuren nicht weiter untersucht.

Sollte sich die Notwendigkeit einer Trennung dieser 2.4-Disulfonsäure von der *o*-Säure ergeben, so eignen sich zu diesem Zwecke am besten die Hydroxylsalze des Calciums, und vor allem des Magnesiums. In beiden Fällen ist das *o*-Salz am schwersten löslich.

Alle diese durch Trennung erhaltenen Salze der *o*-Säure, der *p*-Säure und der 2.4-Disulfonsäure, sind übrigens durch Umkrystallisation sehr leicht vollkommen rein zu erhalten.

Löslichkeit und Beschreibung der dargestellten Salze.

Im allgemeinen ist es nicht möglich, bei sulfonsauren Salzen eine Schmelzpunktsbestimmung zu machen, da sie sich vorher zersetzen. Der Grund mag darin liegen, daß alle Salze in der Regel bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur schmelzen, bei welcher diese organischen Salze eben nicht mehr beständig sind. Infolgedessen fehlt diesen Salzen eines der allerwichtigsten Kriterien bezüglich ihrer Identifizierung und ihrer Reinheit.

Wenn man nun auch in Einzelfällen, wie bei dem Kalium- und Natriumsalz der *o*-Phenolsulfonsäure, oder beim Kaliumsalz der *p*-Phenolsulfonsäure, ein Schmelzen beobachten kann, so zeigt sich doch bei näherer Betrachtung, daß dies kein echtes Schmelzen ist, sondern vielmehr nur eine Zersetzung unter Abscheidung von Phenol, welches bei der noch relativ niedrigen Temperatur zuerst in flüssigem Zustande austritt, wodurch die Erscheinung des Schmelzens vorgetäuscht wird.

Um nun dem infolge des Fehlens der Möglichkeit einer Schmelzpunktsangabe vorhandenen Mangel eines wichtigen Kriteriums abzuholen, habe ich jeweils das spez. Gewicht der kalt gesättigten wäßrigen Lösungen dieser Salze festgestellt. Ich führte diese Bestimmungen bei »gewöhnlicher« und nicht bei absolut konstanter Temperatur aus, da die dadurch verursachten geringen Beobachtungsfehler mir für diesen Zweck ganz unwesentlich schienen. Ich stellte mir hierzu jeweils die betreffenden reinen Salze her, welche höchstens noch geringe Mengen anorganischer Salze beigemengt enthielten, und kry-

stallisierte sie solange um, bis das spez. Gewicht der Mutterlaugen konstant blieb, was in den meisten Fällen schon beim zweiten Umkristallisieren der Fall war.

Das so festgestellte spez. Gewicht der kalt gesättigten, wäßrigen Lösungen dieser Salze nenne ich ihre »Löslichkeitszahl«.

Die so gewonnenen Löslichkeitszahlen leisteten mir außerordentlich wichtige Dienste beim Aufsuchen der Methoden zur rationellen Trennung der hier behandelten Phenolsulfonsäuren.

Diese Löslichkeitszahlen geben auch gewisse Anhaltspunkte für die tatsächliche Löslichkeit in Wasser, insofern als nämlich bei den Salzen dieser Sulfonsäuren, was ich durch Versuche feststellte, jeweils 0.05—0.07, um welche Zahl das spez. Gewicht ihrer Lösungen höher ist als 1, einem Gehalt von etwa 10 g wasserfreien Salzes in 100 ccm entsprechen.

Es scheint übrigens, daß beim Auflösen gleicher Gewichtsmengen verschiedener Salze (wasserfrei berechnet!) derselben Säure die Lösung desjenigen Salzes, welches das schwerere Kation enthält, auch ein etwas höheres spez. Gewicht aufweist.

In erster Linie stellte ich mir Salze mit solchen Basen dar, bei welchen störende katalytische Oxydationswirkungen am wenigsten zu erwarten sind, und dies trifft ganz besonders für die Salze der Leichtmetalle zu.

Im folgenden habe ich der Übersichtlichkeit halber die bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Löslichkeitszahlen der von mir hergestellten Salze zusammengestellt, und zwar habe ich diese Zahlen für beide möglichen Reihen von Salzen, soweit solche existenzfähig sind, festgestellt.

Die Hydroxylsalze von Aluminium und Zink sind unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig.

Bemerken möchte ich noch hier, daß diejenigen Salze dieser Sulfonsäuren, welche leicht in Wasser löslich sind, im allgemeinen auch leicht in Alkohol löslich sind.

Löslichkeitszahlen der phenolsulfonsauren Salze.

	K		Na		Ba		Sr	
	SO ₃ H	OH	SO ₃ H	OH	SO ₃ H	OH	SO ₃ H	OH
ortho.	1.140	∞	1.115	∞	1.060	1.004*	1.320	1.010*
para.	1.090	∞	1.065	∞	1.140	1.020*	1.180	1.110
2.4-Disulfonsäure	1.090	∞	1.240	∞	1.035	0*	1.295	1.065

	Ca		Mg		Pb		Al	Zn
	SO ₃ H	OH	SO ₃ H	OH	SO ₃ H	OH	SO ₃ H	SO ₃ H
ortho.	∞	1.065*	∞	1.060	∞	0*	∞	∞
para.	∞	1.090*	1.090	Hydrolyse	1.180	0*	∞	1.150
2.4-Disulfonsäure	∞	1.170	∞	∞	∞	0*	∞	∞

Löslichkeitszahl der Salze unbekannter Konstitution:

SO ₃ H-Aluminiumsalz aus der <i>para</i> -Sulfonierung	=	1.090.			
SO ₃ H-Bariumsalz	>	ortho-	>	=	1.310.
SO ₃ H-Magnesiumsalz	>	ortho-	>	=	1.200.
OH-Magnesiumsalz	>	Disulfonierung	=	1.060.	

∞ = Löslichkeitszahl größer als 1.320. Diese letztere entspricht etwa einer 50-prozentigen Lösung.

0 = Löslichkeitszahl kleiner als 1.004. Diese letztere entspricht einer Löslichkeit von weniger als 1%.

* = Löslichkeit in heißem Wasser kaum verschieden von der in kaltem Wasser.

Es folgt nun die Beschreibung der dargestellten Salze, von welchen ich jedoch nur diejenigen analysiert habe, welche mir besonders charakteristisch erschienen.

SO₃H-Kaliumsalze.

Kaliumbestimmung als Kaliumsulfat im Porzellantiegel durch Veraschen (ein Platintiegel würde durch das dabei entstehende Kaliumsulfid angegriffen), dann Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und vorsichtiges Abrauchen im Sandbade. Zum Schlusse muß noch bis zur Gewichtskonstanz mindestens eine Stunde lang geglüht werden.

ortho: Ziemlich groß werdende, flache Nadeln, bei welchen ich — im Gegensatz zu den Angaben von Kekulé oder Jul. Post — keinen Krystallwassergehalt konstatieren konnte. (Gewichtskonstanz noch bei 160—170°.)

Sie schmelzen unter Zersetzung bei 255—260°.

0.4250 g Sbst.: 0.1732 g K₂SO₄. — 0.3289 g Sbst.: 0.1344 g K₂SO₄. — 0.4423 g Sbst.: 0.1802 g K₂SO₄.

C₆H₄(OH).SO₃K. Ber. K 18.4. Gef. K 18.3, 18.35, 18.3.

para: Sechseckige, nadelige Tafeln, welche gleichfalls kein Krystallwasser enthalten (Gewichtskonstanz noch bei 160—170°). Sie schmelzen unter Zersetzung bei 325—330°.

0.5396 g Sbst.: 0.2215 g K₂SO₄. — 0.6103 g Sbst.: 0.2500 g K₂SO₄.

C₆H₄(OH).SO₃K. Ber. K 18.4. Gef. K 18.4, 18.4.

2.4-Disulfonsäure: derbe, zu Krusten vereinigte Prismen.

SO₃H-Natriumsalze.

ortho: Lockere, sich fettig anführende, glänzende Schüppchen und Nadeln, welche weit über 300° unter Zersetzung schmelzen.

para: Glänzende, bittersalzhähnliche Krystallnadeln, welche nicht schmelzbar sind.

2.4-Disulfonsäure: Derbe Nadeln.

SO₃H-Bariumsalze.

Bariumbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure im Platintiegel.

ortho: Kleine, derbe, blätterige, warzenförmig sich vereinigende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100—110° weggeht. Sie sind in etwa

4 Teilen kochenden Wassers löslich. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert dann etwa die Hälfte davon wieder aus.

1.8252 g Sbst. verl. bei 100—110° 0.0672 g H₂O. — 1.4136 g Sbst. verl. bei 100—110° 0.0519 g H₂O.



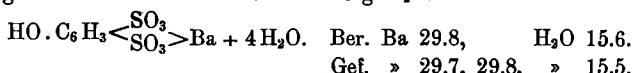
0.3710 g wasserfr. Sbst.: 0.1790 g BaSO₄. — 0.4670 g wasserfr. Sbst.: 0.2251 g BaSO₄.



para: Feine, federförmig verfilzte, schneeweisse Nadeln, welche beim Krystallisieren die Flüssigkeit geléeartig erstarren machen.

2.4-Disulfonsäure: Derbe, große Prismen mit charakteristischen Flächen. Diese letzteren stellen Rechtecke, Trapeze, Rhomben und Sechsecke dar. Die Prismen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten, erscheinen bald oben zugespitzt, bald tafelförmig, und sind etwa in 2 Teilen heißen oder in 15 Teilen kalten Wassers löslich. 3 Mol. Krystallwasser gehen leicht bei 100—110° schon weg, während das 4. Mol. glatt erst bei 160—170° weggeht (deckt sich mit den Angaben von Kekulé).

0.5274 g Sbst.: 0.267 g BaSO₄. — 0.3139 g Sbst.: 0.1588 g BaSO₄. — 2.0137 g Sbst. verl. bei 160—170° 0.3123 g H₂O.



OH-Bariumsalze.

ortho: Feine Schüppchen.

para: Sandiges Pulver.

2.4-Disulfonsäure: Feine Schüppchen.

SO₃H-Strontiumsalze.

ortho: Caseinähnliche, feinkristallinische Masse.

para: Ziemlich große, blätterige Nadeln.

2.4-Disulfonsäure: Große Platten oder Säulen, welche sehr leicht verwittern.

OH-Strontiumsalze.

ortho: Krümliches Pulver.

para: Schuppige Blätter.

2.4-Disulfonsäure: Kurze, derbe, zu Krusten vereinigte Prismen.

OH-Calciumsalze.

ortho: Lockeres Krystallpulver.

para: Sandiges Pulver.

2.4-Disulfons. Wohl ausgebildete, sehr kleine, sechseckige Tafeln.

SO₃H-Magnesiumsalze.

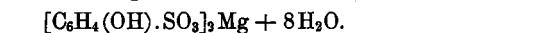
Mg-Bestimmung als MgO durch direktes Veraschen im Platintiegel. Man streut zweckmäßig erst etwa die gleiche Menge Weinstinsäure darauf, und erhitzt dann ganz vorsichtig, bis die Masse verkohlt ist. Hierauf glüht man

kräftig bis zur Gewichtskonstanz, was etwa 40 Minuten nach Verbrennung des Kohlenstoffs der Fall ist. Der Zusatz der Weinsteinsäure hat den Zweck, eine lockere Asche zu geben, welche sich leicht verglühen läßt, sowie eine sonst nicht zu vermeidende teilweise Oxydation zu $MgSO_4$ zu verhindern.

para: Große, oft mehrere Zentimeter lange, flache Säulen und Platten, die sich zu Drusen vereinigen. Die meisten Krystalle zeigen deutliche Schichtung. Sie besitzen große Neigung zu paralleler Verwachsung.

Das Salz enthält 8 Moleküle Krystallwasser. Von diesen gehen 6 Moleküle ganz glatt bei $110-120^\circ$ weg, während die letzten 2 Moleküle langsam erst bei $140-150^\circ$, rascher bei $160-170^\circ$ abgegeben werden.

0.2954 g Sbst.: 0.0234 g MgO . — 0.5061 g Sbst.: 0.0404 g MgO . — 1.6778 g Sbst. verloren bei $110-120^\circ$ 0.3519 g H_2O , bei $160-170^\circ$ 0.4657 g H_2O . — 1.5631 g Sbst. verloren bei $110-120^\circ$ 0.3277 g H_2O , bei $160-170^\circ$ 0.4328 g H_2O . — 1.5593 g Sbst. verloren bei $110-120^\circ$ 0.3259 g H_2O , bei $160-170^\circ$ 0.4333 g H_2O .



Ber. Mg 4.7, $6H_2O$ 21.0, $8H_2O$ 28.0.

Gef. » 4.8, 4.8, » 20.9, 20.9, 20.9, » 27.8, 27.7, 27.8.

OH-Magnesiumsalze.

ortho: Kleine, derbe, zu Krusten vereinigte Körner, die stets geringe Flocken von Magnesia enthalten, welche durch Hydrolyse entstanden sind.

SO₃H-Bleisalze.

Pb-Bestimmung als $PbSO_4$ im Porzellantiegel.

Die Substanz wird zuerst vorsichtig im Tiegel mit wenig Wasser durchfeuchtet, und dann allmählich mit etwa 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, so daß nur eine mäßige Reaktion sich bemerkbar macht. So dann werden 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Wenn sich alles Blei in Bleisulfat verwandelt hat und keine Knöllchen mehr vorhanden sind, werden noch weitere 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, wobei nach jedem Tropfen abgewartet werden muß, bis die Reaktion wieder nachgelassen hat. Schließlich wird sehr vorsichtig mit der Stichflamme angewärmt, um die Nitrierung zu Ende zu führen. Wenn keine roten Dämpfe mehr entweichen, wird im Sandbade, zuerst bei bedecktem Tiegel, weiter erhitzt, bis die Verkohlungsreaktion, welche oft nur wenige Sekunden dauert, vorüber ist. Dann wird bei offenem Tiegel abgeraucht und zuletzt noch 15—20 Minuten gegläut.

Wenn bei beginnendem Glühen der Rückstand nicht sehr rasch ziemlich rein weiß wird, so ist dies ein Zeichen dafür, daß eine teilweise Reduktion zu Schwefelblei stattgefunden hat, welches sich dann in der kompakten Masse nicht mehr in Bleisulfat verwandeln läßt.

para: Lange, verfilzte, seidenglänzende Nadeln.

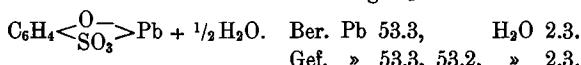
OH-Bleisalze.

Diese Salze der *o*-Säure, wie auch der 2.4-Disulfonsäure, werden am besten hergestellt durch Neutralisieren einer heißen Lösung der entsprechenden

freien Säuren mit Bleicarbonat bis zum Verschwinden der blauen Kongo-Reaktion, worauf sich beim Erkalten der Lösung ein kleiner Teil des OH-Salzes spontan bildet und auskrystallisiert (s. o.). Zur Gewinnung größerer Mengen dieser OH-Salze empfiehlt es sich, die so resultierende Mutterlauge immer von neuem wieder in der Hitze mit Bleicarbonat zu neutralisieren, und dann wieder erkalten zu lassen.

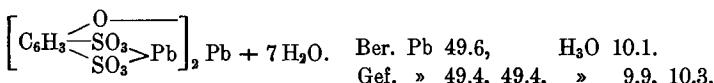
ortho: Dünne, blätterige Nadelchen und Schüppchen mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches bei $120-130^\circ$ leicht weggeht.

0.3845 g Sbst.: 0.2999 g PbSO₄. — 0.6910 g Sbst.: 0.5380 g PbSO₄. — 1.5311 g Sbst. verloren bei $120-130^\circ$ 0.0358 g H₂O.



2.4-Disulfonsäure. Dünne Plättchen von rhombischer Gestalt mit 7 Molekülen Krystallwasser, welche erst bei $160-170^\circ$ weggehen.

0.5574 g Sbst.: 0.4035 g PbSO₄. — 0.6620 g Sbst.: 0.4791 g PbSO₄. — 1.8492 g Sbst. verloren bei $160-170^\circ$ 0.1831 g H₂O. — 1.9471 g Sbst. verloren bei $160-170^\circ$ 0.2007 g H₂O.

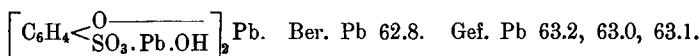


Basische OH-Bleisalze.

Spontan entstanden aus den OH-Bleisalzen durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser.

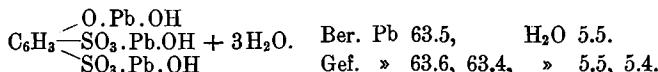
ortho: Einfach basisches Salz. Feines Krystallmehl ohne Krystallwasser (Gewichtskonstanz noch bei 170°).

0.3983 g Sbst.: 0.3691 g PbSO₄. — 0.3703 g Sbst.: 0.3416 g PbSO₄. — 0.6342 g Sbst.: 0.5865 g PbSO₄.



2.4-Disulfonsäure. Dreifach basisches Salz. Feines Krystallpulver mit 3 Molekülen Krystallwasser, welche bei $130-140^\circ$ weggehen.

0.3641 g Sbst.: 0.3397 g PbSO₄. — 0.3596 g Sbst.: 0.3338 g PbSO₄. — 1.9999 g Sbst. verloren bei $130-140^\circ$ 0.1096 g H₂O. — 0.5808 g Sbst. verloren bei $130-140^\circ$ 0.0314 g H₂O.



SO₃H-Zinksalze.

para: Schön ausgebildete, bis zu mehreren Zentimetern lange, oben zugespitzte, derbe Prismen. Sie enthalten 7 Moleküle Krystallwasser und werden unter dem Namen zincum sulfocarboxolicum seit langem als Desinfiziens zu medizinischen Zwecken verwendet.

Salze mit noch unsicherer oder unbekannter Konstitution.

SO₃H-Aluminiumsalz aus der *p*-Sulfonierung.

Ziemlich lange, blättrige, oben zugespitzte Nadeln, welche sehr leicht krystallisieren. Sie geben mit Eisenchlorid eine verhältnismäßig schwache violette Färbung.

SO₃H-Bariumsalz aus der *o*-Sulfonierung.

Große, flache Tafeln von quadratischer Form, oder zusammenhängende Nadeln, welche gleichfalls eine verhältnismäßig schwache, violette Eisenchloridreaktion geben.

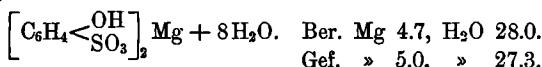
SO₃H-Magnesiumsalz aus der *o*-Sulfonierung.

Sehr dünne, durchsichtige Plättchen und Schüppchen, welche eine violette Eisenchloridreaktion geben etwa von derselben Intensität wie die *p*-Salze. Nur ist das Violett im Falle der *p*-Säure rotstichiger.

Die Krystalle scheinen, genau wie das entsprechende Salz der *p*-Säure, 8 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche, gleich wie dort, glatt erst bei 160—170° wegehen. Bei 110—120° gehen jedoch in diesem Falle schon mehr als 6 Moleküle weg.

Das Salz war leider nicht ganz rein zu erhalten; es enthielt noch Spuren von Gips, von der Herstellungsweise herrührend. Es scheint das Salz einer Phenol-monosulfinsäure (*meta*-?) zu sein.

0.4254 g Sbst.: 0.0354 g MgO. — 1.5012 g Sbst. verloren bei 160—170° 0.4090 g H₂O.



OH-Magnesiumsalz aus der Disulfonierung.

Zu Krusten vereinigte, kleine, harte Körner, welche ähnlich aussehen, wie das entsprechende Salz der *o*-Säure. Sie geben jedoch im Gegensatz dazu eine rote Eisenchloridreaktion, welche aber etwas schwächer ist, als diese Reaktion im Falle der 2.4-Disulfinsäure.

518. Franz Feist: Hydroperbromide negativ substituierter γ -Pyrone.

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Bei der Darstellung der Bromsubstitutionsprodukte des γ -Pyrone und des 2.6-Dimethylpyrone durch Behandeln derselben mit unverdünntem Brom erhielten Baum und ich¹⁾ als primäre Produkte gelbe Hydroperbromide, welche damals nicht eingehender studiert wurden. Das aus Dimethylpyron entstandene wurde zur Orientierung einmal

¹⁾ Feist und Baum, diese Berichte 38, 3569 [1905].