

Über Metaoxytolylsulfone

Von

Josef Zehenter

Aus dem chemischen Laboratorium der Staats-Oberrealschule in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Oktober 1919)

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt, daß sich aus *o*- und *p*-Kresol beim Erhitzen mit Vitriolöl unter bestimmten Bedingungen *o*-, beziehungsweise *p*-Oxytolylsulfon bildet.¹ *m*-Kresol, in ähnlicher Weise behandelt, gibt, wie in den folgenden Zeilen ausgeführt werden soll, zwei isomere *m*-Oxytolylsulfone.

Zur Feststellung der günstigsten Ausbeute an denselben wurde eine größere Zahl von Versuchen angestellt, bei denen Schwefelsäure oder Vitriolöl im offenen Gefäß, dann bei Luftabschluß, ferner im zugeschmolzenen Rohre bei verschiedener Temperatur und Zeitdauer auf *m*-Kresol zur Wirkung kamen.

Bei Anwendung von Schwefelsäure (93⁰/₀ H₂SO₄), Schwefelsäuremonohydrat und Vitriolöl (ungefähr 30⁰/₀ SO₃) wurde festgestellt, daß mit den beiden ersteren nur eine sehr geringe Menge von Sulfonen sich bildet, mehr ergibt die Verwendung von Vitriolöl. Was die Menge an letzterem betrifft, wirkt 1 Gewichtsteil Vitriolöl auf 2 Gewichtsteile Kresol am besten, eine Erhöhung der Säuremenge erniedrigt die Ausbeute.

¹ Sitzungsber. d. Wiener Akademie Bd. CXXI, Abt. IIb, Jänner 1912 und Monatshefte für Chemie XXXIII. Bd. (1912), 333; Sitzungsber. d. Wiener Akademie Bd. CXXV, Abt. IIb, 6. Heft, 1916 und Monatshefte für Chemie XXXVII. Bd. (1916), 587.

Erhitzen des Gemisches von Kresol und Vitriolöl bei Luftabschluß ohne und mit erhöhtem Druck führt keine Erhöhung der Ausbeute herbei.

Von Einfluß auf dieselbe sind hingegen Temperatur und Zeitdauer des Erhitzens, wie aus nachfolgender Tabelle, einer größeren Zahl von Versuchen entnommen, hervorgeht. Bei jedem Versuche wurden 2 g *m*-Kresol und 1 g Vitriolöl mit ungefähr 30% SO₃ angewendet.

Versuchszahl	Dauer des Erhitzens in Stunden	Temperatur	0/10 Sulfon, bezogen auf das angewendete <i>m</i> -Kresol
9	3	100—110°	3·5
10	6	>	5·5
11	9	>	11·5
12	12	>	13·5
13	2	130—140°	11·5
14	5	>	20·0
15	8	>	23·0
16	11	>	23·5

Erhitzen auf 160 bis 170° erhöht die Ausbeute, die Reinigung der schmierigen Rohsulfone ist aber mit großen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden, so daß von der Anwendung höherer Temperaturen als 140° abgesehen wurde.

Auf Grund der Vorversuche kam dann folgendes Verfahren zur Darstellung der *m*-Oxytolylsulfone zur Anwendung:

2 Gewichtsteile *m*-Kresol wurden mit 1 Gewichtsteil Vitriolöl von früher angegebener Stärke innig gemischt und im Ölbad im offenen Kolben unter öfterem Umschütteln durch 10 bis 12 Stunden auf 140° erhitzt. Die braunrot gefärbte, sirupartige Masse wurde mit Wasser verdünnt und zur Trennung der, gleichzeitig gebildeten Sulfonsäuren vom unzersetzten Kresol und den entstandenen Sulfonen mit Äther ausgeschüttelt.

Zur Trennung des Kresols von den gebildeten Sulfonen wurde die ätherische Lösung solange mit einer zehnpromzentigen Sodalösung behandelt, als dieselbe noch etwas aufnahm, was sich beim Ansäuern mit Salzsäure zeigte, wobei sich die in Wasser und Säure fast unlöslichen Sulfone in Form von weißen Flocken abschieden, welche abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen und getrocknet wurden.

Zur Reinigung und Trennung der erhaltenen Sulfone benützt man das Verhalten zu Methylalkohol, in welchem sich das eine der beiden Sulfone, im folgenden als α -*m*-Oxytolylsulfon bezeichnet, bereits in der Kälte leicht löst, während das andere, β -*m*-Oxytolylsulfon genannt, sich erst im siedenden Alkohol auflöst.

Das α -Sulfon wurde dann aus seiner Lösung in Methylalkohol durch Wasser ausgefällt und Lösung und Fällung zur weiteren Reinigung wiederholt; das β -Sulfon durch Auskrystallisieren aus der alkoholischen Lösung gewonnen.

Auf die Ausbeute an den beiden Sulfonen hat wieder Temperatur und Zeitdauer des Erhitzens wesentlichen Einfluß, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

Versuchszahl	Dauer des Erhitzens in Stunden	Temperatur	Ausbeute in Prozenten des angewendeten <i>m</i> -Kresols	
			an α - <i>m</i> -Oxytolylsulfon	an β - <i>m</i> -Oxytolylsulfon
1	4	130—140°	10·5	—
2	8	>	14·2	0·8
3	13	>	17·4	2·6
4	18	>	20·8	1·7
5	4	150—160°	13·3	1·5
6	8	>	14·1	2·2
7	13	>	16·1	5·3
8	17	>	14·0	5·9

Von der Verwendung einer höheren Temperatur als 140° wurde aber trotz der höheren Ausbeute aus schon früher angedeuteten Gründen abgesehen.

α -*m*-Oxytolylsulfon.

Dasselbe stellt im gereinigten Zustande eine seidenartig glänzende, weiße Masse dar, welche unter dem Mikroskop teils plattenförmige, teils prismenförmige Krystalle zeigt. Fällt man das Sulfon aus seiner Lösung in Methylalkohol mit kaltem Wasser im Überschusse aus, so scheidet es sich in schmalen, prismenförmigen Krystallen ab, gibt man dagegen zur Lösung so viel heißes Wasser dazu, bis die eintretende Trübung gerade noch verschwindet, so bilden sich beim Erkalten mehr plattenförmige Krystalle.

Der Schmelzpunkt beider Krystallarten ist derselbe; er liegt bei 115 bis 116° . Eine Sublimatbildung tritt nicht ein. In Wasser ist das Sulfon fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Laugen und Ammoniak lösen es leicht, durch Säuren findet Ausfällung statt.

Die quantitative Analyse entsprach einem Oxytolylsulfon von der Zusammensetzung $2 C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$.

- I. $0\cdot2903$ g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Luftstrome bei 110° $0\cdot0093$ g H_2O .
- II. $0\cdot281$ g getrockneter Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, $0\cdot1335$ g H_2O , $0\cdot621$ g CO_2 und $0\cdot2349$ g $BaSO_4$.
- III. $0\cdot2993$ g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Luftstrome bei 110° $0\cdot0098$ g H_2O .
- IV. $0\cdot2895$ g getrockneter Substanz gaben $0\cdot1396$ g H_2O , $0\cdot642$ g CO_2 und $0\cdot2438$ g $BaSO_4$.

Für $2 C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$ ber. H_2O $3\cdot14$; gef. I $3\cdot2$, III $3\cdot27$.

Für $C_{14}H_{14}SO_4$ ber. C $60\cdot40$, H $5\cdot07$, S $11\cdot52$; gef. II C $60\cdot25$, H $5\cdot30$, S $11\cdot50$; IV C $60\cdot48$, H $5\cdot39$, S $11\cdot57$.

Von Abkömmlingen des α -*m*-Oxytolylsulfons wurden dargestellt:

1. Das *Tetrabrom-m-Oxytolylsulfon*. In Äther gelöstes Sulfon wurde mit soviel Brom versetzt, als der Gleichung $C_{14}H_{14}SO_4 + 6 Br_2 = C_{14}H_8Br_6SO_4 + 6 BrH$ entspricht. Die

Lösung färbte sich braun; der nach dem Verdunsten des Äthers und des gebildeten Bromwasserstoffes bleibende Rückstand wurde mit Wasser bis zum Aufhören der Reaktion auf Bromwasserstoff gewaschen, getrocknet, in Alkohol unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich einheitlich aussehende, nadelförmige, fast farblose Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt von 225° zeigen, in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol kalt schwer, heiß leicht löslich, in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich sind.

Die Analyse ergab Zahlen entsprechend einem Tetra-brom-*m*-oxytolylsulfon von der Formel $C_{14}H_{10}Br_4SO_4$.

0.316 g der vakuumtrockenen Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0.0628 g H_2O , 0.3305 g CO_2 , 0.125 g $BaSO_4$ und 0.402 g AgBr.

Ber. für $C_{14}H_{10}Br_4SO_4$ C 28.28, H 1.69, S 5.40, Br 53.85; gef. C 28.51, H 2.22, S 5.44, Br 54.14.

2. *Das Diazetyl-m-Oxytolylsulfon.* Es bildet sich beim Kochen des Sulfons mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es scheiden sich prismenförmige, oft gekreuzte Krystalle aus, welche beim Erwärmen in Benzol, Toluol und Eisessig löslich sind und einen Schmelzpunkt von 142° zeigen.

Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2SO_4$.

I. 0.2948 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.134 g H_2O und 0.644 g CO_2 .

II. 0.3042 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1354 g H_2O , 0.664 g CO_2 und 0.2017 g $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2SO_4$ ber. C 59.63, H 5.01, S 8.85; gef. C I 59.57, H 59.53; H I 5.08, II 5.00; S II 9.11.

Bei der Verseifung mit Kalilauge wird das Oxytolylsulfon zurückerhalten.

3. *Das Dibenzoyl-m-Oxytolylsulfon.* Bildet sich, wenn man 1 g des Sulfons mit 50 g 20prozentiger Natronlauge und 6 g Benzoylchlorid unter Kühlung schüttelt, wobei nach kurzer Zeit Erstarren zu einem weißen Brei unter Verschwinden

des Geruches nach Benzoylchlorid eintritt. Der Brei wurde nach Versetzen mit Wasser abfiltriert, bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich prismenförmige, strahlig gruppierte Krystalle ergeben, welche in Benzol, Toluol, Xylol und Äther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 153 bis 154° zeigen.

Die Analyse lieferte Zahlen, die zur Formel $C_{14}H_{12}(C_7H_5O)_2SO_4$ führen.

0·2551 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·109 g H_2O , 0·647 g CO_2 und 0·1258 g $BaSO_4$.

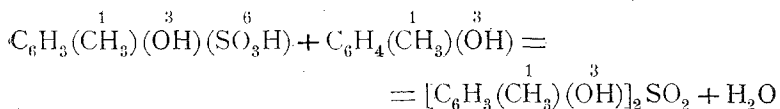
Für $C_{14}H_{12}(C_7H_5O)_2SO_4$ ber. C 69·10, H 4·56, S 6·60; gef. C 69·16, H 4·78, S 6·77.

Betreffs Konstitutionsermittlung des hier beschriebenen Sulfons wurde zunächst das Verhalten desselben gegen Ätzkali und Ätznatron unter verschiedenen Bedingungen untersucht, dabei aber kein brauchbares Resultat erhalten. Es fand wohl teilweise Abspaltung der SO_2 -Gruppe statt, gleichzeitig trat aber Verharzung ein und war es nicht möglich nennenswerte Mengen eines sicher zu kennzeichnenden Körpers zu erhalten. Auch die Abänderung, das Sulfon mit Alkalien bei Gegenwart eines Oxydationsmittels zusammenzuschmelzen, führte wie die Einwirkung von alkoholischer Lauge zu keinem verwertbaren Ergebnis. Dasselbe war der Fall bei unter allerlei Abänderungen durchgeführten Oxydationsversuchen mit CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, MnO_2 , H_2O_2 , das einzige, was festgestellt werden konnte, war, daß sich bei der Oxydation mit CrO_3 bei Gegenwart von Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbade ein deutlicher Geruch nach Chinon bildete, was bei denselben Versuchen mit *o*- und *p*-Oxytolylsulfon nicht wahrzunehmen war; die Isolierung des Chinons gelang aber nicht.

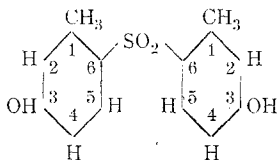
Weiters wurde durch Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1·4) auf das *α-m*-Oxytolylsulfon das 2,4,6-Trinitrokresol erhalten. Dasselbe wurde gekennzeichnet durch sein Aussehen, durch seinen Schmelzpunkt von 105 bis 106°,

und durch seine Naphtalinverbindung mit dem Schmelzpunkte 126 bis 127°.¹

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß sich bei der hier erörterten Bildung der Sulfone aus *m*-Kresol und Vitriolöl, wie später noch kurz erwähnt werden wird, als Nebenprodukt in größerer Menge 3-Kresol-6-Sulfonsäure bildet. Unter der Annahme, daß, Umlagerungen ausgeschlossen, das α -*m*-Oxytolylsulfon durch Einwirkung des im Überschuß vorhandenen *m*-Kresols auf die Sulfonsäure unter gleichzeitigem Wasseraustritt nach der Gleichung



sich bildet, könnte vielleicht auch dieser Umstand zur Aufstellung einer Konstitutionsformel herangezogen werden, so daß also drei Punkte zu berücksichtigen wären: 1. die Bildung von Chinon, auf die Parastellung der OH- und SO₂-Gruppe hindeutend, 2. die Entstehung des Sulfons aus der 3-Kresol-6-Sulfonsäure und 3. die von 2, 4, 6-Trinitrokresol. Die entsprechende Formel wäre dann:



Unter Zugrundelegung der von Richter (Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., p. 2781) gewählten Bezeichnung würde dem α -*m*-Oxytolylsulfon die Ausdrucksweise Di-[3-Oxy-1-Methylphenyl]-Sulfon zukommen.

β -*m*-Oxytolylsulfon.

Wie früher angedeutet wurde, bildet sich bei der Einwirkung von *m*-Kresol und Vitriolöl neben dem oben

¹ Beilstein, Organ. Chemie 3. Aufl., 2. Bd., 746 und Nölting und Salis, B. B. XV (1882), 1862.

beschriebenen Sulfon in geringer Menge noch ein zweites, das durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Methylalkohol ausgezeichnet ist. In der Hitze ist es aber leicht löslich und krystallisiert aus der Lösung beim Erkalten in farblosen, glänzenden, prismenförmigen Krystallen aus, welche beim Liegen an der Luft bald verwittern und, ohne ihre Krystallform einzubüßen, ein porzellanartiges Aussehen annehmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 196 bis 197°; im Luftstrom sublimieren sie ohne Zersetzung zwischen 180 und 200°. In Wasser und Schwefelkohlenstoff sind sie in der Kälte und Wärme schwer löslich, in Alkohol und Benzol lösen sie sich beim Erwärmen auf.

Die Analyse ergab Zahlen, welche einem Oxytolylsulfon entsprechen, das mit 1 Mol. Krystallmethylalkohol in gut ausgebildeten Krystallen auftritt und denen daher die Formel $C_{14}H_{14}SO_4 + CH_3.OH$ zukommt.

Die Krystallalkoholbestimmung wurde in der Weise durchgeführt, daß mindestens 1 g der unverwitterten Krystalle im Sauerstoffstrome bei 100° getrocknet und die entweichenden Methylalkoholdämpfe und deren Oxydationsprodukte über Kupferoxydasbest verbrannt wurden. Aus der Gewichtsabnahme der unverwitterten, lufttrockenen Substanz ergab sich dann die Menge des Methylalkohols, aus der Gewichtszunahme des Chlorcalcium- und Natronkalkrohres konnten die für Methylalkohol stimmenden Zahlen berechnet werden.

Die vom Methylalkohol befreite Substanz wurde dann in gewöhnlicher Weise der Elementaranalyse unterworfen.

I. 1·118 g des lufttrockenen Körpers gaben bei 100° 0·111 g ab, welche beim Verbrennen 0·123 g H₂O und 0·1525 g CO₂ lieferten.

II. 1·196 g des lufttrockenen Körpers gaben bei 100° 0·1238 g ab, welche verbrannt 0·1355 g H₂O und 0·169 g CO₂ lieferten.

Berechnet für $C_{11}H_{14}SO_4 + CH_3OH$ an CH₃OH 10·33; gef. I 9·93, II 10·35.

Berechnet für CH₃OH C 37·47, H 12·58; gef. I C 37·48, H 12·34; II C 37·42, H 12·28.

III. 0·2786 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Dennstedt verbrannt 0·132 g H₂O, 0·6166 g CO₂ und 0·2395 g BaSO₄.

IV. 0·2644 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1244 g H₂O, 0·5885 g CO₂ und 0·2195 g BaSO₄.

Berechnet für $C_{14}H_{14}SO_4$ C 60·40, H 5·07, S 11·52; gef. III C 60·34, H 5·31, S 11·59; IV C 60·70, H 5·26, S 11·42.

Von Abkömmlingen des β -*m*-Oxytolylsulfons wurden das Azetyl- und Benzoylderivat dargestellt.

Ersteres wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid im Überschusse erhalten. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, deren Mutterlauge mit Wasser versetzt ölige Tropfen gibt, die nach einiger Zeit ebenfalls zu Krystallen erstarren. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man prismenförmige, untereinander verwachsene Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 197° , welche in Benzol, Eisessig, Äther und Azeton, besonders beim Erwärmen, löslich sind.

Für die Analyse wurden die Krystalle aus Eisessig umkrystallisiert und ergaben bei derselben die Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2SO_4$.

0·3005 *g* lufttrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1385 *g* H_2O , 0·6555 *g* CO_2 und 0·1957 *g* $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2SO_4$ verlangt C 59·63, H 5·01, S 8·85; gef. C 59·50, H 5·16, S 8·95.

Letzteres, dargestellt durch Schüttein des vom Krystallalkohol befreiten Sulfons mit Natronlauge und Benzoylchlorid, bis der Geruch nach letzterem nicht mehr bemerkbar ist, Abfiltrieren, Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und Umkrystallisieren aus Toluol.

Der Körper stellt, mit dem Mikroskope betrachtet, prismenförmige Krystalle dar, welche einen Schmelzpunkt von 224 bis 225° zeigen.

Die Analyse führte zu Zahlen, welche der Formel eines Dibenzoyloxytolylsulfons entsprechen: $C_{14}H_{12}(C_7H_5O)_2SO_4$.

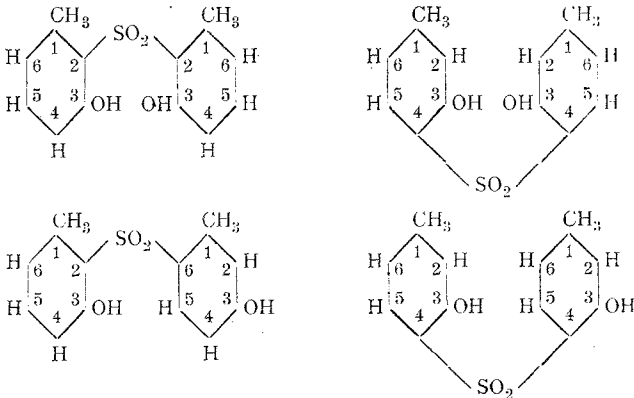
0·2976 *g* lufttrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·133 *g* H_2O , 0·755 *g* CO_2 und 0·1455 *g* $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}(C_7H_5O)_2SO_4$ C 69·10, H 4·56, S 6·60; gef. C 69·19, H 4·97, S 6·72.

Bemerkt werde, daß betreffs der Bildung des in Methylalkohol schwer löslichen β -*m*-Oxytolylsulfons auch daran gedacht wurde, daß dasselbe sich aus den im angewandten *m*-Kresol möglicherweise in geringen Mengen vorhandenen *p*-Kresol gebildet hätte und *p*-Oxytolylsulfon wäre. Ein genauer Vergleich zeigte, daß dies nicht der Fall ist.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gab das *p*-Oxytolylsulfon farblose, prismenförmige Krystalle, welche, im Gegensatz zum β -*m*-Oxytolylsulfon selbst nach tagelangem Liegen keine Verwitterung zeigen und einen Schmelzpunkt von 208 bis 209° haben, während das hier besprochene Sulfon außerordentlich leicht und rasch verwittert und einen konstanten Schmelzpunkt von 196 bis 197° zeigt. Auch das Acetyl- und Benzoylderivat der hier in Betracht kommenden Oxysulfone zeigen anderes Aussehen und verschiedenen Schmelzpunkt.

Versuche, die nähere Konstitution des β -*m*-Oxytolylsulfons aufzuklären, konnten wegen Materialmangels nur in sehr geringer Zahl durchgeführt werden. So wurde festgestellt, daß CrO_3 bei Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei Wasserbadtemperatur wenig einzuwirken scheint, während das α -*m*-Oxytolylsulfon heftig unter Bildung des Chinongeruches reagiert; Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 liefert bei Wasserbadtemperatur 2, 4, 6-Trinitrokresol, welches in ähnlicher Weise wie beim α -*m*-Oxytolylsulfon durch sein Aussehen, seinen Schmelzpunkt und die Naphtalinverbindung gekennzeichnet wurde. Unter Berücksichtigung dieser Umstände würden sich für das hier in Frage stehende Oxytolylsulfon folgende Konstitutionsformeln ergeben:



Welche von diesen Formeln die richtige ist, kann sich ergeben, wenn auch die zweite Kresolmonosulfonsäure, welche

sich neben der 3-Kresol-6-Sulfonsäure bei der Einwirkung von *m*-Kresol und Vitriolöl zu bilden scheint, in ihrer Konstitution bekannt ist.

Die von der Behandlung mit Äther, der die gebildeten Oxytolylsulfone und das unzersetzte Kresol löst, zurückbleibende wässrige Lösung (vgl. p. 378) enthält die entstandenen Sulfonsäuren, welche durch Absättigen mit Baryumkarbonat in die Barytsalze übergeführt wurden. Beim Einengen der wässrigen Lösung derselben scheidet sich zunächst ein Barytsalz aus, das nach dem Umkrystallisieren durch sein Aussehen, sein Verhalten zu Barytwasser, seine Eisenreaktion, (violette Färbung) und durch die Analyse als das Barytsalz der 3-Kresol-6-Sulfonsäure, welche sich durch Erwärmen von *m*-Kresol mit der äquivalenten Menge konzentrierter Schwefelsäure bildet, erkannt wurde.¹

0·2949 g lufttrockenen Salzes verlieren beim Erhitzen auf 120° 0·0099 g H₂O, nach Betupfen mit H₂SO₄ und Glühen bleiben 0·1309 g BaSO₄.

(C₇H₇SO₃)₂Ba+H₂O ber. f. H₂O 3·4, gef. 3·36; (C₇H₇SO₄)₂Ba ber. f. Ba 26·86, gef. 27·02.

0·156 g des durch Barytwasser aus der Lösung obigen Salzes gefällten, in feinen Nadeln krystallisierenden basischen Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° 0·0156 g H₂O und lieferten 0·1004 g BaSO₄.

C₇H₆SO₄Ba+2 H₂O ber. f. 2 H₂O 10·02, gef. 10·00, C₇H₆SO₄Ba ber. f. Ba 42·48, gef. 42·08.

Aus den Mutterlaugen des Barytsalzes der 3-Kresol-6-Sulfonsäure scheidet sich beim Einengen ein Salz aus, welches nach erfolgtem Umkrystallisieren mit Barytwasser keine Fällung, mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt, die aber im Gegensatz zu der mit der wässrigen Lösung des Barytsalzes der 3-Kresol-6-Sulfonsäure entstehenden durch Alkohol sofort verschwindet und sich auch im Aussehen und in der Löslichkeit von jenem unterscheidet, es bildet warzenförmige Krystallaggregate, die sich beim Erhitzen auf mehr

¹ Engelhardt und Latschinoff, Z. f. Ch. 1869, 622; Claus und Krauß, B. B. 20 (1887), 3089; Krauß, Diss. Univ. Freiburg i. B. 1887.

als 100° zersetzen, während sie im Vakuum über Schwefelsäure unverändert bleiben.

Auf Grund der Barytbestimmung kommt dem Salz die Formel $(C_7H_7SO_4)_2Ba + H_2O$ zu.

0.2201 g lufttrockenes Salz gaben nach Betupfen mit Schwefelsäure und Glühen 0.0975 g $BaSO_4$.

$(C_7H_7SO_4)_2Ba + H_2O$ verl. f. Ba 25.94, gef. 26.08.

Aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes erhält man durch Zugabe von Kaliumkarbonat, solange noch ein Niederschlag entsteht, Entfernen des kohlensauren Baryts und Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade nach dem Erkalten farblose, prismenförmige Krystalle, welche eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen können und einem Kaliumsalze von der Formel $C_7H_7SO_4K + 2\frac{1}{2}H_2O$ entsprechen.

0.2625 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 150° 0.0435 g H_2O und lieferten nach Betupfen mit Schwefelsäure und Glühen 0.0845 g K_2SO_4 .

$C_7H_7SO_4K + 2\frac{1}{2}H_2O$ verl. f. $2\frac{1}{2}H_2O$ 16.60, gef. 16.57; $C_7H_7SO_4K$ verl. f. K 17.30, gef. 17.31.

Von dem in weißen, fettglänzenden Nadeln krystallisierenden Kaliumsalze der 3-Kresol-6-Sulfonsäure unterscheidet sich das hier beschriebene durch sein Aussehen und durch das Verhalten der durch Eisenchlorid entstehenden violetten Färbung zu Alkohol, welche durch denselben verschwindet.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß sich bei der Gewinnung der *m*-Oxytolylsulfone nebenher in größerer Menge 3-Kresol-6-Sulfonsäure und in geringem Maße eine zweite bisher nicht beschriebene 3-Kresolsulfonsäure bildet, bei der die Stellung der Sulfongruppe noch festzustellen ist.

Unter der Annahme, daß sich das β -*m*-Oxytolylsulfon in ähnlicher Weise aus dieser fraglichen Sulfonsäure bildet wie das α -*m*-Oxytolylsulfon aus der 3-Kresol-6-Sulfonsäure (vgl. p. 383) und unter der Voraussetzung, daß bei der Bildung des 2, 4, 6-Trinitrokresols aus dem β -*m*-Oxytolylsulfon die SO_2 -Gruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, bleiben nur die Kohlenstoffatome 2 und 4 übrig, so daß die Säure entweder als 3-Kresol-2-Sulfonsäure oder als 3-Kresol-4-Sulfonsäure anzusehen wäre.

Faßt man die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen, so ergibt sich eine verhältnismäßig einfache Gewinnungsweise zweier bis jetzt noch nicht dargestellter *m*-Oxytolylsulfone. Tassinari¹ hat nur das *o*- und *p*-Oxytolylsulfon, von ihm als *o*- und *p*-Dimethyloxysulfobenzid bezeichnet, auf einem viel umständlicheren Wege als dem hier angegebenen hergestellt, sie werden im Beilstein'schen Handbuche der organischen Chemie² zu den Methylphendiolderivaten unbekannter Konstitution gerechnet, dürften aber, ähnlich wie das Oxypheylsulfon (Oxysulfobenzid) bei den Phenolsulfonsäuren, besser bei den Kresolsulfonsäuren anzuführen sein.

Als Nebenprodukte bei der Herstellung der *m*-Oxytolylsulfone bilden sich die bereits bekannte 3-Kresol-6-Sulfonsäure und eine zweite Kresolmonosulfonsäure, deren Konstitution und Eigenschaften noch nicht bestimmt werden konnten.

Zur näheren Kennzeichnung der Oxysulfone wurden einige Abkömmlinge dargestellt und das Verhalten zu Alkalien, zu Oxydationsmitteln einschließlich der Salpetersäure untersucht.

Leider ist es wegen Materialmangels und anderer Umstände halber gegenwärtig und in der nächsten Zeit nicht möglich, die Frage betreffs der hier angedeuteten Kresolmonosulfonsäure sowie anderer Punkte vorliegender Abhandlung endgültig zu erledigen, ein gewisser Abschluß dürfte aber in dieser und den früheren Arbeiten dennoch erreicht worden sein, indem gezeigt wurde, daß sich aus den Kresolen in ähnlicher Weise wie aus dem Phenol leicht und einfach Oxysulfone darstellen lassen, was wahrscheinlich auch bei den anderen höhere Homologen des Phenols der Fall sein wird.

¹ Atti D. R. Accad. D. Lincei 1888, Rendiconti, Vol. IV, 2. Sem., p. 48.

² 3. Aufl., Bd. II, p. 967.