

Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride

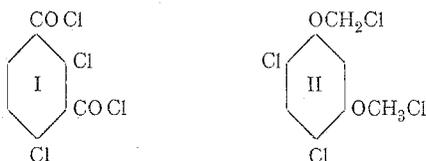
Von

J. Pollak und Zosia Rudich

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

Schon vor einiger Zeit (1914) hat Schädler¹ Thionylchlorid auf *m*-Xyloldisulfochlorid einwirken lassen, um nach dem Verfahren von H. Meyer² die Sulfochloridgruppen gegen Chlor auszutauschen. Hierbei erhielt er unerwarteterweise eine Verbindung, die auf Grund ihrer Analyse als Dichlorisophtalsäurechlorid (I) aufzufassen war. Auch die von Wienerberger³ studierte Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethoxy-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6 verlief insofern überraschend, als neben dem Austausch der beiden Sulfochloridgruppen gegen Chlor anscheinend auch eine Chlorierung der beiden Methoxylgruppen erfolgte. Die Analyse der erhaltenen Verbindung gab nämlich Zahlen, die auf ein in jeder Methoxylgruppe je einmal chloriertes Dimethoxy-1,3-dichlor-4,6-benzol (II) hinwiesen.



Beide Resultate waren bis zu einem gewissen Grade auffällig. Dasjenige von Wienerberger fand jedoch einigermaßen eine Stütze in den zirka ein Jahr nach Durchführung der vorerwähnten

¹ Pollak und Schädler, Monatsh. f. Chem., 39, 131 (1918).

² Meyer und Schlegl, Monatsh. f. Chem., 34, 565 (1913).

³ Monatsh. f. Chem., 39, 147 (1918).

Versuche veröffentlichten Beobachtungen von Hans Meyer.¹ Derselbe erhielt nämlich bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Toluol Benzalchlorid und Benzotrchlorid, auf *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid hingegen primäre Einwirkungsprodukte, die beim Verkochen mit Wasser *o*- und *p*-Chlorbenzoesäure in fast quantitativer Ausbeute lieferten. Hierdurch erscheint es zwar weniger auffällig, daß Wienerberger auch Methoxylgruppen durch Thionylchlorid chlorieren konnte, die Beobachtung von Schadler bleibt aber immer noch ohne Analogie. Für die eingangs erwähnte Auffassung des Schadler'schen Produktes als Säurechlorid sprach jedoch eine Wahrnehmung, die anlässlich der Wiederaufnahme der Versuche gemacht wurde. Die von Schadler im Jahre 1913/14 dargestellte Substanz, im Herbst 1917 wieder hervorgeholt, erwies sich nämlich als vollständig verändert. Der Schmelzpunkt, der früher 76 bis 77° gewesen war, lag jetzt über 200° und eine Chlorbestimmung ergab eine von der früheren abweichende Zahl, welche fast vollständig auf die für eine Dichlorphtalsäure berechnete stimmte. Dies konnte nur so gedeutet werden, daß das Schadler'sche Produkt tatsächlich ein Säurechlorid war, welches beim Liegen im Laufe der Jahre durch Luftfeuchtigkeit verseift die entsprechende Säure geliefert hatte.

Es sollte nun zunächst an einfachen Verbindungen festgestellt werden, ob die Reaktion, wie sie Schadler beobachtet hatte, auch bei anderen Körpern ihre Bestätigung findet.

Als erstes Untersuchungsobjekt dienten *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid. Meyer hatte, wie erwähnt, aus denselben durch Erhitzen mit Thionylchlorid und nachheriges Verkochen mit Wasser die entsprechenden Chlorbenzoesäuren erhalten, ohne jedoch die primär entstandenen Einwirkungsprodukte zu isolieren. Im D. R. P. 282133 der Höchster Farbwerke² wird bezüglich der Natur dieser Zwischenprodukte die Vermutung geäußert, daß je nach der Temperatur in der Seitenkette ein-, zwei- bis dreimal chlorierte Verbindungen entstehen. Auf die Möglichkeit der Bildung eines Säurechlorids wird jedoch nicht hingewiesen. Es wurde nun versucht, die primären Einwirkungsprodukte der Thionylchloridreaktion abzuscheiden. Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche war folgendes. Aus dem *p*-Toluolsulfochlorid entstand bei 140°, aus dem *o*-Derivat hingegen erst bei 200° ein rotes Öl, welches bei beiden isomeren Verbindungen nahezu die gleichen Analysenzahlen gab, die ebenso wie das Fehlen eines konstanten Siedepunktes der beiden Öle auf ein Gemisch hinwiesen. Auch durch fraktionierte Destillation konnte aus denselben kein einheitlicher Körper isoliert werden. Wurde bei der Einwirkung des Thionylchlorids auf *p*-Toluolsulfochlorid die Temperatur auf 200° gesteigert, so erhielt man *p*-Chlorbenzalchlorid; wurde die Temperatur auf 240° erhöht, so entstand dagegen *p*-Chlorbenzoylchlorid in fast quantitativer Ausbeute. Das

¹ H. Meyer, Monatsh. f. Chem., 36, 729 (1915).

² Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, XII, 171.

o-Toluolsulfochlorid lieterte bei 240 bis 250° *o*-Chlorbenzoylchlorid, während *o*-Chlorbenzalchlorid bisher trotz Abänderung der Erhitzungstemperatur nicht erhalten werden konnte.

Aus beiden Toluolsulfochloriden war also in Übereinstimmung mit den seinerzeit von Schadler gemachten Beobachtungen unter bestimmten Bedingungen das entsprechende Chlorbenzoylchlorid entstanden. Es wäre allerdings noch möglich, daß die Bildung der Chlorbenzoylchloride auf Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf primär entstandenes Chlorbenzotrichlorid zurückzuführen ist. Schon Anschütz¹ konnte bei der Behandlung von Benzotrichlorid mit entwässerter Oxalsäure, die hierbei unter Wasserabspaltung zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfällt, Benzoylchlorid erhalten. Die Bad. A. u. S. F.² hat dann neuerdings ein Verfahren zur Darstellung von Chloriden aromatischer Carbonsäuren zum Patent angemeldet, bei welchem die Trichloride mit Wasser in der Wärme zweckmäßig bei Gegenwart von Katalysatoren derart behandelt werden, daß auf 1 Mol des Trichlorids 1 Mol Wasser einwirkt. Gegen die oben erwähnte Erklärung spricht aber der Umstand, daß bei der Aufarbeitung der Thionylchlorideinwirkungsprodukte stets die Luftfeuchtigkeit möglichst ferngehalten worden war und doch nur durch Variation der Temperatur einmal *p*-Chlorbenzoylchlorid, das andere Mal *p*-Chlorbenzalchlorid entstand. Man könnte allerdings noch einwenden, daß das *p*-Chlorbenzotrichlorid mit der Luftfeuchtigkeit rascher reagiert als das *p*-Chlorbenzalchlorid und daß man dann jedesmal, wenn primär Chlorbenzotrichlorid entstanden ist, Chlorbenzoylchlorid erhält. Diese Annahme könnte eine Stütze darin finden, daß das Chlorbenzoylchlorid bei höherer Temperatur als das Chlorbenzalchlorid entsteht. Dagegen sprechen aber die mit Toluol selbst ausgeführten Versuche. Beim Erhitzen von Toluol mit Thionylchlorid im Rohr unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie beim *p*-Toluolsulfochlorid wurde nämlich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von H. Meyer Benzotrichlorid erhalten, aber kein Benzoylchlorid, das durch Luftfeuchtigkeit aus demselben hätte entstehen können.

Da die Beobachtungen beim *p*- und *o*-Toluolsulfochlorid mit den von Schadler seinerzeit gemachten in Übereinstimmung standen, wurden auch Versuche mit *m*- und *o*-Xyloldisulfochlorid angestellt, um die von Schadler erhaltene Verbindung neuerlich herzustellen, beziehungsweise um festzustellen, ob die isomeren Verbindungen sich Thionylchlorid gegenüber analog verhalten.

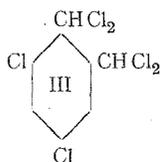
Die Resultate dieser Versuche zeigten nunmehr neuerdings, in welchem hohem Maße das Ergebnis der Einwirkung des Thionylchlorids von der Temperatur, bei welcher dieselbe erfolgt, abhängig

¹ Ann. d. Chem., 226, 20 (1884).

² Bad. A. u. S. F. Verf. zur Darst. von Chloriden arom. Carbonsäuren D. R. P. 331696 Ch. Zentralbl. 1921, II, 558.

ist. Ferner verhielten sich auch hier, ähnlich wie beim *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid, die beiden Isomeren nicht gleichmäßig.

o-Xyloldisulfochlorid blieb, mit Thionylchlorid erhitzt, bei 170° noch unverändert, bei 200° gab es ein nicht einheitliches Öl, bei 250° entstand ein sechsfach chloriertes Produkt, welches auf Grund seiner Analyse und der Analogie zu den entsprechenden Derivaten der Toluolsulfochloride am ehesten als ein im Ring zweimal und in den beiden Methylgruppen ebenfalls je zweimal chloriertes Xylol (III) aufzufassen ist. Bei 320° wurde ein Produkt erhalten, das schon im Bombenrohr zu langen, weißen Nadeln erstarrte, einen Schmelzpunkt von 193 bis 196° zeigte und ein noch höher chlorierter Kohlenwasserstoff sein dürfte. Die Entstehung einer Verbindung mit COCl-Gruppen wurde beim *o*-Xyloldisulfochlorid nicht beobachtet.



Das feste *m*-Xyloldisulfochlorid (Schmelzpunkt 129°) blieb beim Erhitzen mit Thionylchlorid bei 200° noch unverändert. Bei 230° entstand auch hier ein gefärbtes Öl, das offenbar ein Zwischenprodukt der Thionylchlorideinwirkung darstellt. Bei 240° wurde die von Schadler bereits beschriebene Verbindung $C_8H_2O_2Cl_4$ (I) erhalten, die durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr in eine Säure von der Zusammensetzung einer Dichlorisophtalsäure übergeführt werden konnte. Eine Dichlorisophtalsäure haben nun bereits Claus und Burstert¹ durch Oxydation des festen Dichlor-*m*-xylols dargestellt. Der Schmelzpunkt der aus dem Thionylchlorideinwirkungsprodukte erhaltenen Säure stimmte ziemlich genau mit demjenigen der Claus-Burstert'schen Säure überein. Die Konstitution der letztgenannten Säure ergibt sich aus folgenden Feststellungen. Koch² erhielt aus *m*-Xylol bei der Einwirkung von Chlor nebeneinander ein festes und ein flüssiges Dichlor-*m*-xylol. Ersteres wurde auch von Claus und Burstert³ dargestellt. Die Stellung der Substituenten in dieser Verbindung wies einerseits Koch nach, indem er aus derselben mit Hilfe der Fittig'schen Synthese Durol darstellte, andererseits auch Claus gemeinsam mit Runschke⁴ durch Überführung in das Dichlorxylochinon (IV). Dem festen Dichlor-*m*-xylol kommt demnach die Formel V und folglich der aus

¹ Journ. f. prakt. Chem., 41, 558 (1890.)

² Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 23, 2319 (1890).

³ L. c., p. 555.

⁴ Journ. f. prakt. Chem., 42, 110 (1890).

demselben durch Oxydation erhaltenen Dichlorisophtalsäure das Schema VI zu.

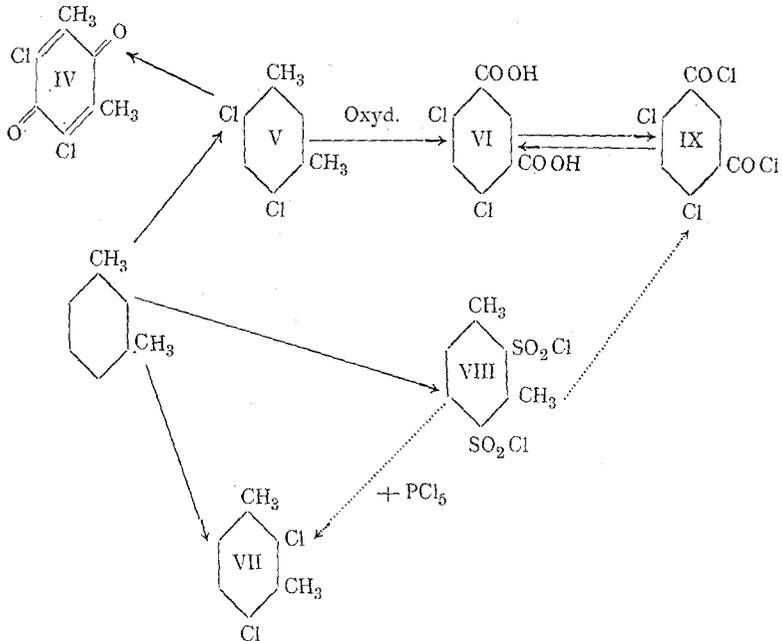
Aus dem flüssigen Dichlorxylo! erhielt andererseits Koch durch die Fittig'sche Synthese Prehmitol, ersterem ist also wohl die Formel VII zuzuschreiben. Wischin¹ konnte bei der Behandlung des auch in vorliegender Mitteilung bearbeiteten festen *m*-Xyloldisulfochlorids mit Phosphorpentachlorid das eben erwähnte flüssige Dichlor-*m*-xylo! als Einwirkungsprodukt isolieren und nahm folglich in dem festen Xyloldisulfochlorid die durch die Formel VIII zum Ausdruck gebrachte Stellung der Substituenten an. Die gleiche Stellung der Substituenten hätte man dann auch für das bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das feste *m*-Xyloldisulfochlorid erhaltene Dichlorisophtalsäurechlorid erwarten müssen. Die diesem Säurechlorid zugrunde liegende Säure hätte also, trotz der nahen Übereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem der Claus-Burstert'schen Säure, mit der letzteren stellungs-isomer sein sollen. Zur Aufklärung dieser Frage wurde die Claus-Burstert'sche Säure nach den Angaben der Literatur neuerlich dargestellt und dann in das Chlorid (IX) übergeführt, dessen Schmelzpunkt mit dem des Schadler'schen Produktes übereinstimmte. Zur einwandfreien Identifizierung schienen jedoch die Ester geeigneter. Es wurden deshalb aus beiden Säurechloriden — aus dem der nach den Angaben der Literatur dargestellten Claus-Burstert'schen Säure und aus dem Schadler'schen Produkte — die Methylester dargestellt. Es zeigte sich, daß die Schmelzpunkte der beiden Ester identisch waren und daß auch der Mischschmelzpunkt keine Depression ergab, daß also beide Ester und folglich auch die ihnen zugrunde liegenden Säuren als identisch zu betrachten sind.

Dem von Schadler seinerzeit zuerst dargestellten Dichlorisophtalsäurechlorid kommt also offenbar die durch die Formel IX ausgedrückte Stellung der Substituenten und nicht die der Formel I zu. Die oben besprochenen Übergänge sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung zu ersehen.

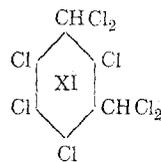
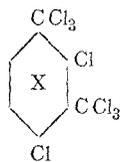
Man ist also zu der Annahme gezwungen, daß entweder beim Austausch der Sulfochloridreste gegen Chlor durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids oder bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das feste *m*-Xyloldisulfochlorid eine Umlagerung vor sich geht. Behufs definitiver Aufklärung dieser Verhältnisse sollen weitere Versuche angestellt werden, wobei auch die für das feste *m*-Xyloldisulfochlorid angenommene Formel überprüft werden soll.²

¹ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 23, 3113 (1890).

² Die in der Zwischenzeit angestellte Untersuchung stellt eine baldige Klärung dieser Fragen in Aussicht.



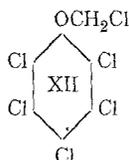
Bei 260° lieferte das *m*-Xyloldisulfochlorid mit Thionylchlorid einen festen, weißen, in sternförmigen Aggregaten kristallisierenden Körper, dessen Analyse mit der Formel $C_8H_2Cl_8$ in guter Übereinstimmung stand; es dürfte demnach entweder ein im Kern zweimal und in den beiden Methylresten je dreimal chloriertes *m*-Xylol (X) vorliegen, oder aber ein *m*-Xylol, welches im Kern viermal, dafür aber in den beiden Methylresten nur je zweimal durch Chlor substituiert ist (XI). Die Untersuchung der bei dieser Temperatur entstandenen Verbindung soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.



Bei 320° entstand endlich ein Körper, der sich analog dem beim *o*-Xyloldisulfochlorid bei dieser Temperatur entstandenen verhielt.

Im Anschluß an die besprochenen Versuche wurde, um auch für die Beobachtung Wienerbergers eine weitere Stütze zu erhalten, *p*-Anisolsulfochlorid der Einwirkung von Thionylchlorid unterworfen. Dieses lieferte bei einer 24stündigen Einwirkung von

Thionylchlorid bei 240 bis 250° ein Produkt, das sechs Chloratome im Molekel enthielt und aus dem beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge im Rohr Pentachlorphenol entstand. Auf Grund dieser Beobachtungen scheint also ein in der Methoxylgruppe einmal chloriertes Pentachloranisol (XII) vorzuliegen, welches ein Analogon zu der von Wienerberger hergestellten Verbindung bildet. Wurde kürzere Zeit oder auf eine niedrigere Temperatur erhitzt, so ergab sich immer als Zwischenprodukt ein gelbes Öl von unkonstantem Siedepunkt, dessen Analyse auf keine Formel stimmte und aus dem bei nochmaligem weiteren Erhitzen mit Thionylchlorid die oben erwähnte Verbindung erhalten werden konnte.



Die endgültig festgelegten Ergebnisse der vorstehend besprochenen Versuche mögen in folgendem zusammengefaßt werden:

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Toluolsulfochlorid entsteht je nach den Versuchsbedingungen primär *p*-Chlorbenzoylchlorid, beziehungsweise Chlorbenzalchlorid. Ähnlich verhält sich das *m*-Xyloldisulfochlorid, welches neben dem von Schädler dargestellten Dichlorisophtalsäurechlorid unter geänderten Versuchsbedingungen auch eine sauerstofffreie Verbindung mit acht Chloratomen gibt. Beim *o*-Toluolsulfochlorid wurde vorläufig nur *o*-Chlorbenzoylchlorid erhalten, während bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das *o*-Xyloldisulfochlorid nur ein sechsfach chloriertes sauerstofffreies Produkt isoliert werden konnte. Aus dem *p*-Anisolsulfochlorid entstand in Übereinstimmung mit den seinerzeitigen Versuchen von Wienerberger eine Verbindung, welche als ein im Kern fünffach und in der OCH₃-Gruppe einmal chloriertes Produkt aufzufassen ist.

Versuchsteil.

I. Einwirkung des Thionylchlorids auf *p*-Toluolsulfochlorid.

a) 5 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden mit 15 g Thionylchlorid 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukte wurde zunächst das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, dann der verbleibende Kolbeninhalt einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach ein paar Tropfen Vorlauf, die noch hauptsächlich Thionylchlorid waren, ging bei 27 mm Druck von 110 bis 160° ein Öl über. Auch durch mehrmaliges fraktioniertes Destillieren konnte aus demselben kein konstant siedendes Produkt

erhalten werden. Das Öl gab bei der Analyse Werte, die auf keine Formel stimmten. Wurde die Einwirkung des Thionylchlorids ganz analog, wie oben beschrieben, jedoch bei 200° vorgenommen, so ging nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bei der Vakuumdestillation nach einigen Tropfen Vorlauf bei 127 bis 132° (22 mm) ein rot gefärbtes Öl über, dem als Nachlauf noch ein Tropfen eines gelben Öles folgte. Die Mikroanalyse des rot gefärbten, konstant siedenden Öles, das schwerer als Wasser war, ergab Zahlen, die mit den für *p*-Chlorbenzalchlorid berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·515 mg	Substanz	gaben	7·125 mg	Kohlensäure	und	1·00 mg	Wasser.
4·499 mg	»	»	7·145 mg	»	»	1·06 mg	»
5·904 mg	»	»	12·915 mg	Chlorsilber.			

$C_7H_5Cl_3$: Ber. C 42·99; H 2·58; Cl 54·43.
 Gef. C 43·04, 43·31; H 2·48, 2·64; Cl 54·12.

Durch Abdampfen mit Wasser konnte das Öl in eine weiße Verbindung vom Schmelzpunkt 230° übergeführt werden. Beim Erhitzen von 2 g des Öles im Bombenrohr mit Wasser durch 4 Stunden auf 200° schieden sich weiße Blättchen ab, die, aus Xylol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 235 bis 236° zeigten und durch diesen Schmelzpunkt mit *p*-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 236 bis 237°)¹ identifiziert werden konnten. Aus 2 g Öl wurden 1·8 g dieser Krystallmasse erhalten. Auf Grund der angeführten Daten unterliegt es keinem Zweifel, daß das Öl *p*-Chlorbenzalchlorid (Siedepunkt 234°)² ist. Aus 5 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden 2·8 g *p*-Chlorbenzalchlorid erhalten, d. s. 54% der Theorie.

b) 5 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden hierauf mit Thionylchlorid, wie schon beschrieben, diesmal jedoch auf 240° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids ging im Vakuum ein schwach gelb gefärbtes Öl über, welches, auf Eis gestellt, sofort zu langen, weißen Nadeln erstarrte, um bei Zimmertemperatur wieder flüssig zu werden. Es rauchte stark an der Luft und destillierte unter Atmosphärendruck bei 222°. Der Schmelzpunkt lag bei 13 bis 14°. Die Analysen sowie die Übereinstimmung der angeführten physikalischen Konstanten bewiesen das Vorliegen von *p*-Chlorbenzoylchlorid (Schmelzpunkt 16°³; Siedepunkt 220 bis 222°⁴, bei 18 mm Druck 111·5°⁵).

¹ Beilstein und Schlun, Ann. d. Chem., 133, 243 (1865).

² Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem., 146, 328 (1868).

³ Dittrich, Ann. d. Chem., 264, 175 (1891).

⁴ Emmerling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 8, 881 (1875).

⁵ Montagne, Rec. 19, 61 (1900).

4·920 mg Substanz gaben · 8·72 mg Kohlensäure und 1·13 mg Wasser.
 5·628 mg » » 9·93 mg » » 1·25 mg »
 7·752 mg » » 12·925 mg Chlorsilber.

$C_7H_4OCl_2$: Ber. C 48·02; H 2·28; Cl 40·52.
 Gef. C 48·35, 48·12; H 2·57, 2·49; Cl 41·24.

23 g *p*-Toluolsulfochlorid gaben 20 g *p*-Chlorbenzoylchlorid, entsprechend etwa 95% der Theorie. Mit Wasser verkocht erhielt man eine weiße Substanz, die sublimationsfähig war und deren Schmelzpunkt (235°) auf *p*-Chlorbenzoesäure¹ schließen ließ.

Im offenen Gefäße wirkte das Thionylchlorid auf *p*-Toluolsulfochlorid nicht ein; es wurden damit Versuche am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur und im Ölbad gemacht. Durch 24 Stunden mit Thionylchlorid erhitzt, blieb das *p*-Toluolsulfochlorid in beiden Fällen unverändert.

II. Einwirkung des Thionylchlorids auf *o*-Toluolsulfochlorid.

Beim Erhitzen von *o*-Toluolsulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden auf etwa 140° im Einschmelzrohr konnte nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids das *o*-Toluolsulfochlorid unverändert zurückerhalten werden. Wurde die Reaktion hingegen bei 200° vorgenommen, so ging nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bei 22 mm Druck zwischen 135 und 160° ein rot gefärbtes Öl über. Dieses enthielt, wie die Analyse zeigte, noch etwas Schwefel und ließ sich ähnlich wie die Substanz, welche durch 18stündiges Erhitzen von *p*-Toluolsulfochlorid mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 140° erhalten wurde, nicht reinigen. Erfolgte dann die Einwirkung des Thionylchlorids auf *o*-Toluolsulfochlorid bei 240°, so ging, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids, im Vakuum nach ein paar Tropfen Vorlauf bei 137° (27 mm) ein hellgelb gefärbtes Öl über, wobei im Kolben ein großer Rückstand zurückblieb. Dieses Öl siedete bei normalem Luftdruck bei 233°, doch verkohlte hierbei ein großer Teil desselben. Das Öl war hygroskopisch und verwandelte sich schon beim bloßen Stehen mit Wasser in *o*-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 137°).² Die Analyse dieses Öles ergab Zahlen, die mit den für *o*-Chlorbenzoylchlorid berechneten in guter Übereinstimmung standen (Siedepunkt 235 bis 238°, respektive bei 773 mm 229 bis 230°³; bei 15 mm 110°.⁴)

¹ L. c.

² Kekulé, Ann. d. Chem., 117, 157 (1861).

³ Emmerling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 8, 883 (1875); Montagne Rec., 19, 56 (1900).

⁴ Fritsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 29, 2299 (1896).

0·2008 g Substanz gaben 0·3521 g Kohlensäure und 0·0466 g Wasser.
 0·1989 g » » 0·3494 g » » 0·0428 g »
 0·1920 g » » 0·3150 g Chlorsilber.

$C_7H_4OCl_2$: Ber. C 48·02; H 2·28; Cl 40·52.
 Gef. C 47·84, 47·91; H 2·59, 2·41; Cl 40·59.

Die Ausbeute an *o*-Chlorbenzoylchlorid war immer schlecht. Aus 5 g *o*-Toluolsulfochlorid wurden 1·9 g *o*-Chlorbenzoylchlorid erhalten, also 41% der Theorie.

Da es bei den mit *p*- und *o*-Toluolsulfochlorid ausgeführten Versuchen recht auffällig erschien, daß man *o*- und *p*-Chlorbenzoylchlorid erhielt und es vielleicht denkbar war, daß als primäres Produkt *o*- und *p*-Chlorbenzotrichlorid entstanden, die dann unter Einfluß der Luftfeuchtigkeit *o*- und *p*-Chlorbenzoylchlorid gaben, wurden unter genau denselben Bedingungen Versuche auch mit Toluol ausgeführt. In Übereinstimmung mit den Angaben von Hans Meyer entstand jedoch, wenn Toluol mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 220° erhitzt wurde, Benzotrichlorid, nie aber Benzoylchlorid.

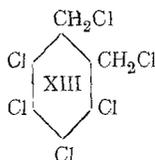
III. Einwirkung des Thionylchlorids auf *o*-Xyloldisulfochlorid.

Beim Erhitzen von *o*-Xyloldisulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 170° wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wieder gewonnen. Erfolgte die Einwirkung bei 200°, so ging nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bei 180° unter einem Druck von 11 mm ein rot gefärbtes, anscheinend nicht einheitliches Öl über, welches nach wiederholter Destillation den Siedepunkt von 215 bis 220° (14 mm) zeigte und aus dessen Analysen sich keine Formel berechnen ließ. Beim Erhitzen von 5 g Xyloldisulfochlorid mit 15 g Thionylchlorid durch 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° entstand als Reaktionsprodukt eine dunkelgelbe Flüssigkeit. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids verbleibende Rückstand konnte zur Krystallisation gebracht werden. Es bildeten sich hierbei sehr schöne, große, lange Nadeln, die zu Sternen vereinigt waren. Sie wurden von noch vorhandenem Öl durch Absaugen getrennt und dann einige Male aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 78°. Aus Eisessig krystallisierte dieser Körper in zu Sternen vereinigten Nadeln, aus Alkohol schieden sich viereckige Körner ab. Beim Eindampfen einer benzolischen Lösung bildete sich eine moosartige Krystallisation. Die Verbindung war in Äther, Benzol, Xylol leicht löslich. Die Analyse der vakuumgetrockneten Krystalle gab Zahlen, die mit den für die Formel $C_8H_4Cl_6$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1599 g	Substanz	gaben	0·1808 g	Kohlensäure	und	0·0235 g	Wasser.
0·1802 g	»	»	0·2008 g	»	»	0·0252 g	»
0·1990 g	»	»	0·2256 g	»	»	0·0268 g	»
0·1461 g	»	»	0·4005 g	Chlorsilber.			

$C_8H_4Cl_6$: Ber. C 30·70; H 1·29; Cl 68·01.
 Gef. C 30·85, 30·40, 30·92; H 1·64, 1·57, 1·50; Cl 67·82.

Auf Grund der Analysen und der Analogie zum *p*-Toluol-sulfochlorid dürfte das vorliegende Produkt als ein in den beiden Seitenketten je zweimal chloriertes Dichlorxylyl (II) aufzufassen sein. Immerhin kommt auch noch ein im Kern vierfach und in den beiden Methylketten nur einmal chloriertes Produkt (XIII) in Betracht. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.



Aus 12 g *o*-Xyloldisulfochlorid wurden im günstigsten Falle roh 11 g dieses Körpers erhalten, was eine Ausbeute von 88% der Theorie ausmacht. Das bei mehreren Versuchen neben den Krystallen erhaltene ölige Produkt wurde vereinigt einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach ein paar Tropfen Vorlauf, die noch Thionylchlorid enthielten, ging zwischen 206 bis 220° (14 mm) ein rot gefärbtes Öl über, welches noch Schwefel enthielt. Wurde dieses Öl mit seiner dreifachen Menge Thionylchlorid im Einschmelzrohr 12 bis 18 Stunden auf 250° erhitzt, so erhielt man wieder Krystalle vom Schmelzpunkt 78°. Es war also evident, daß dieses Öl ein Zwischenprodukt auf dem Wege vom *o*-Xyloldisulfochlorid zu der Substanz von der Analysenformel $C_8H_4Cl_6$ darstellt. Der Reaktionsverlauf konnte nach der Farbe des Rohrinhaltes beurteilt werden. Zeigte dieser eine rote Farbe, so war erst das Öl entstanden, war hingegen die Masse bereits hellgelb gefärbt, so konnte man daraus mit Sicherheit schließen, daß sich schon die krystallinische Verbindung von der Formel $C_8H_4Cl_6$ gebildet hatte. Die beste Ausbeute wurde erhalten, wenn man das *o*-Xyloldisulfochlorid zuerst durch 12 Stunden mit Thionylchlorid auf 230 bis 240° erhitzte, dann das entstandene rote Öl im Vakuum destillierte und es hierauf neuerlich mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° erhitzte. Wie sehr es bei all diesen Reaktionen auf genaues Einhalten der Temperatur ankommt, zeigt ein Versuch, bei welchem die Einwirkung des Thionylchlorids unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei 320° vorgenommen wurde. Das Reaktionsprodukt erstarrte in diesem Falle schon in der Röhre zu

langen, weißen Nadeln, wobei auch Schwefelabscheidung beobachtet werden konnte. Die Krystalle ließen sich gut aus Eisessig umkrystallisieren und zeigten hierauf einen Schmelzpunkt von 193 bis 196°. Das Produkt sublimierte ohne Rückstand und dürfte ein höher chlorierter Kohlenwasserstoff sein, der noch weiter untersucht werden soll.

IV. Einwirkung des Thionylchlorids auf *m*-Xyloldisulfochlorid.

Beim Erhitzen von festem *m*-Xyloldisulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 36 Stunden im Einschmelzrohr auf 200° trat noch keine Reaktion ein, bei 230° konnte hingegen ein Reaktionsprodukt erhalten werden, welches bei der Vakuumdestillation ein Öl gab, aus dem eine kleine Menge von Krystallen sich abschied. Wurde die Einwirkung bei 240° vorgenommen, so trat schon nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids Abscheidung einer kleinen Menge von Krystallen auf. Das von diesen durch Absaugen getrennte Öl wurde hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 205° (22 mm) ging ein rot gefärbtes Öl über, aus welchem sich nach einigem Stehen ebenfalls weiße Krystallplättchen absetzten. Diese ließen sich aus Ligroin sehr gut umkrystallisieren und wurden durch einen Mischschmelzpunkt mit den Krystallen identifiziert, die sich schon beim Abdestillieren des Thionylchlorids abgeschieden, sowie mit jenen, die sich beim Erhitzen auf 230° gebildet hatten. Die Ausbeute an Krystallen war jedoch bei einer Einwirkungstemperatur von 240° viel besser, als bei 230°. Der konstante Schmelzpunkt dieser Krystalle war 75·5 bis 76·5°. Dieser Schmelzpunkt, sowie alle anderen Eigenschaften stimmten auf das seinerzeit von Schadler gefundene Produkt. Die Angaben Schadlers finden nur in einem Punkte keine Bestätigung; er gibt nämlich an, daß er die Verbindung $C_8H_2O_2Cl_4$ beim Erhitzen von *m*-Xyloldisulfochlorid mit Thionylchlorid durch 15 Stunden auf 180° erhielt. Bei allen Versuchen, die unter Einhaltung dieser Bedingungen ausgeführt wurden, blieb aber das *m*-Xyloldisulfochlorid noch unverändert. Das Schadler'sche Produkt entstand, wie oben erwähnt, erst beim Erhitzen auf 230 bis 240°. Es dürfte sich hier um einen Unterschied in der Art der Ablesung der Temperatur handeln. Bei allen neuerdings angestellten Versuchen wurde das Thermometer so eingestellt, daß die Quecksilberkugel sich in der Höhe der Eisenröhren, in welchen die Einschmelzröhren lagen, befand. Falls das Thermometer höher angebracht wurde, zeigte es eine wesentlich niedrigere Temperatur an. Schadler dürfte nun versehentlich das Thermometer zu hoch angebracht haben. Das Thionylchlorideinwirkungsprodukt vom Schmelzpunkt 75·5 bis 76·5 gab bei der neuerlich durchgeführten Chlorbestimmung einen mit der Formel $C_8H_2O_2Cl_4$ übereinstimmenden Wert.

0·1329 g Substanz gaben 0·2788 g Chlorsilber.

$C_8H_2O_2Cl_4$: Ber. Cl 52·17; gef. Cl 51·90.

Es gelang sehr leicht, von dieser Verbindung ausgehend, wohl charakterisierte Derivate herzustellen. Aus 0·8 g konnten durch Erhitzen mit Wasser auf 200° 0·65 g von sehr schön krystallisierenden, langen, zu Sternen vereinigten, seidenfeinen Krystallen erhalten werden. Aus heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigten dieselben den konstanten Schmelzpunkt 279 bis 281°. Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für eine Dichlorisophtalsäure berechneten in Übereinstimmung standen.

6·51 mg Substanz gaben 9·89 mg Kohlensäure und 1·15 mg Wasser.

$C_8H_4O_4Cl_2$: Ber. C 40·87, H 1·72; gef. C 41·45, H 1·98.

1·8 g des Schadler'schen Produktes wurden dann mit Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt. Schon beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung weiße, zu Sternen vereinigte Krystalle ab (1·4 g), die in Benzol und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht löslich waren und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 97 bis 98° zeigten. Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz ergab einen Wert, der mit dem für einen Dichlorisophtalsäuremethylester berechneten übereinstimmte.

0·1837 g Substanz gaben 0·3251 g Jodsilber (nach Zeisel).

$C_8H_2O_2Cl_2(OCH_3)_2$: Ber. OCH_3 23·59; gef. OCH_3 23·39.

Beim Erhitzen mit Anilin entstand eine Verbindung vom Schmelzpunkt 205°, die offenbar das Anilid der Dichlorisophtalsäure darstellt.

In der Literatur ist nur eine Dichlorisophtalsäure beschrieben, das ist die von Claus und Burstert¹ dargestellte 4, 6-Dichlorisophtalsäure. Da es nun recht auffällig war, daß die aus dem Schadler'schen Produkt erhaltene Säure, die eine 2, 4-Dichlorisophtalsäure sein soll, fast den gleichen Schmelzpunkt wie die eben erwähnte 4, 6-Dichlorisophtalsäure (280°) zeigte, wurde die letztere nach dem in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt.

Zu diesem Behufe wurde *m*-Xylol nach den Angaben von Claus und Burstert chloriert, aus dem Chlorierungsprodukt das 4, 6-Dichlor-*m*-xylol isoliert und dieses dann, wie in der zitierten Arbeit beschrieben, zur Dichlorisophtalsäure oxydiert. Die so erhaltene Säure zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 276°. Ein Mischschmelzpunkt von dieser Säure mit der aus dem Schadler'schen Chlorid durch Verseifung erhaltenen Säure lag bei 277°, es konnte also keine Depression beobachtet werden. 2 g der Claus-Burstert'schen Säure wurden dann mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt. Dieses zeigte, aus Ligroin umkrystallisiert,

¹ Journ. f. prakt. Chem., 41, 558 (1890).

den konstanten Schmelzpunkt von 75° . Mit Methylalkohol behandelt, gab es den Methylester vom konstanten Schmelzpunkt 94 bis 95° . Der Mischschmelzpunkt von diesem Methylester mit dem aus dem Schadler'schen Produkt erhaltenen Methylester (Schmelzpunkt 97 bis 98°) lag bei 95 bis 97° . Demnach scheinen beide Säuren identisch zu sein. Über die Schwierigkeiten, mit denen die Deutung dieser Tatsache verbunden ist, wurde bereits im theoretischen Teil gesprochen.

Den großen Einfluß, den die Temperatur, bei welcher die Einwirkung des Thionylchlorids auf das *m*-Xyloldisulfochlorid vor sich geht, auf die Natur des entstandenen Reaktionsproduktes ausübt, zeigen folgende Versuche.

10 g *m*-Xyloldisulfochlorid wurden mit 30 g Thionylchlorid durch 24 Stunden im Einschmelzrohr diesmal jedoch nicht auf 240° sondern auf 260° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte eine hellgelbe Flüssigkeit dar. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids schieden sich sehr schöne, lange Nadeln ab; sie wurden von noch vorhandenem Öl abgenutscht und dann einige Male aus Eisessig umkrystallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 113 bis 114° . Diese Krystalle waren leicht löslich in Ligroin und Benzol, unlöslich in Alkohol. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8$ in Übereinstimmung standen.

$0\cdot1866\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot1739\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot0110\text{ g}$ Wasser.

$0\cdot1870\text{ g}$ » » $0\cdot1752\text{ g}$ » » $0\cdot0108\text{ g}$ »

$0\cdot1049\text{ g}$ » » $0\cdot3140\text{ g}$ Chlorsilber.

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8$: Ber. C $25\cdot16$; H $0\cdot53$; Cl $74\cdot31$.

Gef. C $25\cdot42$, $25\cdot56$; H $0\cdot66$, $0\cdot65$; Cl $74\cdot05$.

Auf Grund der Entstehung sowie der Analogie mit den Beobachtungen beim *p*-Toluolsulfochlorid kann die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8$ nur ein in den beiden Methylgruppen je dreifach chloriertes Dichlorxylole sein (X) oder ein im Kern vierfach und in den beiden Methylgruppen je zweifach chloriertes Xylole (XI).

Aus 5 g *m*-Xyloldisulfochlorid wurden $4\cdot5\text{ g}$ dieser Substanz erhalten, was etwa 71% der Theorie entspricht. Die Ausbeute war jedoch nicht immer so gut, oft entstand ebensoviel Öl wie feste Substanz. Wurde dieses Öl, welches man durch Abpressen vom krystallisierten Körper trennte, im Vakuum destilliert und dann neuerlich mehrere Stunden mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 260° erhitzt, so erhielt man weitere Mengen des krystallisierten Produktes vom Schmelzpunkt 113 bis 114° . Im Vakuum destilliert, zersetzte sich dasselbe.

Bei noch höherer Temperatur (315 bis 320°) entstand auch aus dem *m*-Xyloldisulfochlorid bei der Einwirkung von Thionylchlorid, ähnlich wie beim ortho-Derivat, unter Schwefelabscheidung:

ein Reaktionsprodukt, das sich beim Erkalten des Rohrinhaltes krystallinisch abschied und das ein höher chloriertes Produkt darstellen dürfte. Diese Verbindung soll noch näher untersucht werden.

V. Einwirkung des Thionylchlorids auf *p*-Anisolsulfochlorid.

Aus *p*-Anisolsulfochlorid und Thionylchlorid wurde bei 220° nach entsprechender Aufarbeitung ein Öl erhalten, dessen Analysen keine mit einer möglichen Formel übereinstimmende Werte ergaben.

Hierauf wurden 5 g Anisolchlorid mit 15 g Thionylchlorid durch 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt. Als Reaktionsprodukt entstand hierbei eine gelbe Flüssigkeit, welche suspendierten Schwefel enthielt. Diese wurde in Eiswasser gegossen und nach dem Zersetzen des Thionylchlorids ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers schieden sich weiße, nadelförmige Krystalle ab. Aus dem abfiltrierten Schwefel konnte durch Auskochen mit Xylol auch noch eine ziemliche Quantität dieser Krystalle erhalten werden. Beide Krystallabscheidungen wurden vereint zuerst aus Benzol und dann aus Eisessig umkrystallisiert; der konstante Schmelzpunkt lag bei 211 bis 213°. Die Krystalle waren schwer löslich in Äther, unlöslich in Alkohol und Ligroin. In der Wärme lösten sie sich in Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton, in der Kälte in Xylol und Schwefelkohlenstoff. Die vakuumtrockene Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_7H_3OCl_6$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1822 g Substanz gaben 0·1756 g Kohlensäure und 0·0110 g Wasser.

0·2218 g » » 0·2165 g » » 0·0116 g » »

0·1278 g » » 0·3491 g Chlorsilber.

$C_7H_3OCl_6$: Ber. C 26·69; H 0·64; Cl 67·58.

Gef. C 26·29, 26·63; H 0·67, 0·58; Cl 67·58.

Bei der soeben beschriebenen Art der Aufarbeitung war die Ausbeute schlecht, aus 5 g Anisolchlorid konnten nur 1·8 g des Reaktionsproduktes erhalten werden. Bei Versuchen, die Ausbeute zu verbessern, zeigte es sich zunächst, daß durch Überdestillieren des vom Thionylchlorid befreiten Reaktionsproduktes im Vakuum die Ausbeute auch nicht verbessert werden konnte, da das Destillat zwar im Kühler zu langen Nadeln erstarrte, aber ein ansehnlicher Teil im Destillationskolben verkohlte. Zweckmäßiger erwies sich die Wasserdampfdestillation. Hierbei wurden aus 10 g *p*-Anisolsulfochlorid 2 g eines gelben Öls neben einem weißen, sich zu Klumpen ballenden, noch ölhaltigen, festen Produkt erhalten. Das Öl ließ sich weder durch Filtration noch durch Umkrystallisieren von dem festen Körper vollständig abtrennen. Die feste Substanz konnte jedoch durch Sublimation vom Öl getrennt werden. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt von 214°, der also um einen

Grad höher lag als derjenige des durch Krystallisation früher erhaltenen Stoffes. Am zweckmäßigsten erwies es sich jedoch, die ölhaltigen Klumpen auf einer Tonplatte fest abzupressen, wobei, von 10 g *p*-Anisolsulfochlorid ausgehend, 7·2 g an fester Substanz erhalten wurden. Das in den Tonplatten zurückgebliebene Öl ließ sich denselben durch Äther entziehen. Das Öl konnte dann durch neuerliches Erhitzen mit der dreifachen Menge Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 250° in das feste Produkt vom Schmelzpunkt 213° übergeführt werden. Infolge des großen Druckes gingen sehr viele Röhren zugrunde. Um dies möglichst zu vermeiden, erwies es sich am vorteilhaftesten, die Röhren zunächst durch 12 bis 14 Stunden auf 220° zu erhitzen, wobei das Reaktionsprodukt eine grünlichschwarze Farbe annahm, dann zuerst das Thionylchlorid bei Atmosphärendruck und hierauf das Reaktionsprodukt im Vakuum überzudestillieren. Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Öl wurde neuerlich mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 12 Stunden, und zwar nun auf 250° erhitzt, wobei die Flüssigkeit eine heilgelbe Farbe annahm und beim Aufarbeiten das vorher besprochene Produkt vom Schmelzpunkt 213° lieferte. Aus der Färbung des Bombeninhaltes konnte man stets schließen, ob die Reaktion schon vollständig vor sich gegangen war.

Um die Konstitution dieser Verbindung zu ermitteln, wurde zuerst eine Methoxylbestimmung gemacht, die, entsprechend den seinerzeitigen Beobachtungen von Wienerberger negativ ausfiel. Beim Kochen mit Ammoniak oder Kalilauge blieb die Substanz unverändert. Nun wurden 1·25 g Substanz mit 2·5 g Kalilauge und 25 cm³ Alkohol 8 Stunden auf 200° im Einschmelzrohr erhitzt. Das aus dem Rohr mit Wasser herausgespülte Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure gefällt und gab 0·97 g einer festen Substanz. Diese wurde zuerst aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert. Es schieden sich hierbei weiße Nadeln von konstantem Schmelzpunkt 187° aus, die im trockenen Zustand heftig zum Niesen reizten, unter teilweiser Zersetzung sublimierten und ein gelbes Silbersalz gaben. Die von diesem Körper gemachte Chlorbestimmung, sowie sein Schmelzpunkt und alle seine anderen Eigenschaften wiesen auf Pentachlorphenol (Schmelzpunkt 186 bis 187°)¹ hin.

0·1552 g Substanz gaben 0·4173 g Chlorsilber.

C₆Cl₅OH: Ber. Cl 66·57; gef. Cl 66·52.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Verbindung C₇H₂OCl₆ als ein im Methoxylrest einmal chloriertes Pentachloranisol (XII) aufzufassen ist.

¹ Merz und Weith, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 5, 458 (1872).