

Über Paraoxytolylsulfon

Von

Josef Zehenter

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1916)

Vor einiger Zeit¹ wurde mitgeteilt, daß *o*-Kresol beim Erhitzen mit Vitriolöl unter geeigneten Bedingungen neben geringen Mengen von 2-Kresol-5-Sulfonsäure das Orthooxytolylsulfon in sehr guter Ausbeute und großer Reinheit gibt. Es wurde nun versucht, ob auch *p*-Kresol bei ähnlicher Behandlung ein Sulfon liefert; die dabei erhaltenen Resultate sollen in den folgenden Zeilen mitgeteilt werden.

Erhitzt man 2 Gewichtsteile *p*-Kresol mit 1 Gewichtsteil Vitriolöl mit einem Gehalt von ungefähr 20% Schwefeltrioxyd durch 4 bis 6 Stunden auf 170 bis 180°, so bildet sich eine rotbraun gefärbte, syrupartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten noch dickflüssiger wird. Beim Erhitzen tritt, besonders beim Umrühren, schwaches Aufkochen und geringe Entwicklung von schwefeliger Säure ein. Dabei zeigt sich, daß sowohl die obere (180°), als auch die untere Temperaturgrenze (170°) nicht wesentlich überschritten werden dürfen, da im ersten Falle damit eine weitergehende Zersetzung, erkennbar durch Bildung größerer Mengen von schwefeliger Säure, verbunden ist, welche sowohl auf die Reinheit als auch auf die Ausbeute des zu erwartenden Sulfons einen

¹ Wiener Sitzungsber., Bd. CXXI, Abt. II b, Jänner 1912; Monatshefte für Chemie, XXXIII. Bd. (1912), 333.

ungünstigen Einfluß ausübt. Im zweiten Falle tritt ebenfalls eine Verminderung an entstehendem Sulfon ein. Auch ein Erhitzen über die früher angegebene Zeitdauer wirkt schädlich; es treten unerwünschte Vorgänge ein, die sich u. a. durch das Auftreten geringer Mengen von Schwefelwasserstoff bemerkbar machen. Versuche an Stelle von Vitriolöl mit rund 20% Schwefeltrioxyd solches mit geringerem Gehalt an diesem oder nur konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden, erhöhten weder die Ausbeute, noch lieferten sie ein reineres Präparat.

Die nach dem Erhitzen mit Vitriolöl bleibende syrupartige Flüssigkeit wird mit Alkohol im Überschuß versetzt, wobei das Sulfon in Lösung geht und gleichzeitig eine geringe Menge einer bronzeartig schimmernden, in Blättchen krystallisierenden Masse entsteht, welche nach dem Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren aus siedend heißem Alkohol und schließlich aus Petroleumäther sich als rein erwies und einen konstanten Schmelzpunkt von 167 bis 168° zeigte. Aus Alkohol krystallisiert der in Wasser fast unlösliche Körper, wie schon angedeutet, in Blättchen; aus Ligroin in nadelförmigen Krystallaggregaten, in beiden Fällen zeigen die Krystalle seidenartigen Glanz; sie lassen sich leicht sublimieren, die qualitative Untersuchung erwies sie frei von Schwefel.

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

0·1697 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5291 g CO₂ und 0·1130 g H₂O·

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O
C	85·02	84·80
H	7·45	7·12

Die Art der Bildung, die erwähnten Eigenschaften und das Ergebnis der Analyse stimmen mit dem Di-*p*-tolylxyd, (C₇H₇)₂O, überein, welches Buch¹ gelegentlich seiner Untersuchungen über Überführung von Phenolen in Amine bei der

¹ Berl. Ber., XVII (1884), 2638.

Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf *p*-Kresol neben *p*-Toluidin, dann beim Erhitzen von *p*-Kresol mit Chlorzink und mit Chlorzinkanilin erhalten hatte.

Im Gegensatz zu Buch bezeichnen Sabatier und Mailhe in ihrer Arbeit über die katalytische Darstellung der Phenol- und Diphenylenoxyde¹ den hier beschriebenen Körper als ein dem *p*-Kresyloxyd korrespondierendes Diphenylenoxyd von der Formel $\langle(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3)_2\rangle\text{O}$, das sich aus *p*-Kresol unter Wasserstoffentwicklung bildet, wenn dessen Dämpfe bei 470° über Thorerde geleitet werden. $\langle(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3)_2\rangle\text{O}$ verlangt für C 85·67% und für H 6·17%, Zahlen, welche nicht gut mit den hier erhaltenen übereinstimmen. Es ist auffallend, daß die nach verschiedenen Methoden erhaltenen und in ihrem Aussehen, Eigenschaften und im Schmelzpunkte vollkommen gleichen Körper ihrer quantitativen Zusammensetzung nach nicht übereinstimmen. Ferners müßte auch dem mit dem *p*-Kresyläther (Schmelzpunkt 50°) gleich zusammengesetzten Di-*p*-tolyloxyd eine andere Konstitutionsformel zukommen, als sie von Buch angenommen wurde. Leider reichte das zur Verfügung stehende Material nicht aus, um weitere Untersuchungen anzustellen und muß der Hinweis auf die hier auftretenden Widersprüche einstweilen genügen.

Die vom ausgeschiedenen Di-*p*-tolyloxyd abfiltrierte alkoholische Lösung wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt, worauf sich nach einiger Zeit kleine prismenförmige Krystalle ausscheiden, welche durch Absaugen von der schmierigen Mutterlauge, neben harzartigen Kondensationsprodukten die gebildeten Kresolsulfonsäuren enthaltend, getrennt werden. Zur Entfernung der letzten Reste von Mutterlauge sind die Krystalle mit wenig Alkohol zu waschen, was aber mit Verlust verbunden ist, da dieselben in Alkohol ebenfalls löslich sind; es war jedoch nicht möglich bei Einhaltung des besprochenen Verfahrens eine bessere Reinigungsmethode aufzufinden. Die abgeschiedenen Krystalle stellen das gesuchte Paraoxytolylsulfon dar; es bildet sich in einer Menge von rund 10% des angewendeten Kresols.

¹ Compt. rend. de l'Acad. des sciences. 151 (1910), II., p. 494; Ref. im Chem. Zentralblatt 1910, II, p. 1292.

Rascher und reiner, wenn auch mit gleicher Ausbeute, kann das Sulfon erhalten werden, wenn man *p*-Kresol mit der früher angegebenen Menge Vitriolöl im zugeschmolzenen Glasrohr durch 6 bis 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Dabei zeigte sich, daß auch hier die Temperatur aus den früher erwähnten Gründen genau eingehalten werden muß und daß der Ausschluß der Luft günstig wirkt. Versuche, mit Anwendung von Katalysatoren, wie Quecksilber, Vanadinsäure u. a. die Ausbeute oder die Reinheit zu steigern, waren ohne Ergebnis.

Beim Öffnen des erkalteten Rohres macht sich kein Druck bemerkbar, der Inhalt ist rotbraun und syrupartig, manchmal durchsetzt von geringen Mengen auskrystallisierten Di-*p*-tolyloxyds. Es wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher das gebildete Sulfon und das Di-*p*-tolyloxyd aufnimmt, während die gleichzeitig entstandenen Sulfonsäuren in der wässrigen Lösung zurückbleiben. Die ätherische Lösung wird nun mit zehnpromzentiger Sodalösung durchgeschüttelt, das Sulfon geht in diese über, während unangegriffenes Kresol und die geringen Mengen des Di-*p*-tolyloxyds im Äther bleiben. Die das Sulfon in Form einer Natriumverbindung enthaltende Sodalösung zersetzt man mit Salzsäure, wobei sich dasselbe als weißer bis schmutziggelber Niederschlag ausscheidet, welcher abfiltriert, bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen und getrocknet wird. Das Ausschütteln mit Sodalösung muß öfters wiederholt werden, da das Sulfon nur allmählich in dieselbe übergeht.

Zur Reinigung des Sulfons wird es entweder direkt aus Alkohol umkrystallisiert oder die heiße, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, bis sich eine leichte, nicht mehr verschwindende Trübung bildet, worauf sich das Sulfon nach längerem Stehen als krystallinische Masse abscheidet. Die erstere Art der Reinigung ist jedoch vorzuziehen.

Das Paraoxytolylsulfon zeigt, genügend gereinigt, einen konstanten Schmelzpunkt von 207 bis 208°, es stellt farblose bis weiße, prismenförmige Krystalle dar, welche oft einen eigentümlichen Glanz aufweisen. In Wasser ist es fast un-

löslich, schwer löslich in Äther, leicht löslich, besonders beim Erwärmen, in Alkohol. Eine verdünnte alkoholisch-wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, welche in dünner Schicht einen Stich ins Braune zeigt. Laugen lösen das Sulfon, durch Säuren wird es wieder ausgefällt. Im trockenen Luftstrom läßt es sich bei einer Temperatur von 180° unzersetzt sublimieren; das Sublimat zeigt den Schmelzpunkt von 208° und stellt kompakte Prismen dar, welche oft in nadelförmige Gebilde übergehen. Die Analysen, für welche die Proben von verschiedenen Darstellungen herührten, ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·2112 g vakuumtrockene Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0·1 g H_2O , 0·4677 g CO_2 und 0·1755 g $BaSO_4$.
 II. 0·2418 g gaben in gleicher Weise 0·11 g H_2O , 0·538 g CO_2 und 0·2073 g $BaSO_4$.
 III. 0·1592 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten nach Carius 0·135 g $BaSO_4$.
 IV.¹ 4·187 mg lufttrockene Substanz gaben 1·97 mg H_2O und 9·245 mg CO_2 .
 V.¹ 6·884 mg Substanz lieferten 5·75 mg $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden.					Berechnet für $C_{14}H_{14}SO_4$
	I	II	III	IV	V	
C	60·38	60·67	—	60·21	—	60·40
H	5·29	5·09	—	5·26	—	5·07
S	11·42	11·78	11·68	—	11·48	11·52

Das hier dargestellte und beschriebene Paraoxytolylsulfon zeigt Übereinstimmung mit dem von Tassinari gewonnenen *p*-Dimethyloxysulfobenzid, der es aus *p*-Kresol erzeugte, indem er dasselbe zuerst mit Schwefeldichlorid in *p*-Dioxydimethylthiobenzol überführte, dieses in das Diazetylderivat umwandelte, welches dann bei der Oxydation Diazetyl-*p*-dimethyloxysulfobenzid lieferte. Bei der Verseifung wurde dann das *p*-Dimethyloxysulfobenzid mit dem Schmelzpunkt von 209° erhalten, das auch in den anderen von Tassinari

¹ Analyse IV und V wurden nach der mikrochemischen Methode Prof. Pregl's von diesem und Dr. Lieb durchgeführt, wofür hiermit bestens gedankt wird.

angegebenen Eigenschaften mit dem *p*-Oxytolylsulfon übereinstimmt.¹ Ebenso gilt dies für das Acetylderivat, das hier im Gegensatz zu Tassinari, welcher es durch Oxydation des Diacetylparadimethyldioxythiobenzols darstellte, aus dem Sulfon durch Kochen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gewonnen wurde. Bereits beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Acetylderivates ab, der Rest fällt auf Zusatz von Wasser als ölartige Masse aus, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol ergeben sich einheitlich aussehende, dendritisch verzweigte Krystallgruppen, die aus kleinen Prismen zusammengesetzt sind und einen Schmelzpunkt von 209° zeigen. Tassinari gibt 206 bis 208° an. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.2918 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben nach der Methode Dennstedt 0.1245 g H₂O, 0.6367 g CO₂ und 0.1785 g BaSO₃.

In 100 Teilen:

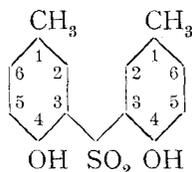
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2SO_4$
C	59.50	59.63
H	4.77	5.01
S	8.41	8.85

Versuche, durch Oxydation des Sulfons zu einem charakteristischen Produkte zu gelangen, schlugen bis jetzt fehl; Wasser zersetzt es selbst bei längerem Kochen nicht; bei andauernder Behandlung mit siedender Salzsäure werden geringe Mengen Schwefelsäure abgespalten.

Die Konstitution des Paraoxytolylsulfons ist insofern fraglich, als sich nicht mit Bestimmtheit angeben läßt, wo die die beiden Oxytolylreste zusammenhaltende Sulfongruppe (SO₂) eingreift, ob in der Orthostellung zur Methyl- oder zur Hydroxylgruppe. Auf Grund der später erwähnten Bildung der 4-Kresol-3-Sulfonsäure $[(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(SO_3H)^3]$ in

¹ Vgl. Atti della Reale Acc. dei Lincei, Rendiconti. Vol. IV, 2. Semester (1888), p. 50; in Beilstein's Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., II. Bd., p. 967 wird das *p*-Dimethyloxysulfobenzid Tassinari's unter den Methylphenolderivaten unbekannter Konstitution angeführt.

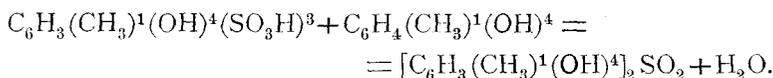
größter Menge als Nebenprodukt dürfte der Eintritt der SO_2 -Gruppe eher bei dem in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe liegenden Kohlenstoffatom anzunehmen sein; es ergibt sich dann folgende Konstitution:



Auf Grund der von Richter in seinem Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., p. 2781 (1911) gewählten Nomenklatur kommt dem *p*-Oxytolylsulfon die Bezeichnung Di-[4-Oxy-1-Methylphenyl]-Sulfon zu.

Die Bildung des hier erörterten Sulfons kann in zweierlei Weise gedacht werden:

1. Die zunächst gebildete 4-Kresol-3-Sulfonsäure verbindet sich unter Wasseraustritt mit dem vorhandenen überschüssigen *p*-Kresol zum Sulfon.



2. Es findet bei niedriger Temperatur Bildung von 4-Kresol-3-Sulfonsäure statt, welche bei höherer Temperatur in Sulfon und Schwefelsäure gespalten wird.



Die nach dem Ausschütteln mit Äther, welcher das gebildete Paraoxytolylsulfon, das fragliche Diparatolyloxyd und das nicht in Wirkung getretene oder rückgebildete *p*-Kresol aufnimmt, zurückbleibende wässrige Lösung enthält die entstandenen Sulfonsäuren. Zur Feststellung der Art derselben wurde die Lösung mit geschlämmtem kohlen-sauren Baryt neutralisiert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingeeengt. Beim Erkalten scheiden sich warzenförmige Krystallaggregate aus, welche zur weiteren Reinigung nochmals aus Wasser

umkrystallisiert wurden. Ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die mit Alkohol erst nach langem Stehen verschwindet, und mit gesättigtem Barytwasser einen reichlichen, aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag.

Die Baryumbestimmung in den warzenförmigen Krystallaggregaten führte zu einer dem kresolmonosulfosaurem Baryum entsprechenden Zahl. Krystallwasser wurde keines gefunden, beim Erhitzen auf 130° trat Zersetzung ein.

0·3158 g lufttrockenes Salz gaben 0·1438 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_4)_2\text{Ba}$
Ba	26·79	26·86

Der mit Barytwasser gebildete Niederschlag entspricht seiner Zusammensetzung nach einem basischen Salze von der Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

0·3037 g des lufttrockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 100° 0·03 g H_2O und hinterließen nach dem Glühen 0·1972 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$
$2\text{H}_2\text{O}$	9·88	10·02
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_4\text{Ba}$
Ba	42·40	42·48

Aus den in der Literatur vorhandenen Angaben, dem Verhalten zu Eisenchlorid, dem zu Barytwasser und den obigen Analysen geht hervor, daß diese Salze sich von der 4-Kresol-3-Sulfonsäure ableiten, welche sich in größter Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des *p*-Oxytolylsulfons gebildet hat.

Aus den letzten Mutterlaugen des beschriebenen Baryumsalzes konnten noch geringe Mengen eines amorphen Salzes erhalten werden, daß mit Barytwasser keinen Niederschlag

und mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt, welche durch Alkohol rasch verschwindet. Versuche, das Salz krystallisiert zu erhalten, scheiterten.

0·2978 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0·1363 g BaSO₄. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ SO ₄) ₂ Ba
Ba	26·93	26·86

Es liegt hier, den Literaturangaben entsprechend, das Baryumsalz der 4-Kresol-2-Sulfonsäure vor, welche sich ebenfalls in geringer Menge bildet und bis jetzt nur durch Erwärmen von *p*-Diazotoluol-*o*-Sulfonsäure mit Wasser erhalten wurde.¹

Im nachfolgenden seien einige Abkömmlinge des Paraoxytolylsulfons, beziehungsweise dessen Verhalten zu Natriumcarbonat, Benzoylchlorid, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure zu dessen weiterer Kennzeichnung beschrieben.

1. Verhalten zu Natriumcarbonat.

Durch Auflösen des Sulfons in Sodalösung in der Hitze erhält man nach dem Abfiltrieren und Erkalten weiße, büschelförmig angeordnete Nadeln, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Dabei hat man darauf zu achten, daß ein geringer Teil des Sulfons ungelöst bleibt. Die wässrige Lösung der ausgeschiedenen Krystalle reagiert basisch, bei Zusatz von Säuren findet kein Aufbrausen statt; es tritt Zersetzung unter Abscheidung des Sulfons ein. Mit Eisenchlorid bildet sich zuerst ein violetter Niederschlag, der in kurzer Zeit schmutziggelblich und nach längerem Stehen krystallinisch wird; unter dem Mikroskop lassen sich deutliche Prismen erkennen.

¹ Jenssen, Ann., 172, 237.

Die Analyse ergab, daß sich ein Natriumsalz von der Formel $C_{14}H_{13}SO_4Na + 3\frac{1}{2}H_2O$ gebildet hat.

- I. 0·1623 g lufttrockene Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0284 g H_2O ; nach Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen wurden 0·0313 g Na_2SO_4 erhalten.
 II. 0·2394 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0552 g Na_2SO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{13}SO_4Na + 3\frac{1}{2}H_2O$
$3\frac{1}{2}H_2O$	17·50		17·37
	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{13}SO_4Na$
	I	II	7·66
Na	7·56	7·46	

Es hat sich mithin ein Natriumsalz gebildet, wo von den zwei vorhandenen Hydroxylwasserstoffen nur einer durch das Metall ersetzt ist, eine Erscheinung, die bereits von Glutz¹ bei den Salzen des Oxyphenylsulfons (Oxysulfobenzids) beobachtet wurde. Auch in dieser Arbeit wird noch einmal auf diese Erscheinung hingewiesen werden.

Mit Kaliumcarbonat, welches sich bei Gegenwart des Sulfons ebenfalls unter Aufbrausen löst, konnte keine krystallisierende Verbindung erhalten werden; Baryumcarbonat oder Bleicarbonat werden nicht gelöst.

2. Verhalten zu Benzoylchlorid.

1 Gewichtsteil Paraoxytolylsulfon wird mit 50 Teilen Natronlauge von 20% und 6 Teilen Benzoylchlorid durch eine halbe Stunde unter fortwährender Kühlung geschüttelt, wobei der Geruch nach Benzoylchlorid fast ganz verschwindet und sich weiße Kügelchen ausscheiden. Dieselben werden abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen und getrocknet. Sie sind in der Kälte fast unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, beim Erwärmen lösen sie sich und scheiden beim Erkalten wohl ausgebildete Krystalle aus. Verhältnismäßig leicht löslich ist

¹ Ann., 147, 52.

das Benzoylderivat in Aceton, fast unlöslich in der Kälte und in der Wärme in Äther. Zur Reinigung wurde es aus Toluol umkrystallisiert, die Krystalle stellen nadelförmige Gebilde dar, welche einheitlich aussehen und einen Schmelzpunkt von 231 bis 232° zeigen.

Die Analyse zeigte, daß ein Dibenzoyl-*p*-oxytolylsulfon vorliegt.

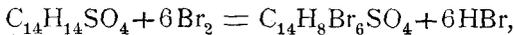
0·2876 g vakuumtrockene Substanz gaben bei der Elementaranalyse nach Dennstedt 0·118 g H₂O, 0·7273 g CO₂ und 0·1344 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ (C ₇ H ₅ O) ₂ SO ₄
C.....	68·95	69·10
H.....	4·59	4·56
S.....	6·42	6·60

3. Verhalten zu Brom.

Versetzt man in Äther verteilt, zum Teil bereits gelöstes Sulfon mit Brom, entsprechend der Gleichung



so findet vollständige Lösung statt; nach dem Verdunsten des Äthers und des gebildeten Bromwasserstoffes, schließlich im Vakuum über Kalk vorgenommen, Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Bromwasserstoff, Trocknen und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bleiben farblose, prismenförmige Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt zwischen 185 und 188° liegt.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche für ein Dibrom-*p*-oxytolylsulfon stimmen.

I. 0·1024 g vakuumtrockene Substanz gaben nach Carius 0·0874 g AgBr und 0·052 g BaSO₄.

II. 0·1832 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·1572 g AgBr und 0·095 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ SO ₄
	I	II	
Br.....	36·33	36·52	36·67
S.....	6·97	7·13	7·35

Dasselbe Bromderivat erhält man, wenn das Sulfon ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit Brom im Überschuße behandelt wird.

4. Verhalten zu Salpetersäure.

Übergießt man *p*-Oxytolylsulfon mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) und erwärmt auf dem Wasserbad, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffdioxyd eine gelbe krystallinische Masse, welche nach dem Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, Trocknen und Umkrystallisieren aus Eisessig strahlenförmig gruppierte Prismen bildet. Die Bildung von Schwefelsäure deutet darauf hin, daß ein Teil des Sulfons zerlegt wird.

In heißem Wasser, Alkohol und Eisessig ist der Nitrokörper schwer, in den genannten Lösungsmitteln in der Kälte fast unlöslich. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisierten Körpers liegt bei 222 bis 224°. Die Analyse ergab, daß sich ein Dinitro-*p*-oxytolylsulfon gebildet hat.

- I. 0·2257 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten nach Dumas 15·6 *cm*³ N (feucht) bei 720 *mm* und 16°.
 II. 0·1688 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Carius 0·108 *g* BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}(NO_2)_2SO_4$
	I	II	
N	7·63	—	7·62
S	—	8·79	8·70

5. Verhalten zu Schwefelsäure bei 100°

(Bildung von *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure.)

Wird ein Gewichtsteil fein gepulvertes Sulfon mit der zehnfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure durch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt (in einem bestimmten Fall 5 *g* Sulfon mit 50 *g* Schwefelsäure durch 2 Stunden), so tritt Lösung ein, ohne daß eine Gasentwicklung sich bemerkbar macht. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser

(im obigen Falle mit 100 cm^3), so scheidet sich eine weiße flockige Masse aus, welche man nach längerem Stehen abfiltriert. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt, worauf sich nach und nach zahlreiche und wohlausgebildete, nadelförmige Krystalle bilden. Dieselben werden abfiltriert, mit Salzsäure gewaschen und diese Behandlung (Lösen in Wasser, Ausfällen und Waschen mit Salzsäure) noch ein- bis zweimal wiederholt, bis die Krystalle keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr geben. Hierauf werden sie zunächst an der Luft getrocknet, dann, um geringe Mengen von noch vorhandener Salzsäure zu entfernen, längere Zeit im Vakuum über konzentrierter Natronlauge liegen gelassen. Die letzten Spuren von Chlorwasserstoff entweichen aber erst gleichzeitig mit vorhandenem Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° . Letzterer Umstand kann auch von Einfluß auf die Krystallwasserbestimmung sein, welche leicht etwas zu hoch ausfällt.

Die Abscheidung der vorliegenden Substanz mit konzentrierter Salzsäure, die »aussalzende« Wirkung derselben hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wie dies auch jüngst O. N. Witt¹ in seiner Abhandlung »Zur Kenntnis der Naphtalinmonosulfosäuren« besonders hervorgehoben hat.

Wendet man oben statt konzentrierter Schwefelsäure Vitrolöl mit einem Gehalt von ungefähr 20% SO_3 an, so scheidet sich die weiße, aus feinen Nadeln bestehende Masse schon beim Erhitzen aus. Dieselbe wurde auf Tonplatten getrocknet und dann durch Fällen mit konzentrierter Salzsäure wie früher gereinigt. Sie stimmte mit der bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen überein, nur ist sie weniger rein.

Das Ergebnis der Analysen der hier in Frage kommenden Substanz und der von ihr gebildeten Salze, sowie die Art ihrer Entstehung führten zur Annahme, daß sich eine Disulfonsäure des *p*-Oxytolylsulfons gebildet hat, entsprechend der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{SO}_4$, wenn es auch nicht möglich

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 48. Jahrg. (1915), 743.

war, dieselbe vollkommen wasserfrei zu erhalten, sondern nur mit 1 Mol Krystallwasser. Dieses zu entfernen, gelang trotz zahlreicher Versuche nicht, es trat Zersetzung ein.

0·23 g lufttrockene Substanz¹ verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0385 g Wasser; der Rückstand von 0·1915 g gab bei der Elementaranalyse nach Dennstedt 0·0610 g H₂O, 0·2595 g CO₂ und 0·2922 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₄ H ₁₄ S ₃ O ₁₀ +H ₂ O)+5H ₂ O
5H ₂ O.....	16·74	16·49
	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ S ₃ O ₁₀ +H ₂ O
C	36·96	36·82
H	3·56	3·53
S	20·97	21·08

Von den Eigenschaften der analysierten Sulfonsäure seien erwähnt: Der Schmelzpunkt liegt zwischen 156 und 158°; in Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, schwer löslich hingegen in Äther; mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung eine rotviolette Färbung, welche auf Zusatz von Alkohol in eine rotbraune übergeht; mit neutralem Bleiacetat und mit Barytwasser erfolgt sofort keine Fällung, wohl aber mit Bleiessig.

Von den Salzen wurden untersucht: das Kaliumsalz, das Natriumsalz, die Barytsalze und ein Bleisalz.

Kaliumsalz. Eine konzentrierte wässrige Lösung der Säure wird in der Siedehitze mit Kaliumcarbonat vorsichtig neutralisiert. Beim Erkalten scheiden sich fast farblose Krystalle aus, welche bei starker Vergrößerung konzentrisch gruppierte Blättchen darstellen. Ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, welche durch Alkohol verschwindet.

0·3703 g lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen bis 180° 0·0418 g H₂O ab; der Rückstand hinterließ nach Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen 0·1532 g K₂SO₄.

¹ Die Prüfung der Substanz auf Cl-Ionen ergab ein negatives Resultat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10} \cdot OH \cdot OK(SO_3K)_2 SO_2 + 4H_2O$
4 H ₂ O	11·29	11·53
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}K_3$
K	20·91	21·23

Natriumsalz, in ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als schiefe Prismen erscheinen. Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung dieselbe Reaktion wie das Kaliumsalz.

0·3 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen auf 170 bis 180° 0·046 g Wasser und gaben nach Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen 0·107 g Na₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}OH \cdot ONa(SO_3Na)_2 SO_2 + 5H_2O$
5 H ₂ O	15·33	15·16
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}Na_3$
Na	13·62	13·68

Baryumsalze wurden auf dreierlei Wegen hergestellt: a) Durch Neutralisieren mit Baryumcarbonat, b) durch Fällung mit gesättigter Baryumacetatlösung im Überschuß und c) durch fraktionierte Fällung mit demselben Reagens.

a) Neutralisiert man die *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure mit Baryumcarbonat in der Siedehitze und filtriert, so scheiden sich beim Erkalten aus dem Filtrat warzenförmige Krystallaggregate ab, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus Prismen zusammengesetzt erscheinen.

Eine Krystallwasser- und Baryumbestimmung ergab, daß der größte Teil des Krystallwassers beim Trocknen auf 160° entweicht, ein geringer Teil bleibt noch zurück. Es gelang nicht denselben durch Trocknen bei höherer Temperatur auszutreiben, da bereits Zersetzung des Salzes eintritt.

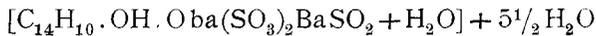
0·2445 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 160° 0·035 g H₂O
und hinterließen nach dem Glühen 0·1125 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₄ H ₁₀ ·OH·O ba(SO ₃) ₂ Ba SO ₂ +H ₂ O)+6H ₂ O
6H ₂ O	14·32	14·09

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ ·OH·O ba(SO ₃) ₂ Ba SO ₂ +H ₂ O
Ba	31·60	31·25

b) Versetzt man die wässrige Lösung der Sulfonsäure mit einer gesättigten Lösung von Baryumacetat im Überschuß, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher nach längerer Zeit unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheint. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen liefert er bei der Krystallwasser- und Baryumbestimmung Zahlen, welche einem Salze von der Zusammensetzung



entsprechen, das also im wesentlichen mit dem unter *a* erhaltenen übereinstimmt.

0·254 g lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° 0·032 g H₂O;
der Rückstand lieferte 0·1182 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₄ H ₁₁ S ₃ O ₁₀ Ba ba+H ₂ O)+5½H ₂ O
5½H ₂ O	12·60	13·06

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ S ₃ O ₁₀ Ba ba+H ₂ O
Ba	31·33	31·25

c) 3 g *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure werden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 1 cm³ gesättigter Baryumacetatlösung versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Er stellt warzenförmige Krystallaggregate dar, welche aus zahlreichen Prismen zusammengesetzt erscheinen (Fraktion I).

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Die lufttrockene Substanz entspricht ihrer Zusammensetzung nach der Formel $C_{14}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2BaSO_2 + 6H_2O$. Von den 6 Molekülen Krystallwasser entweichen 5 beim Trocknen auf 180° , der Rest läßt sich nicht austreiben, ohne daß gleichzeitig Zersetzung des Salzes eintritt.

0·3028 g lufttrockene Substanz verloren bei 180° 0·0394 g H_2O ; der Rückstand lieferte 0·1042 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{14}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2BaSO_2 + H_2O] + 5H_2O$
$5H_2O$	13·01	13·21

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2BaSO_2 + H_2O$
Ba	23·28	23·13

Das Filtrat von Fraktion I wurde wieder mit 1 cm^3 Baryumazetatlösung versetzt, der gebildete Niederschlag (Fraktion II) abfiltriert, jedoch nicht weiter untersucht; zum Filtrat von II wurde nochmals 1 cm^3 Baryumazetatlösung zugegeben und die entstandene Fällung (Fraktion III) abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, worauf nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einheitlich aussehende Prismen erhalten werden, welche in ihrer Zusammensetzung dem nach *a* und *b* erhaltenen Baryumsalz entsprechen.

0·2805 g lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° 0·037 g H_2O und lieferten 0·1285 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{11}S_3O_{10}Ba\text{ba} + H_2O) + 5\frac{1}{2}H_2O$
$5\frac{1}{2}H_2O$	13·19	13·06

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}Ba\text{ba} + H_2O$
Ba	31·05	31·25

Bleisalz. Die konzentrierte, wässrige Lösung der Säure wird mit Bleiacetatlösung im Überschuß versetzt, worauf sich

nach einiger Zeit warzenförmige, in Wasser fast unlösliche Krystallaggregate ausscheiden, welche abfiltriert und gewaschen werden. Die Krystallwasser- und Bleibestimmung ergab Zahlen, welche der Formel $C_{14}H_{10}S_3O_{10}Pb_2 + 5H_2O$ entsprechen.

0.3453 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0.0333 g H_2O und lieferten 0.2215 g $PbSO_4$.¹

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}S_3O_{10}Pb_2 + 5H_2O$
5H ₂ O	9.64	9.60
Pb	48.49	48.82

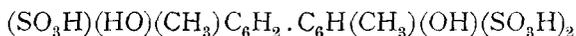
Beim Neutralisieren der Säure mit Bleicarbonat bildet sich ein Salz von gleicher Zusammensetzung; die Ausbeute ist aber wegen seiner Schwerlöslichkeit eine sehr schlechte.

Zum Schlusse der Beschreibung der *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure, und ihrer Salze sei erwähnt, daß erstens daran gedacht wurde, ob es nicht richtiger wäre, an Stelle dieser Säure Mischkrystalle zwischen Kresolmono- und Kresoldisulfosäure anzunehmen, so daß der Substanz direkt die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}S_3O_{11} = C_7H_8SO_4 + C_7H_8S_2O_7$ zukommen würde und die Annahme eines ohne gleichzeitige Zersetzung nicht austreibbaren Krystallwassermoleküls unnötig wäre. $C_{14}H_{16}S_3O_{11}$ verlangt für C 36.82%, für H 3.53% und für S 21.08%. Die für die Salze erhaltenen Zahlen ließen sich mit Ausnahme des Bleisalzes damit annähernd in Einklang bringen. Der Versuch, durch fraktionierte Fällung mit Baryumacetat eine Zerlegung in Mono- und Disulfonsäure herbeizuführen, führte jedoch nicht zu glatten Zahlen, wie dies doch für die Barytsalze dieser Säuren nach den Angaben in der Literatur zu erwarten war. Fortfallen würde bei der

¹ Die Bleibestimmung wurde nach der Vorschrift Obermiller's, gegeben in seiner Arbeit »Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol«, ausgeführt [Berl. Ber., XL. Jahrgang, 1907, p. 3645].

Annahme von Mischkrystallen die auf den ersten Blick eigentümlich erscheinende Tatsache, daß von den zwei Hydroxylwasserstoffen außer beim Bleisalz immer nur einer durch Metall ersetzt wird; diese ist jedoch erklärlich, da es auch beim Ausgangsmaterial, dem Oxysulfon, der Fall ist und durch die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durchgeführte Sulfonierung eine weitergehende Zersetzung kaum stattgefunden hat.

Zweitens wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, ob nicht in ähnlicher Weise, wie sich nach Sabatier und Mailhe aus dem *p*-Kresol unter Wasserstoffaustritt das dem *p*-Kresol korrespondierende Diphenylenoxyd bildet, aus dem *p*-Oxytolylsulfon eine *p*-Bikresoltrisulfonsäure entstanden ist. Die Säure hätte die empirische Formel $C_{14}H_{14}S_3O_{11}$ und die Konstitutionsformel



und würde die homologe Verbindung der Biphenoltrisulfonsäure von Griess¹ sein. Auch Moir² hat eine ähnliche Verbindung hergestellt. Die für die Bikresoltrisulfonsäure und ihre Salze berechneten Zahlen stimmen gut mit den hier tatsächlich gefundenen überein. Gegen die Bildung dieser Säure spricht jedoch, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Oxytolylsulfon keine Gasentwicklung, weder Wasserstoff noch Schwefeldioxyd beobachtet werden konnte, wie dies doch der Fall hätte sein müssen, wenn die Reaktion im Sinne von Sabatier und Mailhe verlaufen wäre.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier angenommene Bildung einer *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure naheliegender und wahrscheinlicher ist; daher dieselbe auch beibehalten werden soll.

6. Verhalten zu Schwefelsäure bei 180.

(Bildung von 4-Kresol-2, (oder 6-),3-Disulfonsäure.)

Erhitzt man 1 Gewichtsteil *p*-Oxytolylsulfon mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure im Ölbad

¹ Jahresbericht 1866, p. 462.

² Chem. Zentralbl., 1907, II., p. 1070.

auf 180° durch ungefähr eine Stunde, so bildet sich eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt wird, um unzersetztes Sulfon zu entfernen. Die wässrige Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit Baryumcarbonat eine Flüssigkeit, aus der sich nach dem Einengen auf dem Wasserbad und schließlich im Vakuum nadelförmige Krystalle abscheiden, welche in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung geben, die durch Alkohol nicht verändert wird. Die lufttrockenen Krystalle lieferten Zahlen, welche dem Baryumsalz der 4-Kresol-2(oder 6),3-Disulfonsäure entsprechen, das von Richter¹ beschrieben wurde.

0·1708 g lufttrockene Substanz gaben, auf 180° erhitzt, 0·0249 g H₂O ab und lieferten 0·0838 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)(SO_3)_2Ba + 4H_2O$
4H ₂ O	14·58	15·15
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)(SO_3)_2Ba$
Ba	33·79	34·05

Auch die Angabe Richter's, daß die wässrige Lösung des Salzes durch Alkohol gefällt wird, trifft zu und ist wohl kein Zweifel, daß sich die 4-Kresol-2(oder 6),3-Disulfonsäure gebildet hat.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird zuerst eine gegenüber der umständlichen Methode Tassinari's einfache Darstellungsweise für das Paraoxytolylsulfon (*p*-Dimethyloxysulfo-benzid), im wesentlichen in der Einwirkung von Vitriolöl auf im Überschuß vorhandenes *p*-Kresol bestehend, angegeben. Als Nebenprodukte bilden sich dabei größere Mengen von 4-Kresol-3-Sulfonsäure, geringe Mengen von 4-Kresol-2-Sulfonsäure und wahrscheinlich Diparatolyoxyd. Im Anschluß an

¹ Ann., 230, 322.

die Anführung der Analysen und Eigenschaften des *p*-Oxytolylsulfons wird versucht, die Konstitution und Bildungsweise desselben zu erklären.

Zur weiteren Charakteristik werden das Natriumsalz, das Acetyl- und Benzoylprodukt, das Dibrom-*p*-oxytolylsulfon und das Dinitro-*p*-oxytolylsulfon dargestellt und beschrieben.

Wichtig ist ferner das Verhalten, welches das vorliegende Sulfon gegenüber konzentrierter Schwefelsäure zeigt. Beim Erhitzen mit derselben auf 100° bildet sich eine *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure, welche mit einigen ihrer Salze untersucht wird; beim Erhitzen auf 180° findet Spaltung des Sulfons statt, es bildet sich die 4-Kresol-2 (oder 6), 3-Disulfonsäure.

Weitere Versuche sollen die Einwirkung von Vitriolöl auf *m*-Kresol unter den hier angegebenen Bedingungen zum Zwecke haben.
