

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg

I. Mitteilung

Über Derivate der drei Kresole und des Phenols

Von

Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1925)

Die bisherigen Angaben über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aromatische Verbindungen sind recht spärlich und lassen auch keine Schlüsse allgemeinerer Natur zu, da sie sich nur auf Einzelfälle beziehen.

Im hiesigen Laboratorium wurde nun, angeregt durch Beobachtungen,¹ die zum Teil noch nicht veröffentlicht sind, eine Untersuchung über die Wechselwirkung zwischen Chlorsulfonsäure und den verschiedenartigsten Körpern in Angriff genommen. Die ersten Ergebnisse des Studiums der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf eine Reihe von Phenolen bilden den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung. Bezüglich der bei dem Behandeln anderweitiger aromatischer Verbindungen mit Chlorsulfonsäure von dem einen von uns gemeinsam mit O. Lustig gemachten Beobachtungen muß auf spätere Mitteilungen hingewiesen werden. Hier soll nur betont werden, daß bereits Lustig und Katscher vom Anilin ausgehend ein Trisulfochlorid erhalten konnten.

Zur Zeit als mit den Versuchen mit Phenolen begonnen wurde, waren bereits durch Engelhart und Latschinof² aus Phenol bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure die Mono- und Disulfosäure dargestellt worden. Ebenso hatten schon Mazurowska,³ die neutralen Schwefelsäureester aus Phenol und einigen substituierten Phenolen und Verley⁴ die Alkalisalze der sauren Phenolschwefelsäureester mit Hilfe des erwähnten Agens erhalten. Aus α -Naphthol wurde in der letzten Zeit bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure 1-Oxynaphtalin-4-sulfosäure unter Vermeidung der sonst entstehen-

¹ J. Pollak und O. Lustig, *Ann.*, 433, 191 (1923).

² *Z. f. Ch.*, Jahrg. 1869, 298.

³ *J. pr. Ch.*, 13, 169 (1876).

⁴ *Bull. Soc. chim.*, 25, 46 (1901).

den Disulfosäuren gewonnen.¹ Aus β -Naphthol erhielt H. E. Armstrong² bereits vor längerer Zeit β -Naphthylschwefelsäure, β -Naphthol- β -sulfosäure sowie den Schwefelsäureester einer β -Naphtholmonosulfosäure.

In vorliegender Arbeit wurde nun die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die drei isomeren Kresole und auf Phenol unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen untersucht, und zwar insbesondere inwieweit hierbei Produkte entstehen, die für die Chlorsulfonsäureeinwirkung charakteristisch sind und von den mit Schwefelsäure erhaltenen abweichen.

Analoge Untersuchungen über das Verhalten weiterer ein- und mehrwertiger Oxyderivate der verschiedenen Kohlenwasserstoffe sind am hiesigen Laboratorium bereits im Gange.

Während der Durchführung der vorliegenden Versuche sind nun einige Arbeiten erschienen, die mit dem hier behandelten Thema zusammenhängen.

So fanden R. D. Haworth und A. Lapworth,³ daß aus *m*-Kresol und Chlorsulfonsäure die 6-Monosulfosäure, die Disulfosäure und *m*-Tolylschwefelsäure entstehen. D. T. Gibson und S. Smiles* stellten aus *p*-Tolylacetat und Chlorsulfonsäure das freie *p*-Kresoldisulfochlorid dar.

Da die in den erwähnten Arbeiten beschriebenen, aus freien Phenolen dargestellten Verbindungen vielfach mit den Einwirkungsprodukten von Schwefelsäure identisch sind, so handelt es sich bei ihrer Bildung um Reaktionen, die für die Chlorsulfonsäure nicht charakteristisch sind.

Die im nachstehenden besprochenen Versuche ergaben in der Hauptsache zwei Reihen von Verbindungen:

1. Sulfochloride der freien Phenole, die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure und Einhalten entsprechender Versuchsbedingungen entstehen, analog der Bildung von Sulfochloriden aus Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern usw.

2. Sulfochloride von Sulfonyliden, die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenolkörper sich unter bestimmten Bedingungen bilden können und deren Entstehen an das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe gebunden ist, also für Phenole im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen charakteristisch erscheint.

Aus allen untersuchten Phenolen entstehen bereits bei Zimmertemperatur die Disulfochloride, während Monosulfochloride bisher nicht erhalten werden konnten. In der Hitze tritt dann, soweit im

¹ British Dyestuffs Corporation Limited. E. P. 186515, A. P. 1,452,481. C. 1923, IV. 946.

² Ber., 13, 202 (1882).

³ Journ. Chem. Soc., London, 123, 2982 (1923). 125, 1299 (1924), C. 1924 I. 1660, II. 832.

⁴ Journ. Chem. Soc., London, 123, 2388 (1923), C. 1924, I. 168.

Molekül noch eine freie *p*- oder *o*-Stellung zum Hydroxyl vorhanden ist, eine dritte Sulfochloridgruppe ein. So wurden aus Phenol Phenol-2,4-disulfochlorid, beziehungsweise Phenol-2,4,6-trisulfochlorid, aus *o*-Kresol, das *o*-Kresol-4,6-disulfochlorid aus *m*-Kresol das 4,6-Disulfochlorid und das 2,4,6-Trisulfochlorid gewonnen. Ein *m*-Kresol-mono- und -disulfochlorid haben bereits A. Claus und J. Krauss¹ durch Behandeln der entsprechenden Sulfosäuren mit Phosphorpentachlorid dargestellt, doch scheint diese Methode, abgesehen von der Gefahr des Ersatzes der Hydroxylgruppe durch Chlor bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, auch sonst nicht besonders geeignet zu sein, da die Sulfochloride als zähe Syrupe erhalten wurden, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren, während das bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Kresol entstehende Produkt schön krystallisiert. Aus *p*-Kresol wurde das 2,6-*p*-Kresoldisulfochlorid gewonnen, das sich mit dem von Smiles und Gibson² aus *p*-Tolylacetat und Chlorsulfonsäure hergestelltem Produkt als identisch erwies.

Die Entstehung der Sulfonylide ist zweifellos auf die kondensierende Wirkung der Chlorsulfonsäure zurückzuführen, die bewirkt, daß aus zwei Molekeln des intermediär entstandenen Oxybenzolsulfochlorids zweimal Salzsäure austritt.

Mit der Klasse der Sulfonylide hat sich bereits vor einiger Zeit Anschütz³ eingehendst beschäftigt, nachdem Körper ähnlicher Zusammensetzung schon vorher von H. Schiff⁴ erhalten worden waren.

Anschütz gelangt zu seinen Sulfonyliden in zwei bis vier Operationen. Bei Anwendung von Chlorsulfonsäure konnten die Sulfonylide in einer Operation und meistens in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Dazu muß aber einschränkend bemerkt werden, daß stets nur Sulfochloride von Sulfonyliden erhalten wurden, und zwar bei den drei isomeren Kresolen, während ein derartiges Derivat des Phenols bisher nicht dargestellt werden konnte.

Außer den besprochenen zwei Reaktionstypen-Sulfochloriden und Sulfonyliden wurde im Falle des *m*-Kresols auch noch der neutrale Schwefelsäureester erhalten in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Mazurowska⁵ beim Phenol.

Bezüglich der experimentellen Aufarbeitung der verschiedenen bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole entstandenen Produkte möge darauf hingewiesen werden, daß sich in vielen Fällen das Ausgießen des Reaktionsgemisches in konzentrierte Salzsäure statt in Wasser als erforderlich erwies, da ansonsten Verseifung zu

¹ Ber., 20, 3089 (1887).

² Journ. Chem. Soc., London, 123, 2388 (1923), C. 1924, I. 169.

³ Ber., 45, 2378 (1912); Ann. 415, 64 (1918).

⁴ Ber., 5, 661 (1872); Ber., 6, 26 (1873); Ann., 178, 171 (1875).

⁵ J. pr. Ch., 13, 169 (1876).

Sulfosäuren eintrat. Diese zuerst an den Kresolen und dem Phenol gemachte Beobachtung ist für die Darstellung sehr leicht verseifbarer Sulfochloride mit Chlorsulfonsäure von grundlegender Bedeutung und bot auch erst die Möglichkeit, sonst wohl unzugängliche Derivate von freien Phenolen zu isolieren.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurden neben dem Phenol-sulfochloriden, Sulfonyliden und dem Schwefelsäureester auch Phenol-sulfosäuren erhalten, doch wurden dieselben nur soweit es die Konstitutionsermittlung der anderen Körper erforderte, in den Bereich der Untersuchung einbezogen.

Versuchsteil.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *o*-Kresol.

1. Versuche bei Zimmertemperatur.

6 g *o*-Kresol wurden in 60 g Chlorsulfonsäure¹ eingetragen, wobei unter Salzsäureentwicklung und Verfärbung von Gelb über Grün in Braun heftige Reaktion eintrat, ohne daß eine wesentliche Erwärmung zu beobachten gewesen wäre. Da bei sofortigem Ausgießen des Reaktionsproduktes in Wasser als auch in konzentrierte Salzsäure alles bis auf etwas unverändertes Kresol als Sulfosäure in Lösung ging, wurde bei Wiederholung des Versuches 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Beim Ausgießen in Wasser schied sich dann 1 g, beim Eintragen in konzentrierte Salzsäure hingegen 7 g Rohprodukt ab, das zuerst dickflüssig war, an der Luft jedoch bald erstarrte. Dieses feste Produkt war in allen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwerer, in der Hitze dagegen leichter löslich, verseifte sich beim Erwärmen mit Alkohol und wurde aus tiefsiedendem Petroläther wiederholt umkristallisiert, wobei farblose Täfelchen vom konstanten Fp. 85 bis 86° erhalten wurden. Lösungen derselben geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Versuche mit äquivalenten Mengen Kresol und Chlorsulfonsäure führten, ähnlich wie die kurze Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure, nur zu Sulfosäuren.

Die Analysen des bei 85 bis 86° schmelzenden Vakuum-konstanten Körpers gaben Werte, welche mit den für die Formel $C_6H_6O_5S_2Cl_2$ eines *o*-Kresoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1405 g Substanz gaben 0·1427 g CO₂, 0·0267 g H₂O.

0·1522 g » » 0·1531 g CO₂, 0·0296 g H₂O.

0·1925 g » » 0·1842 g AgCl.

0·1375 g » » 0·1303 g AgCl, 0·2080 g BaSO₄.

¹ Für alle Versuche wurde die unreine technische Chlorsulfonsäure zunächst durch Destillation gereinigt.

0·1925 g Substanz verbrauchten 5·40 cm^3 alk. KOH (0·4776 n) entsprechend 0·1447 g KOH.

0·1767 g Substanz verbrauchten 4·89 cm^3 alk. KOH (0·4776 n) entsprechend 0·1311 g KOH.

Ber. für $C_7H_6O_5S_2Cl_2$: C 27·53%; H 1·98%; Cl 23·24%; S 21·02%; Vz. 735·6;

gef.: C 27·70, 27·43%; H 2·13, 2·18%; Cl 23·67, 23·44%; S 20·78%; Vz. 751·8, 741·7.

Auf Grund des dirigierenden Einflusses der vorhandenen Substituenten und der noch zu besprechenden Bildung des Sulfonylids ist die vorliegende Verbindung als *o*-Kresol-4, 6-disulfochlorid (2-Oxy-1-methylbenzol-3, 5-disulfochlorid) aufzufassen.

2. Versuche unter Erwärmen.

10 g *o*-Kresol wurden in 100 g Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch dann auf dem Ölbad drei Stunden lang auf 110° erhitzt, wobei es allmählich zu einem weißen, sandigen Brei erstarrte. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, entstand ein reichlicher weißer Niederschlag (17 bis 18 g), der abgesaugt wurde. Das Produkt ist in der Hitze in Nitrobenzol und konzentrierter Salpetersäure löslich, hingegen in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Es ist beständig gegen kochendes Wasser und kochenden Alkohol. Zur vollständigen Reinigung wurde das nur mit Wasser gewaschene Produkt durch Kochen mit Alkohol von den noch vorhandenen Verunreinigungen getrennt, wobei ein schneeweißer Rückstand verblieb, der den Zersetzungspunkt von 280° zeigte. Beim Kochen der vorliegenden Verbindung mit alkoholischer Kalilauge trat Verseifung ein. Die neutralisierte Verseifungslauge gab beim Versetzen mit Eisenchlorid eine starke rotviolette Färbung. Der wie vorher angegeben gereinigte und im Vakuum zur Konstanz gebrachte Körper gab bei der Analyse Werte, welche mit dem für die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$ eines *o*-Kresolsulfonylid-disulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.¹

0·1687 g Substanz gaben 0·1946 g CO_2 , 0·0319 g H_2O .

0·2234 g > > 0·1165 g AgCl, 0·3839 g $BaSO_4$.

0·6981 g > > verbrauchten 11·42 cm^3 alk. KOH (0·6915 n) entsprechend 0·4431 g KOH.

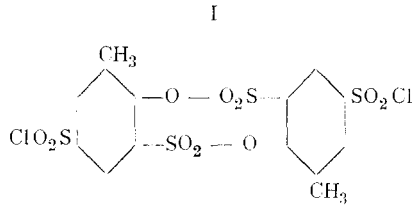
0·3156 g Substanz verbrauchten 5·04 cm^3 alk. KOH (0·6915 n) entsprechend 0·1955 g KOH.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$: C 31·27%; H 1·88%; Cl 13·20%; S 23·88%; Vz. 626·6;

gef.: C 31·46%; H 2·12%; Cl 12·90%; S 23·60%; Vz. 634·7, 619·6.

Der vorliegenden Verbindung muß auf Grund der Analysen unter Berücksichtigung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten die Formel I

¹ Dieser Versuch wurde von E. Manelski zuerst ausgeführt.



eines *o*-Methylphenylen-*o*-sulfonylid-*p,p'*-disulfochlorids zugeschrieben werden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 10 g *o*-Kresol in 100 g Chlorsulfonsäure eingetragen, hierauf diesmal jedoch sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die hierbei nach den ersten drei Viertelstunden entsprechend dem vorigen Versuche fest gewordene Masse verflüssigte sich dann neuerdings. Nach dem Ablauf der sechs Stunden wurde das Reaktionsgemisch, das, soweit nicht noch unverändertes Sulfonylid-disulfochlorid vorlag, in Wasser löslich war, dagegen beim Ausgießen in konzentrierte Salzsäure ungelöst blieb, in letztere ausgegossen und abgenutscht. Das sich abscheidende braune Produkt wurde zur Trennung der beim weiteren Erhitzen entstandenen Verbindung von dem primär gebildeten Sulfonylid-disulfochlorid zweimal mit Alkohol ausgezogen, wobei letzteres als weißliches Pulver zurückblieb (4 g). Die alkoholische Lösung wurde stark eingengt, erkalten gelassen und von dem sich hierbei abscheidenden festen Körper abgesaugt. Dieser war in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich, in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform hingegen fast unlöslich und wurde zwecks Reinigung in heißer konzentrierter Salzsäure gelöst, worauf er beim Erkalten wieder amorph ausfiel. Da keine krystallisierte Verbindung erhalten werden konnte, wurde in der richtigen Annahme, es mit einer Sulfosäure zu tun zu haben, das dazu gehörige Bariumsalz dargestellt. Dieses wurde aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert, wobei gelbliche Kryställchen erhalten wurden. Die wässrige Lösung der unschmelzbaren Verbindung zeigte keine Eisenchloridreaktion. Die Bariumbestimmung und die Krystallwasserbestimmung der über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz gaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{14}H_{10}O_{12}S_4Ba + 4\frac{1}{2}$ aq. berechneten eines Bariumsalzes der *o*-Kresolsulfonylid-disulfosäure in guter Übereinstimmung standen.

0·1192 g Substanz gaben 0·0381 g BaSO₄.

0·1401 g „ „ „ 0·0159 g H₂O.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_{12}S_4Ba + 4\frac{1}{2}$ aq.: Ba 19·17, H₂O 11·31%₀;

gef.: Ba 18·81, H₂O 11·28%₀.

Die bei 150° im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz gab dann Bariumwerte, die mit den für die krystallwasserfreie Verbindung berechneten übereinstimmten.

0·1135 g Substanz gaben 0·0411 g BaSO₄.
 0·1367 g » » 0·0498 g BaSO₄.
 Ber. für C₁₁H₁₀O₁₂S₄Ba: Ba 21·61%;
 gef.: Ba 21·31, 21·44%.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Kresol.

1. Versuche bei Zimmertemperatur.

10 g *m*-Kresol wurden in 100 g Chlorsulfonsäure langsam und unter öfterem Umschütteln eingeträufelt. Hierbei trat unter Salzsäureentwicklung und Erwärmung heftige Reaktion ein. Hierauf wurde sofort in Wasser ausgegossen, wobei eine dickflüssige Masse ausfiel, die an der Luft bald erstarrte. Das Produkt (8 bis 9 g) war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich, in Benzin und Schwefelkohlenstoff war die Löslichkeit hingegen etwas geringer. Aus Schwefelkohlenstoff schossen nach einigen Tagen große, lange, durchsichtige Nadeln an, während sich der Körper aus Benzin in schönen, rhombischen Krystallen ausschied, deren konstanter Fp. bei 84 bis 89° lag¹ und deren Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung gab. Die Analysen der vakuumkonstanten Verbindung lieferten Werte, welche mit den für die Formel C₇H₆O₅S₂Cl₂ eines *m*-Kresoldisulfochlorids berechneten übereinstimmen.

0·1088 g Substanz gaben 0·1100 g CO₂, 0·0175 g H₂O.
 0·1333 g » » 0·1335 g CO₂, 0·0213 g H₂O.
 0·1136 g » » 0·1070 g AgCl.
 0·1409 g » » 0·1306 g AgCl.
 0·1752 g » » 0·2714 g BaSO₄.
 0·1389 g » » verbrauchten 2·85 cm³ alk. KOH. (0·6418 n), entsprechend 0·1026 g KOH.
 0·1173 g Substanz verbrauchten 2·48 cm³ alk. KOH. (0·6192 n), entsprechend 0·0862 g KOH.

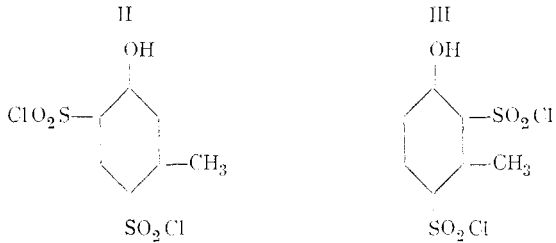
Ber. für C₇H₆O₅S₂Cl₂: C 27·53%; H 1·98%; Cl 23·24%; S 21·02%;
 Vz. 735·6;

gef.: C 27·57%, 27·31%; H 1·80, 1·79%; Cl 23·30, 22·93%; S 21·28%;
 Vz. 738·9, 734·6.

Ein auf Grund seiner Bildungsweise mit dem vorliegenden offenbar identischen *m*-Kresoldisulfochlorid haben bereits Claus und Krauss² als »dicke, schwerflüssige, honiggelbe Masse, die nicht krystallisiert« erhalten. Auf Grund der Beobachtungen der genannten Autoren, sowie wegen der noch zu besprechenden Sulfonylidbildung können dem vorliegenden *m*-Kresoldisulfochlorid die Formeln II und III

¹ Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Derivat des *o*-Kresols lag bei 59 bis 70°.

² Ber., 20, 3094 (1887).



zugeschrieben werden. Schon Claus und Kraus haben unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Methylgruppe in erster Linie in *p*-Stellung dirigiert und erst in zweiter Linie, wenn diese Stelle besetzt ist, in *o*-Stellung die Formel II für die entsprechende *m*-Kresoldisulfosäure angenommen. In der allerletzten Zeit wurde nun im Falle des *m*-Xyloldisulfochlorids, die der Formel II entsprechende 4, 6-Stellung der beiden Sulfochloridgruppen in Widerspruch zu älteren Angaben der Literatur von Pollak und Lustig¹ experimentell bewiesen, so daß die Formel II eines *m*-Kresol-4, 6-disulfochlorids (3-Oxy-1-methylbenzol-4, 6-disulfochlorids) auch im vorliegenden Falle um so mehr als die wahrscheinlichere zu bezeichnen ist.

Bei einem zweiten Versuche wurde die äquivalente Menge Chlorsulfonsäure in 5 g *m*-Kresol eingetragen, damit nicht, wie es beim Eintragen des Kresols in Chlorsulfonsäure der Fall ist, das Kresol mit überschüssiger Säure zusammenkomme und sofort ein Disubstitutionsprodukt gebildet werde.

Hiebei trat ähnlich wie beim vorigen Versuche unter Erwärmung Reaktion ein, das Gemisch erstarrte bald zu einer zähflüssigen Masse, deren Hauptteil — *m*-Kresolmonosulfosäure — sich beim Eintragen in Wasser oder konzentrierte Salzsäure löste. Die wässrige Lösung zeigte beim Versetzen mit Eisenchloridlösung, durch die Kresolmonosulfosäure bedingt, starke Verfärbung, blieb jedoch sehr stark milchig getrübt und nach eintägigem Stehen hatten sich feine Krystalle abgeschieden, welche die Flüssigkeit zwar ganz erfüllten, deren Menge jedoch, da sie sehr leicht sind, nur 0.2 g betrug. Wegen ihrer schweren Löslichkeit in kaltem Wasser konnte die vorliegende Verbindung aus Wasser gut umkrystallisiert werden. Der konstante Fp. lag bei 119°. Der Körper war chlorfrei und seine wässrige Lösung zeigte bei der Behandlung mit Eisenchlorid keine Verfärbung, was auf die Esterifizierung der Hydroxylgruppe hinwies. Die Analysen des im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Konstanz gebrachten Körpers gaben Werte, welche mit den für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ eines Di-*m*-Kresylsulfates berechneten in guter Übereinstimmung standen.

3.79 mg Substanz gaben 8.445 mg CO_2 , 1.866 mg H_2O .
 3.235 mg > 7.196 mg CO_2 , 1.544 mg H_2O .

¹ Ann., 433, 191 (1923).

5·085 mg Substanz gaben 4·295 mg BaSO₄.

4·905 mg » » 4·190 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₄O₄S: C 60·39%; H 5·07%; S 11·53%;

gef.: C 60·77, 60·67%; H 5·51, 5·34%; S 11·60, 11·73%.

2. Versuche unter Erwärmen.

10 g *m*-Kresol wurden in 100 g Chlorsulfonsäure eingeträufelt und 1¹/₄ Stunden auf dem Ölbad auf 110° erhitzt, wobei der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nach dem Abfiltrieren über Glaswolle wurde mit Wasser bis zum Aufhören der Cl' und SO₄' Reaktion gewaschen. Die Ausbeute betrug 9 g. Das Produkt war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich, färbte sich beim Kochen mit Toluol rötlich, war löslich in Nitrobenzol. Es wurde zur Reinigung einigemal mit siedendem Alkohol, gegen den es ebenso wie gegen siedendes Wasser beständig ist, behandelt. Der gereinigte Körper zeigte den Zersetzungspunkt um 290°.

Schon das analoge Verhalten mit dem *o*-Kresolsulfonylid-disulfochlorid wies darauf hin, daß ein *m*-Kresolsulfonylid-disulfochlorid vorliege, welche Vermutung durch die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz bestätigt wurde.

0·1524 g Substanz gaben 0·1725 g CO₂, 0·0237 g H₂O.

0·1530 g » » 0·1736 g CO₂, 0·0231 g H₂O.

0·3739 g » » 0·1943 g AgCl.

0·1637 g » » 0·0861 g AgCl.

0·4214 g » » 0·7336 g BaSO₄.

0·3739 g » » verbrauchten 5·89 cm³ alk. KOH. (0·7015 n), entsprechend 0·2318 g KOH.

0·2367 g Substanz verbrauchten 4·32 cm³ alk. KOH. (0·6193 n), entsprechend 0·1501 g KOH.

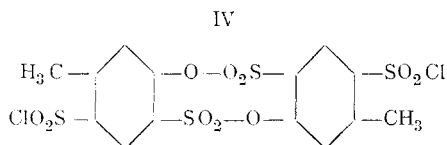
Ber. für C₁₄H₁₀O₁₀Cl₂S₁: C 31·27%; H 1·88%; Cl 13·20%; S 23·88%;

Vz. 626·6;

gef.: C 30·87, 30·94%; H 1·74, 1·69%; Cl 12·86, 13·01%; S 23·91%;

Vz. 620·0, 634·1

In Analogie zur Konstitution des früher besprochenen *m*-Kresol-disulfochlorids kommt der vorliegenden Verbindung offenbar die Formel IV



eines *m*-Methylphenylen-*o*-sulfonylid-*p*, *p*'-disulfochlorids zu.

Bei einem zweiten Versuche wurden 10 g *m*-Kresol in 100 g Chlorsulfonsäure unter öfterem Umschütteln eingetragen und hierauf sechs Stunden, diesmal jedoch auf 130 bis 140° erhitzt. Das

Reaktionsprodukt blieb beim Ausgießen im Wasser einige Augenblicke ungelöst, löste sich aber beim Umrühren alsbald auf. Dagegen schied sich beim Eingießen des Reaktionsgemisches in konzentrierte Salzsäure eine unlösliche Verbindung ab. Auch die wässrige Lösung ist bei sofortigem Zusatz von konzentrierter Salzsäure noch teilweise fällbar; nach einiger Zeit jedoch nicht mehr. Die durch das Ausgießen in konzentrierte Salzsäure abgeschiedene zähe Masse ließ sich aus Schwefelkohlenstoff zu schönen, durchsichtigen Nadelchen umkrystallisieren, deren konstanter Fp. bei 151° liegt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zirka 12 g.

Die Verbindung ist in Alkohol bereits in der Kälte leicht, in Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform hingegen schwerer löslich; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, während sie sich beim Erhitzen darin unter Verseifung auflöst. Die so erhaltene wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. In der kalt bereiteten alkoholischen Lösung tritt diese Färbung erst nach einigen Minuten auf. Auch die ursprünglich schwache Reaktion auf Cl⁻ nimmt beim Erwärmen der alkoholischen Lösung wesentlich zu. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_5O_7Cl_3S_3$ eines *m*-Kresoltrisulfochlorids berechneten übereinstimmen.

0·1067 g Substanz gaben 0·0810 g CO₂ 0·0093 g H₂O.

0·1142 g » » 0·0860 g CO₂ 0·0108 g H₂O.

0·1201 g » » 0·1295 g AgCl.

0·1135 g » » 0·1213 g AgCl.

0·2264 g » » 0·3935 g BaSO₄.

0·1111 g » » verbrauchten 2·69 cm³ alk. KOH (0·6193 n) entsprechend 0·0935 g KOH.

0·1135 g Substanz verbrauchten 2·77 cm³ alk. KOH (0·6193 n) entsprechend 0·0962 g KOH.

Ber. für $C_7H_5O_7Cl_3S_3$: C 20·81%; H 1·25%; Cl 26·36%; S 23·84%;
Vz. 834·1;

gef.: C 20·70, 20·54%; H 0·98, 1·06%; Cl 26·67, 26·44%; S 23·87;
Vz. 841·3, 848·0.

Die Verbindung kann auf Grund ihrer Analysen und ihrer chemischen Eigenschaften wohl nur als *m*-Kresol-2, 4, 6-trisulfochlorid(3-Oxy-1-methylbenzol-2, 4, 6-trisulfochlorid) aufgefaßt werden.

Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden Verbindung wurden 5 g derselben mit der 15fachen Menge pulverisiertem Ammoniumkarbonat gut verrieben, mit etwas konzentriertem Ammoniak angefeuchtet und so lange erhitzt bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Das Reaktionsprodukt ist im Wasser sehr leicht, in den üblichen organischen Lösungsmitteln hingegen nur sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde es einigemal mit Alkohol ausgekocht und dann aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt lag bei 290° . Die Verbindung zeigt in Lösung mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2 g; reinstes Produkt wurden nur 0·5 g erhalten.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_7H_{11}O_7S_3N_3$ eines *m*-Kresoltrisulfamids berechneten gut übereinstimmten.

0·1122 g Substanz gaben $11·51 \text{ cm}^3$ N (13° , 754 mm).

0·1325 g » » $13·84 \text{ cm}^3$ N (12° , 756 mm).

Ber. für $C_7H_{11}O_7S_3N_3$: N $12·17\%$;

gef.: N $12·15$, $12·45\%$.

Wurde das bei sechsständigem Erhitzen auf 130 bis 140° aus 5 g *m*-Kresol und 10 g Chlorsulfonsäure erhaltenen Reaktionsgemenge diesmal in Wasser gegossen, so entstand eine klare Lösung, die am Wasserbad im Vakuum unter wiederholtem Zusatz von Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion eingengt wurde. Aus dieser Lösung wurde auf üblichem Wege das Bleisalz dargestellt, welches einen weißen, pulverigen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol unlöslichen Körper darstellt. Nach dem Umlösen aus Wasser und Auskochen mit Alkohol verblieben 15 g einer Verbindung, die in Wasser gelöst mit Eisenchlorid sofort eine tiefviolettrote Färbung gab und bei 100° zur Konstanz getrocknet durch die Analysen als das Bleisalz der *m*-Kresoltrisulfosäure identifiziert werden konnte.

Die zugrunde liegende Säure haben bereits Claus und Krauss¹ bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd auf *m*-Kresol bei 180° erhalten und in ihr Bariumsulfat übergeführt.

0·1533 g Substanz gaben $0·1058 \text{ g}$ $PbSO_4$.

0·2083 g » » $0·1433 \text{ g}$ $PbSO_4$.

0·3236 g » » $0·3488 \text{ g}$ $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{20}O_{20}S_6Pb_3$: Pb $47·38\%$; S $14·67\%$;

gef.: Pb $47·15$, $47·00\%$; S $14·80\%$.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *p*-Kresol.

1. Versuche bei Zimmertemperatur.

5 g *p*-Kresol wurden in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, wobei unter Salzsäureentwicklung und Erwärmung heftige Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden stehengelassen und dann in Wasser ausgegossen. Das Eingießen in Salzsäure verbessert hier die Ausbeuten nicht wesentlich. Es schied sich eine unlösliche Masse (6 g) ab, die in Chloroform sehr leicht, in Benzin leicht und in Schwefelkohlenstoff weniger leicht löslich war und aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert wurde, wobei 4 g einer krystallisierten Substanz von konstanten Fp. 105° erhalten werden konnten, die mit Eisenchlorid die typische violette Färbung gab. Schon die Analogie im Verhalten dieser Verbindung zu den aus

o- und *m*-Kresol bei der gleichen Reaktion dargestellten Produkten wies darauf hin, daß ein *p*-Kresoldisulfochlorid vorliege, was auch die Analyse der vakuumkonstanten Verbindung bestätigte.

0·1778 g Substanz gaben 0·1781 g CO₂, 0·0330 g H₂O.

0·2134 g » » 0·2017 g AgCl.

0·1591 g » » 0·2421 g BaSO₄.

0·2134 g » » verbrauchten 5·91 cm³ alk. KOH (0·4776 n) entsprechend 0·1584 g KOH.

Ber. für C₇H₆O₃S₂Cl₂: C 27·53%; H 1·98%; Cl 23·24%; S 21·02%;
Vz. 735·6;

gef.: C 27·32%; H 2·08%; Cl 23·39%; S 20·90%; Vz. 742·2.

Eine derartige Verbindung hatten in der Zwischenzeit Gibson und Smiles¹ aus *p*-Tolylacetat nach sechstägigem Einwirkenlassen von Chlorsulfonsäure bei 15° erhalten und ihren Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit dem vorliegenden Befunde bei 105° beobachtet, so daß die beiden Verbindungen wohl zweifellos als identisch angenommen werden können. Die *o*-Stellung der einen Sulfochloridgruppe zum Hydroxyl ist durch die noch zu besprechende Sulfonylidbildung erwiesen. Da nun die zweite Sulfochloridgruppe zur ersten nur in *m*-Stellung stehen kann, erscheint das Vorliegen eines *p*-Kresol-2, 6-disulfochlorids (4-Oxy-1-methylbenzol-3, 5-disulfochlorid) erwiesen.

2. Versuche unter Erwärmen.

5 g *p*-Kresol wurden allmählich in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, fünf Viertelstunden auf dem Ölbad auf 110° erwärmt und hierauf das Reaktionsprodukt in Wasser ausgegossen, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Beim Abpressen desselben wurden 5 g einer, in Nitrobenzol leicht, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln hingegen nur sehr schwer oder gar nicht löslichen Verbindung erhalten. Da ein Reinigungsverfahren durch Auskochen mit Alkohol nicht zum Ziele führte, wurde der Körper aus Benzol umkrystallisiert, wobei wegen der schweren Löslichkeit der vorliegenden Verbindung nur geringe Mengen eines in farblosen Stäbchen krystallisierenden Produktes erhalten wurden, dessen Zersetzungspunkt gegen 280° lag. Die Lösung dieser Verbindung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, mit alkoholischer Kalilauge läßt sie sich verseifen und die neutralisierte Verseifungslauge gibt dann, mit Eisenchloridlösung versetzt, die typische Färbung. Die Analogie mit der *o*- und *m*-Reihe wies darauf hin, daß ein *p*-Kresolsulfonylid-disulfochlorid vorliege, was durch die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz seine Bestätigung fand.

3·60 mg Substanz gaben 4·173 mg CO₂, 0·595 mg H₂O.

3·49 mg » » 4·030 mg CO₂, 0·624 mg H₂O.

¹ Journ. Chem. Soc., London, 123, 2388 (1923), C. 1924, I., 168.

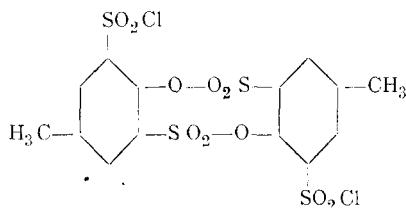
5·26	mg	Substanz	gaben	2·762	mg	AgCl.
6·12	mg	»	»	3·181	mg	AgCl.
4·34	mg	»	»	7·429	mg	BaSO ₄ .
4·675	mg	»	»	8·04	mg	BaSO ₄ .
0·0986	g	»	verbrauchten	1·50	cm ³	alk. KOH (0·7015 n) entsprechend 0·0590 g KOH.
0·0951	g	Substanz	verbrauchten	2·17	cm ³	alk. KOH (0·4776 n) entsprechend 0·0582 g KOH.

Ber. für C₁₄H₁₀O₁₀Cl₂S₄: C 31·27%; H 1·88%; Cl 13·20%; S 23·88%;
Vz. 626·6;

gef.: C 31·61, 31·49%; H 1·85, 2·00%; Cl 12·99, 12·86%; S 23·51,
23·62%; Vz. 598·8, 611·5.

Ein *p*-Kresolsulfonylid-disulfochlorid von genau denselben Eigenschaften ist schon von Anschütz¹ dargestellt worden, und zwar durch Sulfurierung der *p*-Kresol-*o*, *o'*-disulfosäure mit 60% Schwefeltrioxyd enthaltender Schwefelsäure und Chlorierung der entstandenen *p*-Kresolsulfonylid-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid.

Der vorliegenden Verbindung kommt daher zweifellos die für sie von Anschütz aufgestellte Formel V



eines *p*-Methyl-phenylen-*o*-sulfonylid-*o'*-disulfochlorids zu.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol.

1. Versuche bei Zimmertemperatur.

10 g Phenol wurden in 100 g Chlorsulfonsäure eingetragen, wobei unter Salzsäureentwicklung und Erwärmung heftige Reaktion eintrat. Wird nach 24stündigem Stehen in Wasser gegossen, so tritt nach einiger Zeit Verseifung ein und das Reaktionsprodukt löst sich auf; wird hingegen in konzentrierte Salzsäure eingetragen, so scheidet sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt und dessen Menge ungefähr 10 g betrug. Diese Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther etwas schwerer löslich. In alkoholischer Lösung tritt alsbald Verseifung ein. Die Verbindung wurde zuerst aus Schwefelkohlenstoff und dann aus Petroläther umkrystallisiert, wobei 3 g einer bei 89° konstant schmelzenden Substanz erhalten wurden.

¹ Ann., 415, 64 (1918).

Ihre Lösungen gaben beim Versetzen mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit denen für die Formel $C_6H_4O_5Cl_2S_2$ eines Phenoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1350 g Substanz gaben	0·1212 g CO_2 ,	0·0175 g H_2O .
0·1737 g » »	0·1584 g CO_2 ,	0·0259 g H_2O .
0·1673 g » »	0·1663 g AgCl.	
0·1476 g » »	0·1475 g AgCl.	
0·1440 g » »	0·2308 g $BaSO_4$.	
0·1407 g » »	0·2306 g $BaSO_4$.	
0·1598 g » »	verbrauchten	21·90 cm^3 KOH (0·1042 n) entsprechend
	0·1281 g KOH.	
0·1673 g Substanz	verbrauchten	22·59 cm^3 KOH (0·1042 n) entsprechend
	0·1321 g KOH.	

Ber. für $C_6H_4O_5Cl_2S_2$: C 24·73%; H 1·38%; Cl 24·36%; S 22·03; Vz. 771;

gef. C 24·49, 24·87%; H 1·45, 1·67%; Cl 24·59, 24·72%; S 22·01, 22·51%; Vz. 801·4, 789·6.

Unter Berücksichtigung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten muß die vorliegende Verbindung als 1-Oxybenzol-2, 4-disulfochlorid aufgefaßt werden.

2. Versuche unter Erwärmen.

5 g Phenol wurden mit 50 g Chlorsulfonsäure 4 bis 5 Stunden auf dem Ölbad auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten über Nacht erstarrte die Masse im Kolben. Nach dem Absaugen über Glaswolle wurden 7 g Rohprodukt erhalten. Erstarrt das Reaktionsgemenge beim Stehen nicht, so wird es am vorteilhaftesten in konzentrierte Salzsäure ausgegossen, worin das Produkt unlöslich ist. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich und kann mit konzentrierter Salzsäure kurze Zeit hindurch aus der wässrigen Lösung noch teilweise ausgefällt werden; nach einiger Zeit ist dies jedoch nicht mehr möglich, da offenbar Verseifung eingetreten ist. Die wässrige Lösung des Produktes gibt beim Versetzen mit Eisenchlorid zunächst eine schwache Verfärbung, die allmählich in ein tiefes Rotviolett übergeht. Die Verbindung ist in Äther und Aceton sehr leicht, in Benzol, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer löslich. In alkoholischer Lösung tritt Verseifung ein. Die aus Chloroform umkrystallisierte Substanz zeigt den konstanten Fp. von 193°. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, welche auf die Formel $C_3H_3O_7Cl_3S_3$ eines Phenoltrisulfochlorids hinwiesen.

0·1165 g Substanz gaben	0·0801 g CO_2 ,	0·0105 H_2O .
0·2244 g » »	0·1551 g CO_2 ,	0·0208 H_2O .
0·1191 g » »	0·1319 g AgCl.	

0·1492 g Substanz gaben 0·1669 g AgCl.
 3·770 mg » » 6·860 g BaSO₄.
 3·670 mg » » 6·646 g BaSO₄.
 0·1470 g » » verbrauchten 22·38 cm³ KOH (0·1042 n) entsprechend
 0·1309 g KOH.
 0·1191 g Substanz verbrauchten 3·90 cm³ alk. KOH (0·4776 n) entsprechend
 0·1045 g KOH.

Ber. für C₆H₃O₇Cl₃S₃: C 18·48%; H 0·78%; Cl 27·30%; S 24·69%;
 Vz. 864·1;

gef.: C 18·75, 18·85%; H 1·01, 1·04%; Cl 27·40, 27·67%; S 24·99,
 24·87%; Vz. 890·3, 877·6.

Auf Grund der Analysen und der Substitutionsgesetzmäßigkeiten ist die vorliegende Verbindung als 1-Oxybenzol-2, 4, 6-trisulfochlorid aufzufassen.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß infolge der erst allmählich auftretenden Eisenchloridreaktion dieses und des als *m*-Kresol-trisulfochlorid aufgefaßten Körpers auch das Vorliegen von isomeren Verbindungen, in welchen die Hydroxylgruppe nicht präformiert enthalten ist, in Erwägung gezogen wurde. Über Versuche, welche eine Entscheidung dieser Frage herbeiführen sollen, wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

Ein Sulfonylid konnte bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol, auch wenn unter den Bedingungen gearbeitet wurde, die bei den Kresolen zu den Sulfonyliden führten, nicht erhalten werden. Wurde bloß auf 100 bis 110° erhitzt, entstand ein Gemenge des Di- und Trisulfochlorids. Es könnte daher daran gedacht werden, daß die Bildung der Sulfonylide bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole an die Anwesenheit von Alkylgruppen gebunden ist.
