

# Über homologe Dimerkaptobenzole

## VI. Mitteilung über mehrwertige Merkaptane der Benzolreihe<sup>1</sup>

Von

J. Pollak und B. Schadler †

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1917)

Im Anschluß an frühere Arbeiten wurde auch versucht, aus den Xylole Polymerkaptane herzustellen. Die bis Juli 1914 erzielten Resultate dieser Untersuchungen sollen in den nachfolgenden Zeilen veröffentlicht werden.<sup>2</sup> Sowohl das *m*- als auch das *p*-Xylol konnten in Dimerkaptane übergeführt werden. Das *m*-Xylol gab, mit rauchender Schwefelsäure behandelt, zwei in Form eines festen, beziehungsweise eines flüssigen Sulfochlorides trennbare Disulfosäuren. Beide *m*-Xyloldisulfochloride sind bereits bekannt. Pfannenstill<sup>3</sup> hatte das feste *m*-Xyloldisulfochlorid von der krystallisierten

<sup>1</sup> Frühere Mitteilungen: Berl. Ber., 42, 3252 (1909); Monatshefte für Chemie, 31, 695 (1910), 34, 1673 (1913), 35, 1445 und 1467 (1914).

<sup>2</sup> Nach dem Ableben meines äußerst tüchtigen, fleißigen, für die Zukunft viel versprechenden Mitarbeiters, der am 17. Mai 1916 am Monte Coston den Heldentod fürs Vaterland erlitt, wurde beabsichtigt, die Versuche zu ergänzen. Dies erscheint jedoch mit Rücksicht auf den durch die Kriegseignisse eingetretenen Mangel an einigen der erforderlichen Chemikalien, sowie insbesondere durch meine anderweitige Inanspruchnahme für die nächste Zeit unmöglich. Nach Eintritt normaler Verhältnisse soll die Arbeit fortgesetzt werden.

J. P.

<sup>3</sup> J. f. pr. Chemie, 46, 152 (1892).

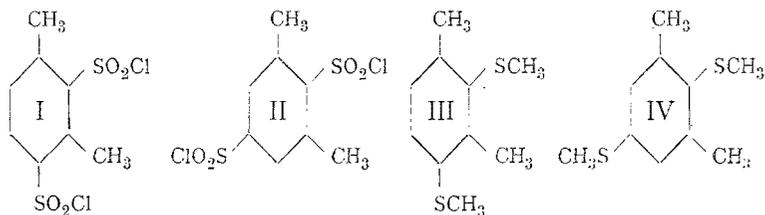
*m*-Xylolmonosulfosäure (1, 3, 4) ausgehend erhalten, während er aus der nicht krystallisierten *m*-Xylolmonosulfosäure (1, 3, 2) beim weiteren Sulfurieren und nachherigem Chlorieren beide möglichen *m*-Xyloldisulfochloride darstellen konnte. Aus der eben besprochenen Art ihrer Entstehung schloß bereits Pfannenstill, daß dem festen *m*-Xyloldisulfochloride die Stellung 1, 3, 2, 4, dem öligen hingegen die 1, 3, 2, 5 zukommen müsse. Bei der direkten weitergehenden Sulfurierung des *m*-Xylols konnte Wischin<sup>1</sup> nur das feste *m*-Xyloldisulfochlorid isolieren. Da im Verlaufe der vorliegenden Arbeit bei dieser Reaktion, wie bereits erwähnt, beide *m*-Xyloldisulfochloride erhalten wurden, scheint in Übereinstimmung mit der von Pfannenstill bereits seinerzeit geäußerten Vermutung das zweite *m*-Xyloldisulfochlorid, das in weitaus geringerer Menge entsteht, der Aufmerksamkeit Wischin's entgangen zu sein. Die Stellung der Substituenten in dem festen *m*-Xyloldisulfochloride stellte Wischin in Übereinstimmung mit der Annahme von Pfannenstill ziemlich einwandfrei fest.

Beide *m*-Xyloldisulfochloride gaben bei der Reduktion die entsprechenden Dimerkapto-*m*-xylole, und zwar lieferte das feste Disulfochlorid ein bei Zimmertemperatur festes, das ölige hingegen ein flüssiges Dimerkaptan. Aus beiden Dimerkaptanen wurden zur Charakterisierung dienende, beziehungsweise als Ausgangsmaterial für weitere Versuche bestimmte Derivate dargestellt. Einen unerwarteten Verlauf zeigte die Reaktion der beiden Dimethylmerkpto-*m*-xylole mit Brom. Der Dimethyläther des festen Dimerkapto-*m*-xylols lieferte nämlich ein Perbromid, welches mit Natriumbisulfit das unveränderte Dimethylmerkpto-*m*-xylol regenerierte. Nach den oben besprochenen Angaben der Literatur kommt dem festen *m*-Xyloldisulfochloride die mit I, dem flüssigen hingegen die mit II bezeichnete Formel zu. Die Dimethyläther des festen, beziehungsweise des flüssigen *m*-Xyloldimerkaptans sind also, falls bei der Reduktion die Sulfogruppen nicht wandern, nach den Formeln III, beziehungsweise IV zu-

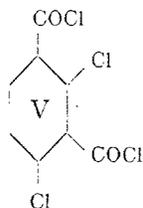
---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 23, 3113 (1890).

sammengesetzt. In einer Verbindung der Formel III soll nach den bisher in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen<sup>1</sup>



das Wasserstoffatom an Stelle 5 leicht ersetzbar sein und gerade dieser Körper gab, wie erwähnt, kein Bromsubstitutionsprodukt und auch keine Nitroverbindung. Der Dimethyläther von der Formel IV, der zwei gleichwertige, nach den bisherigen Kenntnissen<sup>2</sup> schwerer substituierbare H-Atome enthält, lieferte hingegen eigentümlicherweise ein Monobromsubstitutionsprodukt.<sup>3</sup> Dieses unerwartete Verhalten der beiden Dimethylmerkapto-*m*-xylole weist auf die Möglichkeit hin, die Konstitution der *m*-Xyloldisulfosäuren könnte vielleicht doch nicht richtig aufgeklärt sein. Um diese Frage neuerlich zu prüfen, wurde zunächst das feste *m*-Xyloldisulfochlorid nach dem Verfahren von H. Meyer<sup>4</sup> mit Thionylchlorid im Rohre erhitzt. Hierbei erfolgte jedoch nicht nur, wie erwartet wurde, Austausch der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Reste gegen Chloratome, sondern es traten weitergehende Veränderungen ein. Eine bei dieser Reaktion entstehende Verbindung gab Zahlen, die auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$  hinwiesen. Derselben könnte demnach vielleicht die Formel V zukommen.



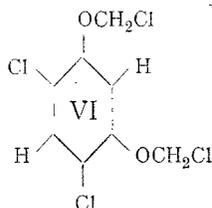
<sup>1</sup> Zincke und Krüger, Berl. Ber., 45, 3469 (1912).

<sup>2</sup> Zincke und Frohneberg, Berl. Ber., 42, 2724 (1909).

<sup>3</sup> Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, daß dieses Monobromderivat auf eine möglicherweise in dem flüssigen Äther noch enthaltene isomere Verbindung zurückzuführen ist.

<sup>4</sup> Meyer und Schlegel, Monatshefte für Chemie. 34, 565 (1913); Meyer, Ebenda, 36, 719 (1915).

Äußere Umstände machten bisher eine Prüfung dieser Hypothese unmöglich. Dieselbe soll jedoch nachgeholt werden, sobald neues Material hergestellt werden kann. Die in Betracht gezogene Formulierung gewinnt jedenfalls durch eine inzwischen gemachte Beobachtung von H. Meyer<sup>1</sup> an Wahrscheinlichkeit. Derselbe wies nämlich nach, daß Thionylchlorid auch Methylseitenketten bis zur  $\text{CCl}_3$ -Gruppe substituieren kann. Diese Feststellung bietet auch den Anlaß, das Ergebnis der Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethoxy-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6, welche der eine von uns gemeinsam mit Wienerberger<sup>2</sup> studiert hat, jetzt mitzuteilen. Neben dem Austausch der beiden  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Reste gegen Chlor wurden bei dieser Reaktion auch noch zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt. Da das so erhaltene Produkt bei der Methoxybestimmung ein negatives Resultat gab, wurde für dasselbe schon damals die Formel VI in Betracht gezogen, da doch Verbindungen vom Typus  $\text{ROCH}_2\text{Cl}$  auch



keine Methoxylzahl liefern dürften. Diese Formel erscheint nunmehr auf Grund der zitierten Beobachtungen von H. Meyer nicht unwahrscheinlich. Die Frage soll auch hier noch genauer untersucht werden.

Das *p*-Xylol gab bei der Sulfurierung die bereits in der Literatur beschriebene *p*-Xyloldisulfosäure.<sup>3</sup> Das Chlorid derselben lieferte bei der Reduktion ein Dimerkapto-*p*-xylol neben kleinen Mengen des bereits besprochenen festen Dimerkapto-2,4-*m*-xylols. Die Entstehung dieser letzteren Verbindung ist wohl auf kleine Mengen von *m*-Xylol zurückzuführen, die

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 36, 729 (1915).

<sup>2</sup> Ebenda, 35, 1470 (1914).

<sup>3</sup> Pfannenstill, J. f. pr. Chemie 46, 156 (1892); Holmes, Am. Chem. J., 13, 371 (1891).

im *p*-Xylol des Handels noch enthalten sind. Das Dimerkaptop-*p*-xylol wurde in eine Reihe von Derivaten übergeführt. Die Versuche zur Aufklärung der Stellung der Merkaptogruppen müssen noch fortgesetzt werden.

#### Dimethyl-1, 3-dimerkapto-2, 4-benzol.

1 Teil *m*-Xylol wurde unter Kühlung in 4 Teile rauchender Schwefelsäure (zirka 50% Anhydrid) eingetragen und 2 Stunden auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erhitzt. Das Sulfurierungsprodukt, ein dunkles rotbraunes Öl, löste sich beim Eingießen in Wasser vollkommen auf und gab nach der Neutralisation mit Bariumkarbonat und nachheriger Fällung mit Sodalösung beim Eindampfen das Gemenge der Natriumsalze der *m*-Xyloldisulfosäuren. Aus diesem konnten durch Verreiben mit der eineinhalbfachen Menge Phosphor-pentachlorid, zweistündiges Erhitzen auf eine Außentemperatur von 140 bis 160° und darauffolgendes Ausgießen auf Eis die Disulfochloride erhalten werden. Aus dem rohen Chloridgemenge wurden die phosphorhaltigen Beimengungen durch wiederholtes Anrühren mit kaltem Wasser entfernt. Die Ausbeute an phosphorfremem Chlorid betrug 66% der theoretisch berechneten. Zur weiteren Reinigung wurde das teigige Disulfochlorid zunächst mit Äther angerührt; beim Absaugen der rotbraun gefärbten ätherischen Lösung blieb am Filter ein weißes krystallinisches Pulver zurück, das aus Essigäther in deutlichen Prismen vom konstanten Schmelzpunkt 127·5 bis 128·5° auskrystallisierte.<sup>1</sup> Das ätherische Filtrat hinterließ als Rückstand ein braunes Öl, welches noch mit festem Chlorid durchsetzt war; beim neuerlichen Anrühren dieses Gemenges mit wenig Äther und Absaugen blieb am Filter wieder krystallisiertes, aber noch mit anhaftendem Öle verunreinigtes Disulfochlorid zurück. Durch oftmaliges Verrühren mit Äther und nachheriges Absaugen konnte das in Äther sehr leicht lösliche ölige Xyloldisulfochlorid fast vollkommen von dem krystallisierten getrennt werden. Aus 100 g des phosphorfremem Rohchlorids erhielt man durchschnittlich zirka 20 g öliges,

<sup>1</sup> Pfannenstill, l. c., 129°; Wischin, l. c., 129°.

zirka 60 g krystallisiertes *m*-Xyloldisulfochlorid und den Rest als ein klebriges Gemisch von festem und öligem Chlorid.

Je 5 g festes *m*-Xyloldisulfochlorid wurden mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 15 Stunden im Rohre auf 170 bis 180° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte am vorteilhaftesten folgendermaßen durchgeführt werden. Der in ein Fraktionierkölbchen umgeleerte Inhalt des Druckrohres wurde zunächst, ohne zu evakuieren, durch 4 bis 5 Stunden auf eine Außentemperatur von 180° erhitzt, wobei fast alles überschüssige Thionylchlorid abdestillierte. Der dabei verbleibende Rückstand gab bei der Vakuumdestillation als Destillat ein bei 162 bis 169° (10 mm) übergehendes Öl, welches zum großen Teil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle konnten durch Absaugen von anhaftendem Öle getrennt werden, wobei 1·84 g einer weißen krystallinischen Substanz am Filter blieben. Diese war in Äther, Essigäther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Petroläther, Ligroin und Xylol schwerer löslich. Aus Petroläther vom Siedepunkt 30 bis 50° ließ sie sich gut umkrystallisieren und fiel in weißen, feinen, perlmutterglänzenden Schüppchen vom konstanten Schmelzpunkt 76 bis 77° aus. Aus den übereinstimmenden Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergab sich für diese Verbindung die Bruttoformel  $C_8H_2Cl_4O_2$ .

0·2199 g Substanz: 0·2831 g Kohlendioxyd, 0·0176 g Wasser.

0·2050 g Substanz: 0·2650 g Kohlendioxyd, 0·0172 g Wasser.

4·497 mg Substanz: 5·84 mg Kohlendioxyd, 0·45 mg Wasser (nach Pregl).<sup>1</sup>

0·2816 g Substanz: 0·5946 g Chlorsilber (nach Carius).

0·2027 g Substanz: 0·4288 g Chlorsilber (nach Carius).

5·514 mg Substanz: 11·665 mg Chlorsilber (nach Pregl).

$C_8H_2Cl_4O_2$ : Ber. C 35·31; H 0·74; Cl 52·17.

Gef. C 35·11, 35·26, 35·42; H 0·90, 0·94, 1·12; Cl 52·24,  
52·33, 52·33.

20 g fein pulverisiertes *m*-Xyloldisulfochlorid-2,4 wurden in einen mit 300 g Zinn und 800 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure

<sup>1</sup> Die in dieser Arbeit enthaltenen Mikroanalysen wurden durch Herrn Universitätsassistenten Dr. Lieb in Graz ausgeführt und danken wir ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens.

beschickten Kolben in kleinen Partien unter Umschwenken eingetragen und am absteigenden Kühler erhitzt. Nach zirka einer Stunde war der anfangs sich bildende Schaum verschwunden und es begannen an den Wänden des Kolbens strahlige Kryställchen aufzusteigen. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging das Dimethyl-1,3-dimerkaptobenzol sehr leicht über und schied sich in weißen krystallinischen Krusten ab. Die Ausbeute betrug zirka 90% der theoretisch berechneten Menge. Das Merkaptan, das keinen auffallend üblen Geruch hat, ist in Essigäther, Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol, Ligroin und Eisessig schwerer löslich. Aus Alkohol oder Benzol krystallisierte es in kleinen, schimmernden Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 123 bis 125° aus. Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SH)_2$  berechneten übereinstimmen.

0.1727 g Substanz: 0.3559 g Kohlendioxyd, 0.0877 g Wasser.

0.2743 g Substanz: 0.7537 g Bariumsulfat (nach Asbóth).

$C_6H_2(CH_3)_2(SH)_2$ : Ber. C 56.40; H 5.92; S 37.68.

Gef. C 56.20; H 5.68; S 37.75.

Aus einer Lösung des Merkaptans in mit chemisch reinem Ammoniak versetztem Alkohol fielen beim tropfenweisen Zugeben von Perhydrol weiße Flocken aus, die in Äther, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Alkohol und Benzol etwas leichter löslich waren und einen Schmelzpunkt bei 247 bis 252° zeigten. Beim Kochen mit Alkohol ging ein Teil des Oxydationsproduktes in Lösung. Die beim Erkalten sich abscheidenden weißen, langen, verfilzten Nadelchen zeigten einen Schmelzpunkt von 249 bis 256°. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol verblieb ein Rest ungelöst zurück, der einen Schmelzpunkt bei 252 bis 255° aufwies. Sowohl das Rohprodukt als auch das aus Alkohol auskrystallisierte und der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurden analysiert. Die Analysenresultate aller drei Produkte stehen mit den für ein Oxydationsprodukt des Dimethyl-1,3-dimerkaptobenzols von der Formel  $[C_6H_2(CH_3)_2S_2]_n$  berechneten Zahlen in Übereinstimmung.

- I. 0·1248 g Rohprodukt: 0·2630 g Kohlendioxyd, 0·0597 g Wasser.  
 0·1055 g Rohprodukt: 0·2222 g Kohlendioxyd, 0·0495 g Wasser.
- II. 4·200 mg auskrystallisierte Substanz: 8·745 mg Kohlendioxyd, 1·80 mg Wasser (nach Pregl).  
 4·782 mg auskrystallisierte Substanz: 9·95 mg Kohlendioxyd, 2·10 mg Wasser (nach Pregl).  
 4·737 mg auskrystallisierte Substanz: 13·04 mg Bariumsulfat (nach Pregl).
- III. 0·1374 g ungelöste Substanz: 0·2862 g Kohlendioxyd, 0·0578 g Wasser.
- $[C_6H_2(CH_3)_2S_2]_n$ : Ber. C 57·07; H 4·79; S 38·14.  
 Gef. C I. 57·48, 57·44; II. 56·79, 56·75; III. 56·81;  
 H I. 5·35, 5·25; II. 4·80, 4·91; III. 4·71; S II. 37·28.

Das Merkaptan wurde in Alkali gelöst und mit der berechneten Menge Dimethylsulfat geschüttelt, wobei sich unter starker Erwärmung das Dimethyl-1,3-di-(methylmerkpto)-2,4-benzol in weißen krystallinischen Körnchen ausschied. Diese sind in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Ligroin und Eisessig schwerer löslich. Aus Alkohol krystallisierte die Verbindung in weißen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 83 bis 84·5°. Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3)_2$  berechneten übereinstimmen.

- 0·1564 g Substanz: 0·3464 g Kohlendioxyd, 0·1004 g Wasser.  
 0·2053 g Substanz: 0·4536 g Kohlendioxyd, 0·1321 g Wasser.  
 0·2064 g Substanz: 0·4925 g Bariumsulfat (nach Carius).
- $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3)_2$ : Ber. C 60·53; H 7·12; S 32·35.  
 Gef. C 60·40, 60·26; H 7·18, 7·20; S 32·78.

Nach einstündigem Kochen des Merkaptans mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid schied sich beim Eingießen in Wasser das Dimethyl-1,3-di-(acetylmerkpto)-2,4-benzol in fester Form ab. Es war in Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Ligroin schwerer löslich. Aus zirka 75prozentigem Alkohol krystallisierte es in weißen schimmernden Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 76·5 bis 79°. Die Analysenresultate der vakuumtrockenen Substanz stehen im Einklang mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCOCH_3)_2$  berechneten Zahlen.

0·2555 g Substanz: 0·5347 g Kohlendioxyd, 0·1281 g Wasser.

0·4718 g Substanz: 0·8525 g Bariumsulfat (nach Asbóth).

0·2083 g Substanz: 0·3861 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(CH_3)_2(SCOCH_3)_2$ : Ber. C 56·64; H 5·55; S 25·23.

Gef. C 57·08; H 5·61; S 24·82, 25·46.

Das Merkaptan, beziehungsweise die berechnete Menge Monochloressigsäure wurden in Alkali gelöst, vereinigt und kurze Zeit erwärmt. Beim Ansäuern entstand eine weiße flockige Ausscheidung des Dimethyl-1,3-di-(carboxymethylmerkpto)-2,4-benzols. Die Verbindung war in Äther, Alkohol, Essigäther und Eisessig in der Hitze leicht, in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin schwerer löslich. Aus Wasser krystallisierte dieselbe in weißen sternförmigen Kryställchen vom konstanten Schmelzpunkt 185 bis 189°. Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_2COOH)_2$  berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·1270 g Substanz: 0·2323 g Kohlendioxyd, 0·0582 g Wasser.

0·2076 g Substanz: 0·3822 g Kohlendioxyd, 0·0919 g Wasser.

$C_6H_2(CH_3)_2(SCH_2COOH)_2$ : Ber. C 50·31; H 4·93.

Gef. C 49·89, 50·21; H 5·13, 4·95.

Beim Versetzen einer Lösung des Merkaptans in Alkali mit der berechneten Menge chlorkohlensauren Äthylschied sich das Dimethyl-1,3-di-(carboäthoxymerkpto)-2,4-benzol in krystallinischer Form aus. Es war in Äther, Essigäther und Eisessig schon in der Kälte sehr leicht, in Petroläther, Chloroform und Alkohol etwas schwerer löslich. Aus letzterem krystallisierte die Verbindung in langen, dünnen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 61 bis 63° aus. Die Substanz gab nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCOOC_2H_5)_2$  berechneten übereinstimmen.

0·1906 g Substanz: 0·3744 g Kohlendioxyd, 0·1011 g Wasser.

$C_6H_2(CH_3)_2(SCOOC_2H_5)_2$ : Ber. C 53·46; H 5·77.

Gef. C 53·57; H 5·94.

Die alkoholische Lösung von einer Molekel Merkaptan wurde mit derjenigen von zwei Molekeln Pikrylchlorid versetzt und hierauf erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich orange und beim Erkalten schied sich das Dimethyl-1, 3-di-(pikrylmerkapt)-2, 4-benzol in hellgelben Flocken aus, die in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther auch in der Hitze sehr schwer, in Eisessig, Essigäther und Benzol etwas leichter löslich waren. Durch mehrmaliges Auskochen mit Benzol konnte die Verbindung gereinigt werden. Die in Benzol ungelöst gebliebenen, lebhaft glänzenden, orange-farbigem Nadelchen sowie die aus der Benzollösung sich abscheidenden hellgelben Flocken zeigten denselben konstanten Schmelzpunkt von 258 bis 259·5°. Die im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz erlitt beim Trocknen bei 100° eine Gewichtsabnahme, die einem Gehalt von einer Molekel Krystallbenzol entspricht und gab dementsprechend bei der Analyse Werte, die mit der Formel  $C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + C_6H_6$  in Übereinstimmung stehen.

0·2405 g Substanz: 0·0282 g Gewichtsabnahme.

0·7346 g Substanz: 0·0858 g Gewichtsabnahme.

0·2512 g Substanz: 0·4289 g Kohlendioxyd, 0·0509 g Wasser.

0·2488 g Substanz: 0·4237 g Kohlendioxyd, 0·0608 g Wasser.

0·2547 g Substanz: 0·1850 g Bariumsulfat (nach Asbóth).

0·0802 g Substanz: 0·0583 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + C_6H_6$ : Ber.  $C_6H_6$  11·64; C 46·54; H 2·71;  
S 9·57.

Gef.  $C_6H_6$  11·73, 11·68; C 46·57, 46·45;  
H 2·27, 2·78; S 9·98, 9·99.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz wiesen dementsprechend auf die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$  hin.

0·1573 g Substanz: 0·2330 g Kohlendioxyd, 0·0308 g Wasser.

0·1188 g Substanz: 15·3  $cm^3$  Stickstoff (747 mm, 23°).

0·2809 g Substanz: 0·2321 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. C 40·52; H 2·04; N 14·19; S 10·83.

Gef. C 40·40; H 2·19; N 14·60; S 11·35.

Zur weiteren Charakterisierung des Dimerkapto-*m*-xylols wurde die Einwirkung von Chlor und Brom auf den Dimethyläther desselben, sowie das Verhalten dieses Äthers gegen Oxydationsmittel untersucht.

Die Chlorierung des Dimethylmerkaptoxylols erfolgte zunächst in Eisessiglösung. Es zeigte sich hierbei, daß die Menge des entstehenden festen Reaktionsproduktes mit der Menge des angewendeten Eisessigs abnahm und daß auch beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Eisessig Salzsäureentwicklung auftrat und sich neben Krystallen ein Öl abschied. Da also anscheinend das primäre Chlorierungsprodukt durch Eisessig eine weitere Veränderung erfuhr, so wurde in das trockene, fein pulverisierte Dimethylmerkaptom-xylol ohne Anwendung eines Lösungsmittels Chlor eingeleitet. Der Äther verflüssigte sich dabei nach kurzer Zeit unter starker Salzsäureentwicklung, erstarrte aber bei fortgesetztem Einleiten zu einem gelblichen Kuchen, der durch weitere Einwirkung von Chlor nicht mehr verändert wurde. Mit dem Erstarren hörte auch die Salzsäureentwicklung auf. Nach diesem Verfahren entstanden aus 1 g des Diäthers 1·4 g festes Reaktionsprodukt. Dieses war in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Eisessig leicht, in Essigäther schwerer löslich. Aus Essigäther krystallisierte die Verbindung in kleinen, weißen, fächerförmigen Drusen vom konstanten Schmelzpunkt 121 bis 124°. Durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wurde die Identität des in Eisessiglösung und des ohne Lösungsmittel erhaltenen krystallisierten Chlorierungsproduktes festgestellt. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die auf den Ersatz von drei Wasserstoffatomen durch Chlor hinweisen.

0·1334 g Substanz: 0·1942 g Kohlendioxyd, 0·0444 g Wasser.

0·1127 g Substanz: 0·1596 g Chlorsilber (nach Carius).

0·1581 g Substanz: 0·2481 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·1374 g Substanz: 0·2154 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_{10}H_{11}S_2Cl_3$ : Ber. C 39·79; H 3·68; Cl 35·27; S 21·27.

Gef. C 39·70; H 3·72; Cl 35·03; S 21·56, 21·54.

Die nach Angaben von Zincke und Krüger versuchte Spaltung des Chlorierungsproduktes mit Anilin in das Merkaptan und Triphenylguanidin blieb vorläufig erfolglos.

2 g des Dimethylmerkapto-*m*-xylols wurden in der fünfzehnfachen Menge Chloroform gelöst und 6·94 g Brom unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Nach einiger Zeit schied sich das Perbromid des Dimethyl-1,3-di-(methylmerkapto)-2,4-benzols in Form dunkelroter, metallisch glänzender Nadelchen aus (4·65 g), die einen Zersetzungspunkt bei 96 bis 100° zeigten und beim Stehen an der Luft rasch verwitterten. Das Perbromid wurde zweimal aus bromhaltigem Chloroform umkristallisiert, worauf der Zersetzungspunkt bei 99 bis 102° lag. Die Analysenresultate der im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz stimmten mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3Br_2)_2$  berechneten Zahlen überein.

0·1454 g Substanz: 0·2128 g Bromsilber, 0·1336 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3Br_2)_2$ : Ber. Br 61·72; S 12·38.  
Gef. Br 62·28; S 12·62.

Das Perbromid ging bei Gegenwart von Chloroform, mit Natriumbisulfit geschüttelt, vollkommen in die Chloroformlösung; diese wurde im Vakuum abgedunstet und der Rückstand aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung und der Mischschmelzpunkt derselben mit reinem Dimethyl-1,3-di-(methylmerkapto)-2,4-benzol erwiesen die Identität der beiden Produkte.

1 g des Diäthers des Dimerkapto-*m*-xylols wurde durch Auflösen in wenig warmem Eisessig und Hineingießen in 150  $cm^3$  Wasser in sehr fein verteilte Form gebracht. Beim allmählichen Hinzufügen einer einprozentigen Kaliumpermanganatlösung zu dieser Suspension trat zunächst Entfärbung ein, bis nach Zusatz von 300  $cm^3$  dieser Lösung die rote Farbe bestehen blieb. Der ausgeschiedene Braunstein, vermengt mit Büscheln weißer Nadelchen, wurde abgesaugt und mit Chloroform ausgekocht. Nach dem Abdunsten des Lösungs-

mittels hinterblieb das Disulfon des Dimethyl-1,3-di-(methylmerkpto)-2,4-benzols als weiße Krystallmasse, die in Alkohol, Essigäther, Benzol, Eisessig, Äther und Ligroin in der Hitze leicht löslich war. Aus Alkohol krystallisierte die Verbindung in weißen, langen, verfilzten Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkt von 187 bis 188°. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3O_2)_2$  berechneten übereinstimmen.

0·1678 g Substanz: 0·2806 g Kohlendioxyd, 0·0800 g Wasser.

0·1915 g Substanz: 0·3449 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3O_2)_2$ : Ber. C 45·76; H 5·38; S 24·46.

Gef. C 45·61; H 5·33; S 24·74.

### Dimethyl-1, 3-dimerkpto-2, 5-benzol.

In einen geräumigen Rundkolben, in dem sich die nötige Menge Zinn und Salzsäure befand, wurde das ölige Xyloldisulfochlorid hineingegossen und gleich mit dem Erhitzen begonnen. Die anfänglich auftretende Schaumbildung war nach zirka dreiviertelstündigem Kochen verschwunden und beim Einleiten von Wasserdampf ging ein Gemisch von öligem und festem Reaktionsprodukt über. Letzteres erwies sich nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol auf Grund des Schmelz- und Mischschmelzpunktes als identisch mit dem schon oben beschriebenen festen Dimethyl-1,3-dimerkpto-2,4-benzol. Es zeigte sich also, daß das ölige *m*-Xyloldisulfochlorid noch wesentliche Mengen des festen *m*-Xyloldisulfochlorids enthalten hatte. Weitere Anteile des Dimethyl-1,3-dimerkpto-2,4-benzols, sowie das ölige Dimethyl-1,3-dimerkpto-2,5-benzol wurden aus dem wässerigen Destillate durch Ausäthern gewonnen. Die Gesamtmenge des Gemisches der Dimerkpto-*m*-xylole betrug rund 75% der theoretischen Ausbeute. Das flüssige Merkptan konnte von den in demselben noch enthaltenen letzten Anteilen des festen Merkptans weder durch Destillation im Vakuum noch durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollständig getrennt werden. Nach dem Überdestillieren des Gemenges (150 bis 151°,

15 mm) und Umkrystallisieren des teilweise erstarrten Destillates ging das aus den Laugen erhaltene Öl beim neuerlichen Destillieren bei 142 bis 144° (9 mm) über. Dieses Destillat wurde in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Nach dem Auftauen bei Zimmertemperatur blieb ein Teil fest. Von diesem wurde abgesaugt; der ölige Anteil, hierauf neuerlich zum Erstarren gebracht, zerfloß dann bei Zimmertemperatur vollständig. Die Analysen des auf diese Weise von dem festen Merkaptan möglichst gut getrennten Öles ergaben Zahlen, die mit den für die Formel eines Dimethyl-1,3-dimarkpto-2,5-benzols berechneten in Übereinstimmung standen.

0·2468 g Substanz: 0·5089 g Kohlendioxyd, 0·1287 g Wasser.

0·2024 g Substanz: 0·5518 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(CH_3)_2(SH)_2$ : Ber. C 56·40; H 5·92; S 37·68.

Gef. C 56·24; H 5·83; S 37·45.

Alkalische Lösungen des Merkaptans und der berechneten Menge Monochloressigsäure wurden vereinigt und gelinde erwärmt. Beim Ansäuern schied sich das Dimethyl-1,3-di-(carboxymethylmerkpto)-2,5-benzol in weißen krystallinischen Flocken aus. Aus Wasser krystallisierte die Verbindung in weißen sternförmigen Kryställchen und konnte durch oftmaliges Umkrystallisieren aus demselben vom konstanten Schmelzpunkt 158 bis 161° erhalten werden. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_2COOH)_2$  berechneten überstimmen.

0·1453 g Substanz: 0·2661 g Kohlendioxyd, 0·0608 g Wasser.

$C_6H_2(CH_3)_2(SCH_2COOH)_2$ : Ber. C 50·31; H 4·93.

Gef. C 49·95; H 4·68.

Ebenso wie das Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure war auch das im folgenden beschriebene Pikrylderivat erst nach langem Umkrystallisieren rein zu bekommen. Eine Molekel des öligen Dimerkaptans wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von zwei Molekeln Pikrylchlorid versetzt und erwärmt. Beim Erkalten schieden

sich gelbe Flocken des Dimethyl-1,3-di-(pikrylmerkapt)-2,5-benzols aus. Die Verbindung krystallisierte aus Eisessig in kleinen gelben, undeutlich ausgebildeten Krystallen vom konstanten Schmelzpunkt 211 bis 213°. Der Mischschmelzpunkt derselben mit dem Dimethyl-1,3-di-(pikrylmerkapt)-2,4-benzol (Schmelzpunkt 258 bis 259·5°) wurde bei 195 bis 200° beobachtet. Die Analysenresultate der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Verbindung stimmen mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$  berechneten Zahlen überein.

4·423 mg Substanz: 6·63 mg Kohlendioxyd, 0·80 mg Wasser (nach Pregl)

4·243 mg Substanz: 0·539 cm<sup>3</sup> Stickstoff (731 mm, 20°) (nach Pregl).

$C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. C 40·52; H 2·04; N 14·19.

Gef. C 40·88; H 2·02; N 14·23.

Beim Schütteln des flüssigen Merkaptans mit der berechneten Menge Dimethylsulfat schied sich ein beim weiteren Umschwenken zu weißen Klumpen erstarrendes Öl ab. Beim wiederholten Umkrystallisieren derselben aus zirka 50prozentigem Alkohol wurde eine sehr kleine Menge gelblicher, glänzender Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 92 bis 93° erhalten. Durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erwiesen dieselben sich identisch mit dem noch später zu besprechenden, aus *p*-Xyloldimerkaptan erhaltenen Methyläther. Das als Ausgangsmaterial verwendete käufliche *m*-Xylol enthielt demnach anscheinend eine allerdings recht geringe Menge *p*-Xylol. Das Dimethyl-1,3-di-(methylmerkapt)-2,5-benzol fand sich in den alkoholischen Laugen der oben erwähnten Krystalle als gelbes Öl vor und wurde durch Destillation gereinigt. Es zeigte einen konstanten Siedepunkt bei 167 bis 169° (14 mm) und bildete ein fast farbloses Öl. Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3)_2$  berechneten übereinstimmen.

0·1318 g Substanz: 0·2902 g Kohlendioxyd, 0·0861 g Wasser.

$C_6H_2(CH_3)_2(SCH_3)_2$ : Ber. C 60·53; H 7·12.

Gef. C 60·05; H 7·31.

0·83 g des reinsten öligen Dimethyläthers wurden in der zirka sechsfachen Menge Chloroform gelöst und 1·41 g

Brom tropfenweise zugesetzt. Beim Umschütteln schieden sich nach kurzer Zeit dunkelrote kleine Nadelchen aus, die abgesaugt Metallglanz zeigten. Das rohe Produkt, anscheinend ein Perbromid, hatte einen Zersetzungspunkt bei 93 bis 97°, der beim Umkrystallisieren aus bromhaltigem Chloroform auf 102 bis 103° stieg. Es war sehr leicht zersetzlich, verlor sowohl beim Stehen an der Luft als auch beim Trocknen über Schwefelsäure rasch unter Verfärbung seine Krystallform und zerfiel in blaßrote Krusten. Da keine Gewichtskonstanz erzielt werden konnte, so wurde diese Verbindung nicht analysiert. Nach dem Schütteln der Chloroformlösung dieses Produktes mit Natriumbisulfit und Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum blieben fast weiße krystallinische Krusten zurück. Aus Alkohol umkrystallisiert, schied sich ein Monobromsubstitutionsprodukt in weißen schillernden Schüppchen vom konstanten Schmelzpunkt von 122 bis 123° aus. Die Analysenresultate der vakuumtrockenen Substanz stehen in Übereinstimmung mit den für die Formel  $C_6HBr(CH_3)_2(SCH_3)_2$  berechneten Zahlen.

4·582 mg Substanz; 7·33 mg Kohlendioxyd, 1·90 mg Wasser (nach Pregl),  
4·716 mg Substanz; 3·197 mg Bromsilber (nach Pregl).

$C_6HBr(CH_3)_2(SCH_3)_2$ : Ber. C 43·30; H 4·73; Br 28·84.

Gef. C 43·63; H 4·64; Br 28·85.

#### Dimethyl-1, 4-dimerkapto-2, 6(?) -benzol.

*p*-Xylol wurde in Partien zu 10 oder 20 g unter Kühlung in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure (zirka 50% Anhydrid) vorsichtig eingetragen und durch 2 Stunden auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erwärmt. Das fast schwarze, ölige Reaktionsprodukt löste sich beim Eingießen in viel Wasser vollkommen auf. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat und Fällung mit Natriumcarbonatlösung konnte aus dem Filtrate durch Eindampfen auf dem Wasserbade das Natriumsalz der *p*-Xyloldisulfosäure erhalten werden. Durch Verreiben mit der eineinhalbfachen Menge Phosphor-pentachlorid und nachheriges zweistündiges Erhitzen auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° setzte sich das Alkalisalz in das entsprechende *p*-Xyloldisulfochlorid um; es wurde auf

Eis gegossen und dann abgesaugt. Die in dem Rohchlorid enthaltenen phosphorhaltigen Beimengungen konnten durch oftmaliges Anrühren mit kaltem Wasser entfernt werden. Die Ausbeute an phosphorfreiem Chlorid betrug zirka 58% der theoretisch berechneten. Dasselbe stellte eine blaßviolette Masse dar, die sich zu Klümpchen ballte und in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwerer löslich war. Aus Petroläther oder Ligroin krystallisierte das *p*-Xyloldisulfochlorid in prismenförmigen, zu Drusen vereinigten Krystallen vom konstanten Schmelzpunkt 65 bis 71°.¹

10 g des phosphorfreien *p*-Xyloldisulfochlorids wurden in einen geräumigen Rundkolben, in dem sich 150 g Zinn und 400 cm³ konzentrierter Salzsäure befanden, unter kräftigem Umschütteln in kleinen Mengen eingetragen und gleich erwärmt. Das ziemlich stark auftretende bräunliche Harz konnte durch fortgesetzten Zusatz von Zinn und Salzsäure zum Verschwinden gebracht werden. Beim Einleiten von Wasserdampf ging hierauf das Merkaptan über. Das Destillat wurde ausgeäthert und das als Ätherrückstand verbleibende Gemenge von flüssigem und krystallisiertem Merkaptan durch Absaugen getrennt. Letzteres schied sich aus Alkohol in weißen, schimmernenden Blättchen aus und erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem festen Dimerkaptan des *m*-Xylols. Ebenso wie das verarbeitete käufliche *m*-Xylol *p*-Xylol enthielt, war folglich auch in dem käuflichen *p*-Xylol *m*-Xylol enthalten. Aus 10 g *p*-Xyloldisulfochlorid bekam man durchschnittlich 3.9 g des Gemisches des öligen und festen Merkaptans und hiervon entfielen auf das feste Merkaptan zirka 0.4 g. Das Dimethyl-1,4-dimerkapt-2,6(?)-benzol stellte eine Flüssigkeit dar, die den konstanten Siedepunkt bei 145.5° (11.5 mm) hatte. Die Analysenresultate standen mit den für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(SH)_2$  berechneten Zahlen in Übereinstimmung.

0.2479 g Substanz: 0.5108 g Kohlendioxyd, 0.1299 g Wasser.

0.2184 g Substanz: 0.5977 g Bariumsulfat.

¹ Pfannenstill, l. c., 74 bis 75°; Holmes, l. c., 72 bis 74°

$C_6H_2(CH_2)_2(SH)_2$ : Ber. C 56·40; H 5·92; S 37·68.

Gef. C 56·20; H 5·86; S 37·60.

Beim Schütteln des *p*-Xyloldimerkaptans in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat schied sich das Dimethyl-1,4-di-(methylmerkpto)-2,6(?) -benzol in gelblichen Flocken ab. Aus zirka 50prozentigem Alkohol krystallisierte die Verbindung in langen farblosen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 92 bis 94°. Der Mischschmelzpunkt dieses Äthers mit dem Dimethyläther des festen *m*-Xyloldimerkaptans (Schmelzpunkt 83 bis 84·5°) lag bei 62 bis 65·5°. Die vakuumtrockene Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die mit den theoretisch berechneten übereinstimmen.

0·1850 *g* Substanz: 0·4079 *g* Kohlendioxyd, 0·1160 *g* Wasser.

$C_6H_2(CH_2)_2(SCH_3)_2$ : Ber. C 60·53; H 7·12.

Gef. C 60·13; H 7·02.

*p*-Xyloldimerkaptan wurde mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Beim Eingießen in Wasser erstarrte das Dimethyl-1,4-di-(acetylmerkpto)-2,6(?) -benzol bald zu einer krystallinischen Masse. Es war in Alkohol und Essigäther leicht löslich und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in derben weißen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 79·5 bis 82·5°. Das Ergebnis der Analyse der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz stand mit den theoretisch berechneten Zahlen in Übereinstimmung.

0·2029 *g* Substanz: 0·4180 *g* Kohlendioxyd, 0·1007 *g* Wasser.

$C_6H_2(CH_2)_2(SCOCH_3)_2$ : Ber. C 56·64; H 5·55.

Gef. C 56·19; H 5·55.

Beim Erwärmen der vereinigten alkalischen Lösungen von Dimerkpto-*p*-xylol und von Monochloressigsäure und nachherigem Ansäuern schied sich das Dimethyl-1,4-di-(carboxymethylmerkpto)-2,6(?) -benzol in Form weißer Flocken ab. Aus Wasser krystallisierte die Verbindung in weißen Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkt 170·5 bis 174·5°. Die Analysenresultate der im Vakuum über Schwefel-

säure getrockneten Substanz stimmen mit den theoretisch berechneten Zahlen überein.

0·1317 g Substanz: 0·2424 g Kohlendioxyd, 0·0596 g Wasser.

$C_6H_2(CH_3)_2(SCH_2COOH)_2$ : Ber. C 50·31; H 4·93.

Gef. C 50·20; H 5·06.

Eine Molekel des Merkaptans wurde in der Wärme in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von zwei Molekeln Pikrylchlorid kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten kam das Dimethyl-1,4-di-(pikrylmerkaptol)-2,6(?)-benzol in hellgelben Flocken zur Abscheidung. Es ist in Alkohol schwer, in Eisessig und Essigäther leichter löslich. Aus Essigäther krystallisierte das Pikrylderivat in hellgelben Krusten vom konstanten Schmelzpunkt 251 bis 255°. Der Mischschmelzpunkt desselben mit dem Pikrylderivat des festen *m*-Xyloldimerkaptans (Schmelzpunkt 258 bis 259°) lag bei 217 bis 221°, der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrylderivat des öligen *m*-Xyloldimerkaptans (Schmelzpunkt 211 bis 213°) bei 195 bis 199°. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse mit den theoretisch berechneten übereinstimmende Werte.

0·2169 g Substanz: 26·7 cm<sup>3</sup> Stickstoff (746 mm, 16°).

0·1546 g Substanz: 0·1242 g Bariumsulfat.

$C_6H_2(CH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. N 14·19; S 10·83.

Gef. N 14·27; S 11·04.

### Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethoxy-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6.<sup>1</sup>

5 g Dimethoxybenzoldisulfochlorid wurden mit 15 g Thionylchlorid durch 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 170° erhitzt. Der Inhalt des Rohres auf Eis gegossen, lieferte ein alsbald erstarrendes Öl. Der beim Ausschütteln der ganzen Reaktionsmasse erhaltene ätherische Auszug gab an Alkali nichts Wesentliches ab und hinterließ beim Abdestillieren eine krystallinische Masse (3·2 g), die leicht löslich war in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig. Dieselbe wurde zunächst

<sup>1</sup> Nach Versuchen von A. Wienerberger.

aus Ligroin und dann aus Eisessig unter starker Kühlung umkrystallisiert, wobei lange, feine, zu Drusen vereinigte Krystallnadeln vom konstanten Schmelzpunkt 95 bis 98° erhalten werden konnten. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab Werte, welche auf eine Verbindung von der Formel  $(C_4H_3OCl_2)_n$  hinwiesen. Die bei der Molekulargewichtsbestimmung erhaltenen Zahlen stehen in ziemlicher Übereinstimmung mit den für das Molekel  $(C_4H_3OCl_2)_2$  berechneten.

- 5·379 mg Substanz gaben bei der nach Pregl durchgeführten Methoxybestimmung kein Silberjodid.  
 4·430 mg Substanz: 5·71 mg Kohlendioxyd, 0·95 mg Wasser (nach Pregl).  
 5·869 mg Substanz: 12·11 mg Silberchlorid (nach Pregl).  
 14·30 mg Substanz in 1·175 g Äthylalkohol: Depression 0·054° (Konst. 1·17, nach Pregl).  
 25·81 mg Substanz in 1·175 g Äthylalkohol: Depression 0·082° (Konst. 1·17, nach Pregl).  
 $(C_4H_3OCl_2)_2$  Ber. C 34·80; H 2·19; Cl 51·41. Molekulargewicht 276.  
 Gef. C 35·15; H 2·40; Cl 51·04. Molekulargewicht 264, 313.

---

Diese Arbeit wurde mit Hilfe einer Subvention aus dem Scholz-Legate der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien ausgeführt und sei es gestattet, für deren Bewilligung auch an dieser Stelle bestens zu danken.

---