

Über Orthooxytolylsulfon

von

Josef Zehenter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1912.)

In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie 3. Aufl., II. Bd., p. 829, findet sich die Angabe, daß von Oxysulfonen der Phenole nur ein Glied aus dieser Körperklasse dargestellt ist, nämlich das Oxyphenylsulfon, auch Oxysulfobenzid genannt. Es bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure und besitzt nach J. Annaheim¹ die Konstitution $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{SO}_2$, wobei die beiden Phenolreste in der Parastellung durch SO_2 zusammengehalten werden. Dieses Oxyphenylsulfon wurde auch von G. Tassinari² aus Phenol, aber auf einem ziemlich umständlichen Wege erhalten. Das Dioxythiobenzol, durch Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Phenol gebildet, wurde in das Diacetylderivat umgewandelt, welches bei der Oxydation Diacetyloxyphenylsulfon lieferte. Dieses gab bei der Verseifung Oxyphenylsulfon, das in seinen Eigenschaften mit dem von Glutz und Annaheim dargestellten Körper übereinstimmte. Tassinari³ hat auch ein zweites Oxyphenylsulfon dargestellt, indem er aus *p*-Bromphenol und Schwefeldichlorid zunächst *p*-Dibromdioxythiobenzol gewann, aus diesem durch Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge ein Dioxythiobenzol und daraus durch Acetylierung und Oxydation ein Oxyphenylsulfon vom Schmelz-

¹ Ann. d. Chemie, 172, p. 28.

² Berl. Ber., XX (1887), Ref. 210, 323.

³ Atti D. R. Accad. D. Lincei 1888, Rendiconti, Vol. IV. 2. Semester, p. 48.

punkte 186 bis 187° darstellte, während das aus Phenol gewonnene einen solchen von 239 bis 240° zeigt.

Weiters sei darauf hingewiesen, daß als Oxysulfobenzid auch ein Abkömmling des Diphenylsulfons oder Sulfobenzids bezeichnet wird, dem die Konstitution $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(OH)$ zukommt und der aus salzsaurem Amidosulfobenzid und salpetriger Säure hergestellt wurde. Ebenso ist das mit dem Oxyphenylsulfon gleich zusammengesetzte Dioxysulfobenzid, aus Diamidosulfobenzid und salpetriger Säure erhalten, hier ausgeschlossen.¹

Es schien nun von Interesse zu versuchen, ob auch Homologe des Phenols durch Einwirkung von Schwefelsäure solche Sulfone liefern können und wurde zunächst das *o*-Kresol in dieser Beziehung einer Prüfung unterworfen, über deren Ergebnis in den folgenden Zeilen berichtet werden soll.

Nach einer Reihe von Versuchen, welche den Einfluß der Menge und Konzentration der Schwefelsäure, ferner der Temperatur und Dauer des Erhitzens auf die Bildung des Sulfons feststellen sollten, wurde folgende Darstellungsweise als die beste erkannt:

2 Teile *o*-Kresol wurden mit 1 Teil Vitriolöl, welches 8% Schwefeltrioxyd enthielt, durch 3 bis 4 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Die Masse beginnt, sobald die Temperatur von 160° erreicht ist, besonders beim Umrühren, aufzukochen, worauf nach einiger Zeit, etwa nach 2 Stunden, Ausscheidung eines festen Körpers stattfindet, welche sich beim weiteren Erhitzen noch vermehrt, bis das Ganze fast fest geworden ist. Nach dem Erkalten wurde mit warmem Wasser behandelt und nach längerem Stehen filtriert, worauf der Rückstand, eine krystallinische, rotbraune Masse darstellend, bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde.

Zur Entfernung des rotbraunen Farbstoffs wurde der getrocknete Rückstand mit sehr wenig absolutem Alkohol behandelt, welcher den Farbstoff leicht löst, allerdings unter gleichzeitigem Verlust geringer Mengen des im Rückstand

¹ Beilstein, Hdb. d. org. Chemie, 3. Aufl., II. Bd., 814.

vorhandenen Sulfons. Der Rückstand war dann fast rein weiß und betrug im trockenen Zustande der Menge nach 85% des angewendeten Kresols.

Eine weitere Reinigung gelang durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, es scheiden sich beim langsamen Erkalten glänzende, fast farblose Krystalle in Form von feinen Prismen aus, welche bei raschem Auskrystallisieren häufig büschelförmig gruppiert sind. Aus der Mutterlauge können durch Einengen oder Versetzen mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und längeres Stehenlassen weitere Mengen von Krystallen erhalten werden, die im Aussehen und Schmelzpunkt mit den zuerst gewonnenen vollkommen übereinstimmen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erwies sich die Substanz als rein, sie zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 263 bis 265°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0·3231 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7148 g CO₂, 0·1515 g H₂O und 0·2716 g BaSO₄.
- II. 0·1960 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0·1642 g BaSO₄.
- III. 0·3022 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·6695 g CO₂, 0·1402 g H₂O und 0·2489 g BaSO₄.¹

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	<u>C₁₄H₁₄O₄S</u>
C	60·33	—	60·41	60·40
H	5·25	—	5·19	5·07
S	11·54	11·50	11·31	11·52

Es liegt somit ein dem Oxyphenylsulfon analog gebildetes und zusammengesetztes *o*-Oxytolylsulfon vor.

¹ Die Verbrennungen wurden nach der Dennstedt'schen Methode ausgeführt, welche eine gleichzeitige Bestimmung von C, H und S gestattet. Über die Verwendbarkeit dieser Methode vgl. Programm der k. k. Oberrealschule in Innsbruck 1908 mit dem Aufsatz: Über neuere Methoden der organischen Elementaranalyse mit besonderer Berücksichtigung des Dennstedt'schen Verfahrens von Josef Zehenter.

Von dessen Eigenschaften ist in erster Linie seine schwere Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser zu erwähnen. Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff lösen es in der Kälte schwer, leichter beim Erhitzen. Das Gleiche gilt auch für Sodalösung, während es in Ätzammoniak und Laugen ziemlich leicht löslich ist.

Eine Abscheidung von Salzen gelang bis jetzt nicht, wohl aber wird das *o*-Oxytolylsulfon aus den Lösungen in Basen durch Säuren leicht und vollständig wieder ausgefällt. Anzuführen ist weiters, daß der hier besprochene Körper, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, eine rotviolette Färbung annimmt. Nach dem Erkalten bleibt eine schwarze, harzartige Masse zurück, welche muschligen Bruch und lebhaften Glanz zeigt, in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich, in Aceton und Laugen, in letzteren mit rotvioletter Farbe, leicht löslich ist.

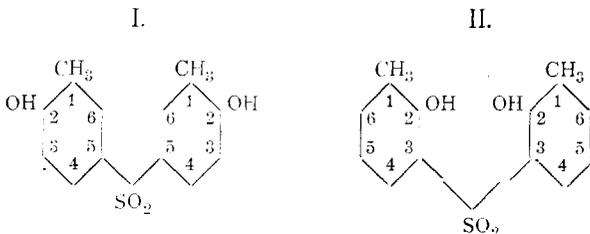
Das *o*-Oxytolylsulfon wurde bereits auf einem andern, allerdings viel umständlicheren Wege von Tassinari¹ dargestellt und mit dem Namen Dimethyloxysulfobenzid belegt. *o*-Kresol wurde zunächst durch Einwirkung von Schwefeldichlorid in *o*-Dioxydimethylthiobenzol und dieses in das Diacetylderivat übergeführt, welches dann bei der Oxydation Diacetyldimethyloxysulfobenzid lieferte. Bei der Verseifung dieses letzteren ergab sich hierauf das *o*-Dimethyloxysulfobenzid mit dem Schmelzpunkte von 263°.

Dasselbe stimmt auch in den meisten übrigen Eigenschaften mit dem hier dargestellten *o*-Oxytolylsulfon überein. So wurde das Acetylderivat des letzteren durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Siedehitze dargestellt, es zeigte denselben Schmelzpunkt (131°) wie das Diacetyldimethyloxysulfobenzid Tassinari's. Es gelang letzterem ferner nicht, durch Oxydation des Dimethyloxysulfobenzids ein brauchbares Resultat zu erzielen, entweder fand vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser statt oder das Sulfobenzid wurde überhaupt nicht angegriffen, eine Beobachtung, die bis jetzt auch hier bestätigt werden kann.

¹ Atti della Reale Acc. dei Lincei. Rendiconti Vol. IV. 2. Sem. (1888), p. 49.

Es ist also an einer völligen Übereinstimmung des hier als *o*-Oxytolylsulfon bezeichneten Körpers mit dem *o*-Dimethyloxysulfobenzid Tassinari's nicht zu zweifeln. Trotzdem wurde in der vorliegenden Arbeit der erstere Name beibehalten, um die Zugehörigkeit zu den Oxysulfonen ersichtlich zu machen und Mißverständnissen vorzubeugen. Es wäre auch für das Oxysulfobenzid besser, den Namen Oxyphenylsulfon allein zu gebrauchen, da, wie dies schon in den einleitenden Worten hervorgehoben wurde, mit dem ersteren Namen auch andere Körper bezeichnet werden. Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, daß in der Nomenklatur der Sulfone wenig Übersicht herrscht und verschiedenen Körpern derselbe Name gegeben wird.

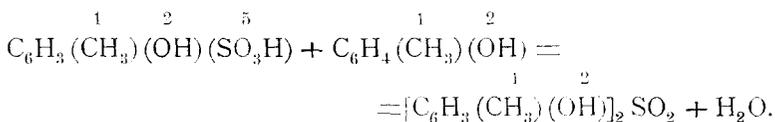
Über die Konstitution des *o*-Oxytolylsulfons, das in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, II. Bd., p. 966 und 967 unter den Methylphendiolderivaten unbekannter Konstitution angeführt wird, wäre das Folgende zu bemerken: Über die gegenseitige Lage der in den Benzolkernen vorhandenen Methyl- und Hydroxylgruppen kann auf Grund der Darstellung aus *o*-Kresol, sei es nach der Methode Tassinari's oder nach der hier angeführten, kein Zweifel sein, es könnte sich nur darum handeln, den Ort festzustellen, wo die Sulfongruppe (SO₂) in die beiden Benzolringe eingreift. Aus dem Verhalten des *o*-Oxytolylsulfons zu überschüssigem Vitriolöl, das später besprochen wird, sowie aus der sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Sulfons bildenden Kresolmonosulfonsäure geht hervor, daß auf Grund der Konstitution der gebildeten Sulfonsäuren die SO₂-Gruppe in der Ortho- oder Parastellung zur Hydroxylgruppe steht, daher folgende zwei Strukturformeln in Betracht zu kommen hätten:



Welche von beiden die richtige ist, konnte noch nicht festgestellt werden, es wird dies dann vielleicht möglich sein, wenn es gelingt, Oxydationsprodukte wie z. B. Toluchinon, in welchem Falle die Parastellung der SO_2 -Gruppe gegenüber dem Hydroxyl zu wählen wäre, herzustellen.

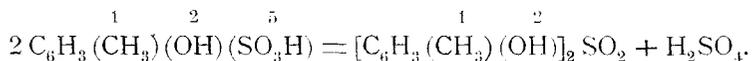
Auf Grund der von Richter in seinem Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., 18. Lfg. (1911), gewählten Nomenklatur würde dem *o*-Oxytolylsulfon die Bezeichnung Di[2-Oxy-1-Methylphenyl]-Sulfon zukommen.

Die Bildung des *o*-Oxytolylsulfons dürfte in bekannter Weise dadurch zu erklären sein, daß sich zunächst eine Sulfonsäure bildet, in unserm Falle höchst wahrscheinlich die *o*-Kresol-5-Sulfonsäure, welche mit dem im Überschusse vorhandenen Kresol unter Wasseraustritt das Sulfon bildet.



Unter Annahme dieser Bildungsweise und der Entstehung von *o*-Kresol-5-Sulfonsäure wäre dann die SO_2 -Gruppe in der Parastellung zu den Hydroxylgruppen anzunehmen.

Weniger Wahrscheinlichkeit hat es, die Bildung des Sulfons in der Art zu erklären, daß zunächst beim Erwärmen sämtliches Kresol in die Kresolmonosulfosäure übergeht und diese unter Abspaltung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur wieder zerlegt wird. Der Vorgang wäre:



Das schwach rötlich gefärbte Filtrat und die ersten Waschwässer vom abgeschiedenen *o*-Oxytolylsulfon (vgl. p. 334) wurden zunächst zur Entfernung geringer Mengen von Farbstoff, von unzersetztem Kresol und in Lösung gegangenen Sulfons mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit Bleicarbonat neutralisiert und das erhaltene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Einengen der die gebildete Sulfonsäure enthaltenden Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure schieden

sich schwach rot gefärbte, büschelförmige Krystallaggregate aus, welche an der Luft schnell zerfließen. Das durch Neutralisieren derselben mit Kaliumcarbonat dargestellte Kalisalz stellt prismenförmige, fast farblose Krystalle dar, die nach der Analyse einem kresolmonosulfonsauren Kali mit zwei Molekülen Krystallwasser entsprechen.

0·3443 g lufttrockenes Salz verloren, auf 150° erhitzt, 0·0466 g H₂O; beim Glühen hinterblieben 0·1144 g K₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ O ₄ SK + 2 H ₂ O
2 H ₂ O	13·53	13·73
	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ O ₄ SK
K	17·26	17·30

Das Baryumsalz, durch Absättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat und Eindampfen der Lösung im Vakuum erhalten, wurde zur Reinigung in mit wenig Wasser versetztem Alkohol gelöst, worauf sich beim Verdunsten eine weiße, pulverige Masse abschied, die auch unter dem Mikroskop nur undeutlich krystallisiert war. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung gibt weder mit Barytwasser noch mit Bleiacetat einen Niederschlag; die Analyse ergab die Zusammensetzung (C₇H₇O₄S)₂ Ba + 2½ H₂O.

0·1095 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen auf 200° 0·009 g H₂O; der Rückstand hinterließ nach dem Glühen 0·0453 g Ba SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ O ₄ S) ₂ Ba + 2½ H ₂ O
H ₂ O	8·22	8·09
Ba	24·35	24·68

Mit Eisenchlorid gibt sowohl die wässrige Lösung der Säure als auch die der Salze eine violette Färbung, mit Bleizuckerlösung entsteht kein Niederschlag. Die Säure stimmt in

ihren Eigenschaften mit der von Claus und Jackson¹ durch Erhitzen von *o*-Kresol mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen *o*-Kresol-*p*-Sulfonsäure überein, nur die von diesen Forschern durchgeführte Oxydation zu Toluchinon mittels Chromsäure und Eisessig gelang nicht. Bei Wiederholung der Versuche konnte wohl die Bildung eines chinonartigen Geruches festgestellt werden, es war aber nicht möglich, größere Mengen des Oxydationsproduktes zu erhalten, um die Art desselben feststellen zu können. Trotzdem dürfte die oben erwähnte Säure auch hier vorliegen und dieselbe nach der heute üblichen Nomenklatur als Methylphenol (2)-5-Sulfonsäure² zu bezeichnen sein. Als weiterer Beleg für die Übereinstimmung mit der von Claus und Jackson erhaltenen Säure sei noch angeführt, daß auch die hier dargestellte bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure 3, 5-Dinitrokresol mit dem zwischen 85° und 86° liegenden Schmelzpunkt lieferte.

Da durch die in dieser Arbeit mitgeteilte Darstellungsweise das *o*-Oxytolylsulfon leicht in größeren Mengen zu beschaffen war, schien es von Interesse, auch das Verhalten desselben zu Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure, beziehungsweise Vitriolöl einer Untersuchung zu unterziehen.

I. Verhalten zu Brom.

In heißem Äther gelöstes *o*-Oxytolylsulfon wurde mit soviel Brom versetzt, als zur Bildung eines Tetrabromderivates nötig war. Nach Abfiltrieren geringer Mengen ungelösten Sulfons und Verdunsten der Lösung, wobei reichlich Bromwasserstoffdämpfe auftraten, hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der zur Entfernung noch vorhandenen Bromwasserstoffs mit kaltem Wasser solange gewaschen wurde, bis mit Silbernitrat keine Reaktion mehr eintrat. Nach Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Alkohol schieden sich beim Erkalten prismenförmige Krystalle mit weißer Farbe aus, welche sowohl bei Betrachtung mit freiem Auge als auch mit

¹ J. f. pr. Ch. [2], XXXVIII, 330.

² Beilstein, Hdb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., II. Bd., 842.

dem Mikroskope als einheitlich angesehen werden konnten. Ihr Schmelzpunkt lag konstant zwischen 254 bis 256°. Die Analyse stimmte für ein Dibrom-*o*-oxytolylsulfon von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}Br_2O_4S$.

I. 0·1817 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Carius 0·1566 *g* AgBr und 0·0960 *g* Ba SO₄.

II. 0·3040 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4332 *g* CO₂ und 0·0833 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{12}Br_2O_4S$
C	—	38·86	38·53
H	—	3·06	2·77
Br	36·67	—	36·67
S	7·25	—	7·35

Das Dibrom-*o*-oxytolylsulfon ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem und heißem Wasser, sowie in Alkohol ausgezeichnet. Die Ausbeute an demselben ist eine gute, in einem bestimmten Falle wurden 1·43 *g* statt der berechneten 1·5 *g* erhalten.

Anders verhält sich *o*-Oxytolylsulfon, wenn man Brom im Überschusse ohne Anwendung eines Lösungsmittels einwirken läßt. Sulfon nach und nach mit Brom übergossen und durchgeschüttelt, bis keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr auftraten, hinterließ einen schwach rötlich gefärbten Rückstand, der mit Wasser gewaschen wurde. Dabei zeigte sich, daß das Waschwasser eine reichliche Reaktion auf Schwefelsäure gab. Nach Aufhören der Schwefelsäurereaktion und Trocknen des Rückstandes wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisiert und stellte dann fast farblose, nadelförmige Prismen dar, welche eine Länge von 1 bis 2 *cm* erreichten und büschelförmig gruppiert waren. Der Schmelzpunkt lag bei 207 bis 208° und ergab bei der Analyse Zahlen, die einem Tetrabromkresol entsprachen.

0·1932 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Carius 0·3410 *g* Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_7H_4Br_4O$	$C_7H_4Br_4O$
Br	75·10	75·46

Es hat also durch die Einwirkung des Broms vollständige Abspaltung des im Sulfon enthaltenen Schwefels in Form von Schwefelsäure stattgefunden.

Das hier erhaltene und beschriebene Tetrabrom-*o*-Kresol stimmt mit dem von Auwers und Anselmino¹ und von Bodroux² dargestellten überein. Erstere erhielten es durch Einwirkung von Brom auf Tribrom-*as-m*-xylenol und aus *o*-Kresol mit Brom durch vierstündiges Erhitzen im Rohr auf 100°, letzterer durch Einwirkung von Brom auf *o*-Kresol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

II. Verhalten zu Salpetersäure.

o-Oxytolylsulfon wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·2 unter Umschütteln durch kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Für je 4 g Sulfon kamen 50 cm³ Salpetersäure zur Anwendung und war die Erhitzungsdauer 25 Minuten. Neben der Bildung des gleich zu besprechenden Nitrokörpers fand Spaltung eines geringen Teils des Sulfons statt, was sich in einer schwachen Schwefelsäurereaktion der Flüssigkeit zu erkennen gab. Der nach dem Erkalten abfiltrierte und bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit kaltem Wasser gewaschene Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert, worauf die Substanz aus gelben, prismenförmigen Krystallen bestand, die einen Schmelzpunkt von 243° zeigten. Die Ausbeute an dem Nitroprodukt betrug 95%₀ des angewendeten Sulfons. Die Analyse lieferte Zahlen, welche einem Dinitro-*o*-oxytolylsulfon entsprechen.

- I. 0·3010 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 22·3 cm³ feuchten N bei 713 mm Druck und 20·2° Temperatur.
 II. 0·1967 g Substanz gaben nach Carius 0·1183 g Ba SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{12}(NO_2)_2O_4S$
N	7·86	—	7·62
S	—	8·26	8·70

¹ Berl. Ber., XXXII (1899), 3595.

² Chem. Zentralbl., 1898 (I), 1294.

In Wasser, Alkohol und Äther ist das Nitroderivat fast unlöslich, leichter löslich, besonders beim Erwärmen, in Eisessig, sehr leicht löslich hingegen in Laugen.

Kalisalz, dargestellt durch Neutralisieren des in siedend heißem Wasser verteilten Dinitro-*o*-oxytolylsulfons mit Kaliumcarbonat. Es bildete sich eine rotgelb gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Einengen im Vakuum eine sehr leicht lösliche, selbst bei starker Vergrößerung undeutlich krystallinische Masse abschied. Selbe wurde auf porösen Tonplatten getrocknet, dann in möglichst wenig Wasser gelöst und die klare Lösung mit Alkohol im Überschusse versetzt. Es bildete sich ein unter dem Mikroskope deutlich krystallinischer Niederschlag, der aus gelbgefärbten, prismenförmigen, oft büschelförmig gruppierten Krystallen bestand. Die Analyse ergab Zahlen, die einem Dinitro-*o*-oxytolylsulfonkalium mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser entsprachen.

0·2287 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 140 bis 150° 0·0275 g H₂O, der Rückstand gab 0·0787 g K₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_{10}(NO_2)_2 O_4SK_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$
$3\frac{1}{2} H_2O$	12·03	12·42
K.....	15·45	15·43

III. Verhalten zu Vitriolöl.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur.

o-Oxytolylsulfon wurde mit der zehnfachen Menge Vitriolöl (mit 8% SO₃) oder konzentrierter Schwefelsäure übergossen, worauf bei Anwendung des ersteren in wenigen Stunden, bei Gebrauch der letzteren in einigen Tagen vollständige Lösung eintrat. Beim Verdünnen derselben mit Wasser erfolgte keine Ausscheidung unzersetzten Sulfons, ebenso nahm Äther aus der wässerigen Lösung nur sehr geringe Mengen auf. Bei weiterer Untersuchung stellte sich heraus, daß das Sulfon zum größten Teile in eine Kresolmonosulfonsäure umgewandelt wurde, welche nadelförmige, sehr leicht zerfließliche Krystalle

bildet, mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung gibt und ein Barytsalz liefert, das sich in warzenförmigen Krystallaggregaten ausscheidet, die unter dem Mikroskope feine, untereinander verfilzte Nadeln darstellen. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich, mit Eisenchlorid tritt weinrote Färbung ein.

Die Analyse führte zu Zahlen, die einem kresolmonosulfonsauren Baryum mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser entsprachen.

0·2506 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 180 bis 190° 0·0240 g H₂O; der Rückstand gab 0·1060 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot SO_3 ba + 1\frac{1}{2} H_2O$
11/2 H ₂ O	9·58	9·55
Ba	4·89	24·30

Die freie Säure gab bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure 3, 5-Dinitrokresol mit dem Schmelzpunkte 85·5°. Vergleicht man die gewonnene Säure mit den bis jetzt aus *o*-Kresol hergestellten Monosulfonsäuren, so ist es bei den Unklarheiten und Widersprüchen, welche über dieselben in der Literatur herrschen, schwer, das Richtige zu finden. Wahrscheinlich kommt der aus dem *o*-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Kresolmonosulfonsäure die Konstitution einer Methylphenol (2)-3-Sulfonsäure zu, wenn auch keine genaue Übereinstimmung herrscht. Für die angegebene Konstitution spricht: 1. Die Bildung des 3, 5-Dinitrokresols, wonach der Sulfongruppe die Stellung 3 oder 5 im *o*-Kresol zukommt, 2. der Vergleich mit der bei höherer Temperatur sich bildenden Methylphenol (2)-5-Sulfonsäure, von welcher sie sich durch die Eisenreaktion unterscheidet.

b) Bei 100 bis 110°.

Beim Erwärmen von *o*-Oxytolylsulfon mit der zehnfachen Menge Vitriolöls von der früher angegebenen Stärke resultierte ein Gemenge einer Kresolmonosulfonsäure und einer Disulfonsäure. Die erstere stimmt in der Zusammensetzung

des Kalium- und Baryumsalzes, in der Eisenreaktion, im Verhalten zu Salpetersäure mit der früher beschriebenen Methylphenol (2)-3-Sulfonsäure überein. Aus den Mutterlaugen des in kaltem Wasser schwer löslichen Baryumsalzes dieser Säure wurden beim weiteren Einengen im Vakuum nadelförmige, oft zu Büscheln vereinigte Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren sich als das Baryumsalz einer Kresoldisulfonsäure erwiesen und mit dem im folgenden Absatz beschriebenen Salze übereinstimmten.

c) Bei 160 bis 170°.

Das Erhitzen wurde bei Anwendung von 2 g Sulfon und 20 g Vitriolöl durch 3 Stunden fortgesetzt, die Masse nahm eine stark braune Färbung an, ein Auftreten von schwefeliger Säure konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher nur geringe Mengen einer harzartigen Substanz aufnahm. Die vom Äther befreite Flüssigkeit hinterließ nach dem Neutralisieren mit Bleicarbonat, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Einengen im Vakuum eine stark sauer reagierende, braungefärbte, syrupartige Masse, die allmählich ein strahlig-krystallinisches Aussehen annahm und an der Luft leicht zerfließlich war. Die wässrige Lösung gab mit Ferrichlorid eine violette Färbung, mit neutralem Bleiacetat keinen, mit basischem einen weißen, flockigen Niederschlag. Es hatte sich, wie aus der Analyse der Salze hervorgeht, eine Kresoldisulfonsäure gebildet.

Das Kaliumsalz, dargestellt durch Neutralisieren der freien Säure mit Kaliumcarbonat, Einengen im Vakuum und Umkrystallisieren aus mit wenig Wasser versetztem Alkohol, stellt baumförmig verzweigte, einheitlich aussehende Krystallaggregate dar. Die Analyse ergab Zahlen für ein Salz von der Zusammensetzung $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot (SO_3K)_2 + 2H_2O$.

0·2854 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·0282 g H₂O, beim Erhitzen auf 220° trat keine weitere Gewichtsabnahme mehr ein, darüber erhitzt, fand Zersetzung statt. Nach dem Betupfen mit Schwefelsäure und Glühen hinterblieben 0·1286 g K₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_7S_2K_2 + 2H_2O$
$2H_2O$	9·88	9·47
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_7S_2K_2$
K	22·46	22·73

Bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure lieferte das Salz 3, 5-Dinitrokresol.

Das Baryumsalz, durch Neutralisieren der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten, stellt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einheitlich aussehende, prismenförmige Krystalle dar, welche der Zusammensetzung $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot (SO_3)_2Ba + 2H_2O$ entsprechen und beim Erhitzen auf 190° ihr Krystallwasser abgeben. Über 190° erhitzt findet bereits Zersetzung statt.

0·309 g lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen auf 190° 0·024 g H_2O ab; nach dem Glühen des Rückstandes hinterblieben 0·164 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_7S_2Ba + 2H_2O$
$2H_2O$	7·77	8·19
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_7S_2Ba$
Ba	33·87	34·05

Der hier gewonnenen Säure wird die Konstitution einer 2-Kresol-3, 5-Disulfonsäure zukommen und ist dieselbe wahrscheinlich mit der von Claus und Jackson¹ durch Erwärmen von *o*-Kresol mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Disulfonsäure übereinstimmend. Dafür spricht die Zusammensetzung des Kalisalzes und die Bildung des 3, 5-Dinitrokresols bei der Oxydation.

Bemerkt werde noch, daß beim Erhitzen des *o*-Oxytolylsulfons mit Vitriolöl auf 180° bereits Entwicklung von schwefliger Säure unter gleichzeitiger Schwarzfärbung statt-

¹ J. f. pr. Ch. [2], XXXVIII, 334.

findet, wobei sich schmierige Produkte bilden, die nicht näher untersucht wurden.

Faßt man die Resultate der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so ergibt sich zunächst eine einfache, gute Ausbeute liefernde Darstellung des *o*-Oxytolylsulfons. Als Nebenprodukt bildet sich eine Kresolmonosulfonsäure von der wahrscheinlichen Konstitution einer Methylphenol (2)-5-Sulfonsäure mit violetter Eisenreaktion im Gegensatze zu der sich bei der Behandlung des *o*-Oxytolylsulfons mit Vitriolöl sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° bildenden Methylphenol (2)-3-Sulfonsäure mit weinroter Eisenreaktion.

Weiters wird gezeigt, daß sich bei Einwirkung von Brom ohne Anwendung eines Lösungsmittels Tetrabromkresol unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfongruppe bildet, hingegen die ätherische Lösung von *o*-Oxytolylsulfon durch Brom in ein Dibromsubstitutionsprodukt verwandelt wird.

Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·2 wirkt unter Bildung eines Dinitro-*o*-oxytolylsulfons ein.

Schließlich wird die Wirkung von Vitriolöl auf *o*-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100 bis 110° und bei 160 bis 170° untersucht und dabei gefunden, daß sich im ersten Falle hauptsächlich Methylphenol (2)-3-Sulfonsäure, im zweiten Falle neben dieser noch Methylphenol (2)-3,5-Disulfonsäure und im dritten Falle sich wesentlich nur die letztere bildet.

Weitere Versuche sollen ergeben, ob auch die andern Kresole und weitere Homologe des Phenois bei Einwirkung von Vitriolöl Oxysulfone liefern.
