

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg

II. Mitteilung

Über Derivate des Resorcins

Von

Eugen Blumenstock

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

In der vorhergehenden Mitteilung¹ wurde die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol und die drei Kresole untersucht, wobei neben den Sulfochloriden der freien Phenole hauptsächlich Sulfochloride von Sulfonyliden erhalten wurden, sowie in einem Falle auch ein neutraler Schwefelsäureester. Diese Resultate und die Überlegung, daß die Sulfochloride der freien Phenole aus den entsprechenden Sulfosäuren mit Phosphorpentachlorid bisher nur ausnahmsweise² hergestellt werden konnten, waren die Veranlassung dafür, daß das Studium der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auch auf mehrwertige Phenole ausgedehnt wurde.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun über das Ergebnis der mit Resorcin angestellten Untersuchungen berichtet werden.

Resorcin selbst scheint bisher mit Chlorsulfonsäure nicht in Reaktion gebracht worden zu sein. Aus Dichlorresorcin, das Reinhard³ durch gemeinsame Destillation von Sulfurylchlorid mit Resorcin erhielt, hat genannter Autor schon im Jahre 1878 beim Behandeln mit der vierfachen Menge Chlorsulfonsäure einen Körper dargestellt, den er als Anhydrid der Dichlorresorcinsulfosäure betrachtete, indem er annahm, daß auf zwei Moleküle der entstandenen Sulfosäure ein weiteres Molekül Sulfuryloxychlorid einwirkte, welches die Wasserabspaltung herbeiführte. Diese Verbindung verdankte demnach ihre Entstehung der Einwirkung von Chlorsulfonsäure als wasserentziehendes Mittel. „

¹ M. f. Ch.

² Claus und Kraus, B. 20, 3091, 3094 (1887); W. Zincke und W. Glahn, B. 40, 3042 (1907).

³ J. f. pr. Ch. 17, 331 (1878).

Die von uns mit Resorcin in Angriff genommenen Versuche ergaben neben Sulfosäuren in erster Reihe Sulfochloride. Der Verlauf war also im wesentlichen ein ähnlicher wie im Falle des Phenols, während die bei den Kresolen beobachtete Entstehung von Sulfonyliden beim Resorcin bisher nicht festgestellt werden konnte. Neben diesen in der I. Mitteilung bereits erwähnten drei Reaktionstypen wurden bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Resorcin zwei weitere Reaktionen beobachtet.

Es waren dies einerseits die oxydierend-chlorierende, andererseits die erschöpfend-chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure, von denen die zweite mit der ersteren offenbar in unmittelbarem Zusammenhang steht. Schon G. Ruoff¹ wies darauf hin, daß die Festigkeit der Kohlenstoffverbindungen durch den Eintritt von Sauerstoff geschwächt wird. Die oxydierend-chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure, durch welche ein Körper vom Chinontypus entsteht, verursacht nun offenbar eine Schwächung des Ringes. Hiedurch wird es ermöglicht, daß bei der weiteren Einwirkung von Chlorsulfonsäure, diese eine erschöpfend-chlorierende Wirkung ausübt.

Von sulfurierten Derivaten des Resorcins sind sowohl die Mono-, als auch die Di- und Trisulfosäure bereits bekannt. Die Monosulfosäure wurde, da das Resorcin zufolge der symmetrischen Anordnung der Substituenten starke Neigung besitzt, Polyderivate zu bilden, zunächst von H. Fischer² aus der Disulfosäure beim Schmelzen mit Kali erhalten. G. Darzens und Dubois³ konnten diese Säure auch durch Vermischen molekularer Mengen von Resorcin und Schwefelsäure von 66° Bé unter Kühlung herstellen. Die Disulfosäure entsteht bei normaler Sulfurierung.⁴ Die Trisulfosäure wurde von Piccard und Humbert⁵ durch Behandlung von Disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 200° dargestellt. Bei Versuchen nach dieser Vorschrift zu arbeiten, konnten nur sehr kleine Mengen von Resorcindisulfosäure in Anwendung gebracht werden, wobei die Ausbeute, die von den genannten Autoren gar nicht angegeben wird, so schlecht war, daß die Methode zur Darstellung von größeren Mengen von Resorcintrisulfosäure überhaupt nicht geeignet sein dürfte.

Außer den erwähnten Sulfosäuren waren noch die mono- und dischwefelsauren Ester des Resorcins bekannt, die bereits Bau-
mann⁶ hergestellt hatte.

¹ B. 9, 1483 (1876).

² M. f. Ch. 2, 337 (1881).

³ Bl. (3) 7, 713 (1892).

⁴ J. Piccard und A. Humbert, B. 9, 1479 (1876) und H. Fischer, M. f. Ch. 2, 331 (1881).

⁵ B. 10, 182 (1877).

⁶ B. 11, 1911 (1878).

Bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Resorcin entstand bei Anwendung von zwei bis fünf Molekülen der genannten Säure, sobald die Temperatur genügend tief gehalten oder die Chlorsulfonsäurekonzentration durch organische neutrale Lösungsmittel entsprechend herabgesetzt wurde, die Resorcindisulfosäure. Die Stellung der Substituenten in der früher erwähnten, bereits bekannten Resorcindisulfosäure wurde seinerzeit von Pollak und Wienerberger¹ durch Überführung des aus der Säure hergestellten *m*-Dichlorbenzoldisulfochlorids in das symmetrische Tetrachlorbenzol eindeutig ermittelt. Da die mittels Chlorsulfonsäure erhaltene Resorcindisulfosäure mit Phosphorpentachlorid ebenfalls das von Pollak und Wienerberger dargestellte 1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid lieferte, so war die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resorcindisulfosäuren erwiesen.

Wurde bei der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Resorcin die Temperatur oder die Konzentration nur einigermaßen in positivem Sinne verändert, so entstand ein Resorcindisulfochlorid. Auch dieses Chlorid konnte analog zu Beobachtungen in der ersten Mitteilung nur isoliert werden, wenn das Chlorierungsgemisch statt, wie gewöhnlich in Wasser, in Salzsäure ausgegossen wurde.

Daß die auffällige Löslichkeit des Sulfochlorides im Wasser tatsächlich einen Verseifungsvorgang darstellte, wurde nicht nur durch Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen, sondern auch durch den Nachweis von freien Chlorjonen in der nicht angesäuerten wässrigen Lösung bewiesen. Die Verseifungsgeschwindigkeit war außerordentlich groß; eine sofortige Titration der wässrigen Lösung des Chlorides mit $\frac{1}{10}$ -*n*-Sodalösung zeigte, daß bereits 96% des Chlorides zur Sulfosäure verseift waren und die restlichen 4% nach einstündigem Stehen der Verseifung anheimfielen. Die vorhandenen Hydroxylgruppen dürften die Löslichkeit der vorliegenden Verbindung in Wasser, welche als Sulfochlorid in diesem Lösungsmittel ansonsten praktisch unlöslich sein sollte, etwas erhöhen, wodurch auch die leichtere Verseifbarkeit ihre Erklärung finden dürfte. Parallele Sulfurierungsversuche, die mit *m*-Phenylen-diamin und *m*-Aminophenol durchgeführt wurden, sprechen für diese Annahmen. Während nämlich im Falle des Diamins das entstandene Sulfochlorid vollkommen wasserunlöslich war, neigte das Disulfochlorid des Aminophenols bereits stark zur Verseifung und löste sich, allerdings erst nach einiger Zeit, in Wasser auf.

Die Konstitution des Resorcindisulfochlorides wurde analog wie im Falle der Disulfosäure durch Chlorierung mit Phosphor-pentachlorid ermittelt. Wie erwartet, entstand hierbei das oben erwähnte 1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid.

Das Resorcindisulfochlorid wurde durch Darstellung des Amides und Anilides charakterisiert, von denen nur das letztere kristallisierte.

¹ M. f. Ch. 35, 1467 (1914).

Wurde bei der Einwirkung auf Resorcin der Überschuß an Chlorsulfonsäure noch vergrößert und gleichzeitig die Temperatur über 100° gehalten, so ging das Disulfochlorid allmählich in das Resorcintrisulfochlorid über, welches aber erst bei 50fachem Überschuß an Chlorsulfonsäure einheitlich erhalten werden konnte. Auch dieser hochsubstituierte Körper zeigte dieselben Verseifungserscheinungen wie das Disulfochlorid. Die augenscheinliche Löslichkeit in Wasser war sogar noch größer, weshalb anfangs an die Möglichkeit einer komplizierteren isomeren Struktur gedacht wurde, in der durch einen im Kern haftenden freien Sulfosäurerest, die Wasserlöslichkeit bedingt sein könnte. Durch die Bildung eines wasserunlöslichen Trisulfanilides und die Überführung des Sulfochlorides mit Phosphorpentachlorid in ein Trichlorbenzoldisulfochlorid erscheint diese Annahme aller Wahrscheinlichkeit nach ausgeschlossen, um so mehr, als das Resorcin der Trisubstitution bekanntlich leicht zugänglich ist.

Das aus dem Resorcintrisulfochlorid mit Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid war allerdings nicht der a priori erwartete Körper, da, ein Dichlorbenzoltrisulfochlorid hätte entstehen müssen, falls die Wirkung des Phosphorpentachlorides eine rein chlorierende gewesen wäre. Das gebildete Trichlorbenzoldisulfochlorid verdankte seine Entstehung offenbar dem Austausch einer SO_2Cl -Gruppe gegen Chlor. Derartige Reaktionen sind in der Literatur schon häufig beschrieben worden.¹

Die mit den beiden Resorcindisulfochloriden ausgeführten Kalischmelzen ergaben, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, Phloroglucin. Dies konnte beim Disulfochlorid nach den bei der zugrunde liegenden Disulfosäure bereits gemachten Beobachtungen² erwartet werden. Beim Trisulfochlorid erschien es erklärlich, wenn man die vorerwähnte leichte Beweglichkeit der Substituenten in Betracht zog.

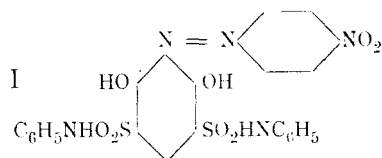
Im Anschlusse an die besprochenen Versuche möge noch auf die theoretisch interessante Tatsache hingewiesen werden, daß die von O. N. Witt und G. Schmitt³ aufgefundene Auxochromie von Sulfanilidgruppen bei dem 1,3-Dioxybenzol-4,6-disulfanilid nicht zum entsprechenden Ausdruck kam. Das aus dem Resorcindisulfochlorid dargestellte Anilid ergab nämlich mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt ein Produkt, das auf Grund des Verhaltens und der Analyse anscheinend nicht, wie die von Witt und Schmitt, sowie A. Wohl und F. Koch⁴ hergestellten Verbindungen, in dem zum Aminorest gehörigen Benzolkern gekuppelt sein dürfte, sondern in der noch freien *o*-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen (I).

¹ Carius, Ann. 114, 140 (1860); Barbaglia, beziehungsweise Barbaglia und Kekulé, B. 5, 272, 876 (1872); W. Rimaranko, B. 9, 665 (1876); Cleve, B. 10, 1723 (1877); Frey, Dissertation Wien. 1922.

² V. Tedeschi, B. 12, 1271 (1879) und H. Fischer, M. f. Ch. 2, 339 (1881).

³ B. 27, 2374 (1894).

⁴ B. 43, 3297 (1910).



Der entstandene rote Farbstoff zeigte eine ähnliche Farbnuance wie derjenige, der bei der Kupplung von freiem Resorcin mit diazotiertem *p*-Nitranilin entstand, was dafür sprach, daß die vorhandenen stark auxochromen Hydroxylgruppen für den Farbton ausschlaggebend waren, während die schwach auxochromen, wenn auch gehäuften Sulfanilidgruppen nicht zur Geltung kamen. Diese Annahme wurde weiters bestätigt durch die Kupplungsversuche, die mit dem aus *m*-Dichlorbenzoldisulfochlorid dargestellten Anilid unternommen wurden, indem diese Verbindung überhaupt nicht kuppelte, offenbar da die zur Kupplung notwendigen Hydroxylgruppen fehlten. Es zeigte sich also in Übereinstimmung mit der Annahme von Witt und Schmitt, daß nicht alle Säurederivate aromatischer primärer Amine in dem zum Aminorest gehörigen Benzolkern kuppeln, daß vielmehr eventuell vorhandene stärkere auxochrome Gruppen die Sulfamidgruppe zurückdrängen oder in anderen Fällen der eintretende Säurerest den neutralen Charakter des Moleküls nicht genügend beeinflußt.

Die Disulfosäure, das Di- und Trisulfochlorid des Resorcins waren diejenigen Derivate, die auf Grund der sulfurierenden beziehungsweise sulfurierenden und chlorierenden Wirkung der Chlorsulfonsäure isoliert werden konnten, während die folgenden, nämlich das Chloranil und das Perchlorbenzol, ihre Entstehung einer ganz anderen Reaktion der Chlorsulfonsäure verdankten, in deren Verlauf sich die Säure in ihren Eigenschaften bedeutend denen eines reinen Chlorierungsmittels, wie etwa Phosphorpentachlorid, nähert.

Perchlorbenzol hatte bereits G. Ruoff¹ aus Trichloranilin, Perchlorphenol oder aus erschöpfend-chloriertem Kresol durch Erhitzen mit Chlorjod im Einschmelzrohr erhalten, ebenso auch aus Chloranil, indem er es der energischen Chlorierung unterwarf. Graebe² konnte Perchlorbenzol darstellen aus Chloranil mit Hilfe von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, respektive Phosphortrichlorid. Thomas³ konnte diese Verbindung auch bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Chloranil erhalten.

Diesen Chlorierungsmitteln analog verhielt sich auffallenderweise, ohne daß die Reaktion unter erhöhtem Druck angestellt werden mußte, die Chlorsulfonsäure. Allerdings trat die rein chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure erst ein, wenn bei einem sehr großen Überschuß des Reagens die Temperatur verhältnismäßig hoch, d. h. knapp unter dem Siedepunkt der Säure

¹ B. 9, 1493 (1876).

² Ann. 146, 2 (1868); Ann. 263, 30 (1891).

³ C. r. 126, 1212 (1898).

gehalten wurde und auch die Reaktionsdauer ein bestimmtes Minimum überschritten hatte. In diesem Falle erfolgte, da mit der Bildung eines Trisulfochlorides anscheinend der höchste Sulfurierungsgrad erreicht war, bei weiterer Einwirkung von Chlorsulfonsäure Verdrängung der anhaftenden Sulfochloridgruppen durch Chlor, indem es bei gleichzeitig eintretender Oxydation zur Bildung von Tri- beziehungsweise Tetrachlorchinon kam.

Anfangs wurde angenommen, daß mit dieser Bildung von Chloranil die Chlorierung ein Ende habe, weil die Reaktionsbedingungen nicht mehr steigerungsfähig erschienen. Es zeigte sich jedoch, daß durch längeres Erhitzen bei Siedetemperatur der Chlorsulfonsäure, sowie durch Ausdehnung der Reaktionsdauer auf 100 Stunden und mehr eine erschöpfende Chlorierung erreicht werden konnte, als deren Ergebnis Hexachlorbenzol erhalten wurde. Daß die Bildung von Perchlorbenzol nicht neben, sondern aus Chloranil stattfand, wurde erwiesen, indem von Chloranil ausgehend auch das Perchlorbenzol erhalten werden konnte.

Nachfolgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen der Natur des entstandenen Produktes und der Temperatur, Konzentration und Reaktionsdauer.

Temperatur	K o n z e n t r a t i o n					
	1- bis 5-fache Menge	2- bis 5-fache Menge	10- bis 30fache Menge		30- bis 50fache Menge	
			sofort	1 bis 5 Stunden	2 bis 15 Stunden	15 bis 50 Stunden
0° C.	Disulfosäure	Disulfosäure	Disulfosäure + Disulfochlorid			
Zimmer- temperatur	Di- sulfosäure	Disulfosäure + Disulfochlorid	Di- sulfochlorid	Dis- Hochchlorid		
110° C.				Di- + Tri- sulfochlorid	Tri- sulfochlorid	
150° C. -160° C.				Tri- + Di- sulfochlorid	Tri- sulfochlorid	Trichlor- chinon + Chlor- anil Chloranil + Per- chlor- benzol

Für die gesperrt gedruckten Produkte sind die angegebenen Reaktionsbedingungen in bezug auf Ausbeute die besten.

Versuchsteil.

I. Darstellung der Resorcin-4, 6-disulfosäure.

7 g fein pulverisiertes Resorcin wurden in 20 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff suspendiert und 15 g destillierte Chlorsulfonsäure durch einen Tropfentrichter langsam zufließen gelassen. Unter stürmischer Salzsäureentwicklung fiel zunächst ein weißer Körper aus, worauf der Inhalt des Kolbens vollständig erstarrte. Es wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und das äußerst hygroskopische Produkt rasch abgesaugt.

Der Filtrierückstand gab in Wasser gelöst und mit Pottasche neutralisiert 20 g eines krystallisierten Kaliumsalzes, das mit Phosphorpentachlorid auf 130 bis 140° erhitzt, dann in Wasser gegossen ein dickes, gefärbtes, öliges, alsbald jedoch zu einer käsigen Masse erstarrendes Chlorid gab. In Äther aufgenommen und nachher aus Ligroin umkrystallisiert schieden sich verfilzte weiße Nadeln ab, die durch den konstanten Schmelzpunkt von 122 bis 123° und durch den Mischschmelzpunkt mit dem von Pollak und Wienerberger¹ hergestellten 1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid, sowie durch die Analyse des vakuumtrockenen Produktes mit obigem Chlorid identifiziert wurden.

0·2486 g Subst.: 0·1938 g CO₂, 0·0168 g H₂O.

C₆H₂O₁Cl₂S₂ ber.: C 20·93, H 0·59;

gef.: C 21·26, H 0·76.

Da das entstandene *m*-Dichlorbenzoldisulfochlorid von oben angeführten Forschern wohl definiert wurde, ist die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Resorcin entstandene Verbindung mit der von H. Fischer² aufgefundenen Resorcin-4,6-disulfosäure identisch.

Wurde bei der Chlorierung die Temperatur sowie die Einwirkungsdauer etwas gesteigert, so bildete sich neben dem besprochenen Chloride eine kleine Menge eines beim Aufnehmen mit Äther ungelöst verbleibenden Produktes, welches in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und vielleicht ein Sulfonylid darstellen könnte, wie solche Anschütz³ mit Hilfe von Phosphorpentachlorid bereits wiederholt dargestellt hat.

¹ M. f. Ch. 35, 1472 (1914).

² M. f. Ch. 2, 331 (1881).

³ Ann. 415, 64 (1918) und B. 45, 2378 (1912).

Es möge betont werden, daß trotz vielfacher Variationen der Versuchsbedingungen, es bisher nicht gelungen ist, mit Chlorsulfonsäure eine Resorcinmonosulfosäure oder -monosulfochlorid herzustellen.

Bei einem weiteren Versuche wurden 5 g pulverisiertes Resorcin langsam unter ständigem Rühren in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Es trat heftige Reaktion ein und unter Entströmen von Salzsäuregas löste sich das Resorcin auf, wobei die Temperatur auf 80 bis 90° stieg. Aus der braun gefärbten Lösung konnte das entstandene Resorcindisulfochlorid auf zweierlei Weise isoliert werden. Entweder blieb das Reaktionsgemisch ein bis zwei Tage stehen, nach welcher Zeit das Chlorid in groben farblosen Prismen auskristallisierte, oder — diese Methode ist wegen der besseren Ausbeute vorzuziehen — es wurde in 300 bis 400 cm^3 Salzsäure vorsichtig ausgegossen. Das Disulfochlorid setzte sich hierbei als weiße krystallinische Masse zu Boden und konnte über Glaswolle oder in einem gläsernen Goochtiegel von der saueren Lauge getrennt werden. Getrocknet wurde am besten über Ton. Die Ausbeute an dem bei 165° schmelzenden Rohprodukt betrug 90% der theoretisch berechneten. Die Verbindung war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. In Wasser, Alkohol und Aceton löste sich das Disulfochlorid unter Verseifung auf, in absolutem Äther hingegen war es leicht löslich ohne Veränderung zu erfahren. Am besten eignete sich zur Reinigung Schwefelkohlenstoff, in dem das Disulfochlorid allerdings nur sehr wenig löslich war. Durch wiederholtes Auskochen mit dem letztgenannten Lösungsmittel und neuerliches Umkrystallisieren der in Lösung gegangenen Anteile wurden kleine Prismen vom konstanten Schmelzpunkt von 178 bis 179° erhalten. Das so gereinigte Produkt gab mit Eisenchloridlösung eine tiefrote Färbung. Bei längerem Stehen an der Luft verwitterten die Krystalle unter Rotfärbung.

Die Analysen ergaben Werte, die mit der Formel $C_6H_4O_6Cl_2S_2$ eines Resorcindisulfochlorides gut übereinstimmen. Die Schwefelbestimmung wurde nach Asbóth ausgeführt, da die Bestimmung nach Carius zu niedrige Werte lieferte.¹

0·1372 g Subst.:	0·1186 g CO_2 ,	0·0182 g H_2O ,
0·1846 g >	0·1591 g CO_2 ,	0·0301 g H_2O ,
0·2313 g >	0·2192 g AgCl,	
0·2049 g >	0·1935 g AgCl,	0·3163 g $BaSO_4$.

$C_6H_4O_6Cl_2S_2$ ber.: C 23·45; H 1·31; Cl 23·09; S 20·89;

gef.: C 23·58, 23·51; H 1·48, 1·82; Cl 23·44, 23·36; S 21·20.

Auch die Bestimmung der Verseifungszahl gab Werte, die mit der Formel eines Resorcindisulfochlorides gut übereinstimmen.

¹ Auch der Chlorwert kann, wie diesbezügliche Versuche zeigten, bei der Asbóth-Bestimmung neben Schwefel bestimmt werden.

Die Verseifung wurde teils in der Kälte durch längeres Stehen mit einer $\frac{1}{10}$ -*n*-Sodalösung vorgenommen, teils in der Hitze mit $\frac{1}{2}$ *n* alkoholischer Lauge.

1. 0·1711 *g* Subst. verbrauchten

a) bei sofortiger Titration 21·15 *cm*³ zirka $\frac{1}{10}$ -*n*-Sodalösung (1 *cm*³ = 0·005114 *g* Na₂CO₃);

b) nach zwölfstündigem Stehen noch weitere 0·78 *cm*³ Na₂CO₃. Hierauf mit zirka $\frac{1}{2}$ *n* alkoh. Kalilauge (1 *cm*³ = 0·02609 *g* KOH) gekocht, wurde kein Verbrauch konstatiert;

2. *c*) 0·2007 *g* Subst. verbrauchten bei halbstündigem Stehen 26·88 *cm*³ Sodalösung (1 *cm*³ = 0·005114 *g* Na₂CO₃);

3. 0·1836 *g* Subst. verbrauchten

d) bei sofortiger Titration 4·80 *cm*³ einer zirka $\frac{1}{2}$ *n* alkoh. Lauge (1 *cm*³ = 0·02609 *g* KOH) und

e) beim weiteren Kochen noch 0·44 *cm*³ ebiger Lauge.

4. *f*) 0·1958 *g* Subst. verbrauchten beim Kochen 5·41 *cm*³ zirka $\frac{1}{2}$ *n* alkoh. Lauge (1 *cm*³ = 0·02609 *g* KOH);

C₆H₄O₂(SO₂Cl)₂ ber.: Verseifungszahl in Na₂CO₃ 690; in KOH 731;

gef.: » » Na₂CO₃ 632 (*a*); in KOH 682 (*d*)

655 (*a* + *b*); 745 (*d* + *e*)

685 (*c*); 721 (*f*).

Zur weiteren Charakterisierung des Resorcindisulfochlorids wurden 5 *g* des Rohproduktes in ätherischer Lösung mit einer ätherischen Lösung von 3·5 *g* frisch destilliertem Anilin versetzt. Das allmählich in Sieden geratende Gemenge wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Wird der Ätherrückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, so bleibt nur das in Wasser schwer lösliche Anilid (6 *g*) ungelöst zurück, welches sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle in Form prächtiger weißer Nadeln abscheidet. Diese zeigen den konstanten Schmelzpunkt von 262°, sind in Alkohol, Aceton leicht, in Äther etwas schwerer löslich. Auch Kalilauge löst das Anilid — offenbar unter Bildung eines Kaliumsalzes — auf. Aus der alkalischen Lösung kann das Anilid durch Säure unverändert gefällt werden. Die alkoholische Lösung des Anilids gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Die Analysen stimmten gut auf die Formel C₁₈H₁₆O₆N₂S₂ eines Resorcindisulfanilides.

0·1162 *g* Subst.: 0·2205 *g* CO₂, 0·0387 *g* H₂O,

0·1098 *g* » : 0·2058 *g* CO₂, 0·0362 *g* H₂O,

0·1022 *g* . : 0·1135 *g* BaSO₄,

0.697 mg Subst.: 0.578 cm^3 N (20° C. und 742 mm).

5.285 mg „ : 0.318 cm^3 N (18.5° C. und 756 mm);

$C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ ber.: C 51.39; H 3.84; N 6.67; S 15.26;

gef.: C 51.75, 51.12; H 3.73, 3.69; N 6.78, 7.01; S 15.25.

5 g Resorcindisulfochlorid wurden durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Ammoncarbonat und Ammoniak in ein braunes Rohamid übergeführt (Ausbeute 4 g). Da das Amid in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und, einmal in Wasser gelöst, mit Alkohol nicht mehr ausfällbar war, wurde es zuerst am Rückflußkühler in Alkohol suspendiert und mit Wasser bis zum Eintritt der vollständigen Lösung versetzt. Aus der so erhaltenen Lösung fiel die Verbindung durch teilweises Einengen im Vacuum wieder aus. Durch Wiederholung dieser Operation und nachherigem Auskochen mit Alkohol konnte das Amid rein weiß erhalten werden. Beim Erhitzen bis 300° zeigte es keinen Schmelzpunkt. In konzentrierter Salzsäure war das Amid in der Hitze löslich; ebenso in Kalilauge. Mit Eisenchlorid gab es eine dunkelrote Färbung.

Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab einen Stickstoffwert, der mit der Formel $C_6H_8O_6N_2S_2$ eines Resorcindisulfamides gut übereinstimmte.

0.1828 g Subst.: 16.5 cm^3 N (21° C. und 750.5 mm).

$C_6H_8O_6N_2S_2$ ber.: N 10.45;

gef.: N 10.35.

Um die Stellung der Substituenten in dem vorliegenden Resorcindisulfochlorid einwandfrei zu ermitteln, wurden 5 g der trockenen rohen Verbindung mit der zweieinhalbfachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben und zwei Stunden am Ölbad bei 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser ausgegossen, wobei das Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit erstarrte.

Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin konnte das Produkt mit dem von Pollak und Wienerberger dargestellten 1,3-Dichlorbenzol 4,6-disulfochlorid durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (122 bis 123°) einwandfrei identifiziert werden. Eine Chlorbestimmung gab den für die Formel $C_6H_2O_4Cl_4S_2$ berechneten Wert.

0.2008 g Subst.: 0.3340 g AgCl.

$C_6H_2O_4Cl_4S_2$ ber.: Cl 41.23;

gef.: Cl 41.15.

Dem gefundenen Resorcindisulfochlorid kommt also, wie erwartet, die Stellung eines 1,3-Dioxybenzol 4,6-disulfochlorids zu.

2 g Resorcindisulfochlorid wurden im Nickeltiegel mit der vierfachen Gewichtsmenge Kalilauge verrieben und bei 250 bis 280° Innentemperatur zirka eine Stunde geschmolzen, wobei die anfangs dunkle Schmelze unter Gasentwicklung allmählich heller wurde. Die nach dem Erkalten und Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure beim Ausschütteln mit Äther erhaltene gelbe Lösung hinterließ, über Chlorcalcium getrocknet, beim Abdestillieren ein braunes Öl, das mit einem mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan die charakteristische rotviolette Reaktion des Phloroglucins gab. Durch Umlösen aus Wasser konnte das Öl zur Krystallisation gebracht werden. Die braun gefärbten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt von 212°, während käufliches reines Phloroglucin bei 218° schmilzt.

II. Kupplungsversuche mit Resorcindisulfanilid.

Eine konzentrierte alkalische Lösung von 1.8 g reinem Resorcindisulfanilid wurde mit der einfach-, doppelt- und dreifach molaren Menge von diazotiertem *p*-Nitranilin unter den normalen Kupplungsbedingungen versetzt. Bei allen drei Kupplungsversuchen schied sich anscheinend ein und derselbe rote Farbstoff ab, der in Kalilauge beträchtlich löslich war und durch Säure wieder ausgefällt werden konnte. Die an sich schwierige Reinigung erfolgte am besten, indem der Farbstoff in Ligroin suspendiert und dann am Rückflußkühler langsam in der Hitze durch Zugabe von Aceton in Lösung gebracht wurde. Beim Abkühlen krystallisierte dann der Azofarbstoff in kleinen roten verfilzten Nadeln aus, die mit wenig Äther nachgewaschen wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren lag der konstante Schmelzpunkt schließlich bei 246 bis 247°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Werte, die zwar mit den für die Formel $C_{24}H_{19}O_8N_5S_2$ eines Monoazofarbstoffes berechneten nicht ganz gut übereinstimmten, jedoch an der Bildung einer derartigen Verbindung kaum einen Zweifel ließen.

2.881 mg Subst.: 0.288 cm³ N (18° C. und 755 mm),

2.777 mg » : 0.277 cm³ N (19.5° C. und 748 mm).

Monoazoverbindung $C_{24}H_{19}O_8N_5S_2$ ber.: N 12.30;

Disazoverbindung $C_{30}H_{22}O_{10}N_8S_2$ ber.: N 15.60;

gef.: N 11.65; 11.46.

Zum Zwecke des Vergleiches sollte ein Kupplungsversuch mit Dichlorbenzoldisulfanilid angestellt werden. Das für diesen Versuch notwendige Anilid wurde bereitet, indem 3 g reines Dichlorbenzoldisulfochlorid mit überschüssigem frisch destilliertem Anilin in ätherischer Lösung digeriert wurden. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde der Äther abgedunstet und das Reaktionsgemisch in verdünnte Salzsäure eingetragen, wobei das Anilid ungelöst zurückblieb. Das Rohanilid wurde mehrmals aus

verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt bei 235°. In Aceton, Alkohol und Kalilauge war das Produkt leicht, in Wasser unlöslich. Eisenchlorid gab in alkoholischer Lösung keine Farbreaktion.

Die mit dieser Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab Werte, die mit der Formel $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2$ eines 1,3-Dichlorbenzol 4,6-disulfanilids gut übereinstimmen.

0.1143 g Subst.: 6.12 cm^3 N (18° C. und 752 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2$ ber.: N 6.13;

gef.: N 6.22.

Die mit diesem Anilid unter Anwendung von diazotiertem *p*-Nitranilin ausgeführten Kupplungsversuche verliefen negativ. Das Anilid konnte aus der Diazolösung unverändert wiedergewonnen und mittels Schmelzpunkt identifiziert werden.

III. Darstellung des Resorcintrisulfochlorids und -trisulfanilids.

5 g pulverisiertes Resorcin wurden in 250 g Chlorsulfonsäure eingetragen und zwei Stunden am Ölbad bei 110° Außentemperatur erhitzt. Diese Temperatur und Reaktionsdauer erwies sich nach den verschiedenen Versuchen als die beste und mußte genau eingehalten werden, da sonst eine Einbuße an Ausbeute und Verunreinigung des entstandenen Sulfochlorides eintrat. Nach dem Abkühlen wurde die braune Lösung in einen genügenden Überschuß von konzentrierter Salzsäure ausgegossen, wobei sich das Trisulfochlorid im Gegensatz zum Disulfochlorid nicht am Boden absetzte, sondern auf der Oberfläche als Gallerte zusammenballte. Das Produkt wurde über Glaswolle abgesaugt und am Tonteller getrocknet. Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt betrug etwa 85% der theoretisch berechneten. Das Produkt konnte auch direkt aus dem chlorsulfonsauren Reaktionsgemenge in Krystallen erhalten werden, wenn man die Lösung drei Tage in der Kälte stehen ließ. Dieses Sulfochlorid war in Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in allen übrigen organischen indifferenten in Anwendung gebrachten Lösungsmitteln hingegen so gut wie unlöslich. Es wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei sich prächtige weiße Nadeln an der Gefäßwandung absetzten, die schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 168° zeigten. In Wasser war die Verbindung unter Verseifung außerordentlich leicht löslich und zeigte in dieser Lösung ebenso wie in alkoholischer mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

Die im Vacuum zur Konstanz getrocknete Verbindung gab Analysenwerte, die auf die Formel $C_6H_3O_8Cl_3S_3$ eines Resorcintrisulfochlorides gut stimmten.

0·0936 g	Subst.:	0·0594 g	CO ₂ ,	0·0079 g	H ₂ O,
0·1467 g	»	: 0·0966 g	CO ₂ ,	0·0106 g	H ₂ O,
0·1316 g	»	: 0·1410 g	AgCl,		
0·1021 g	»	: 0·1076 g	AgCl,		
0·2001 g	»	: 0·3495 g	BaSO ₄	(nach	Asbóth).

C₆H₃O₈Cl₃S₃ ber.: C 17·75; H 0·75; Cl 26·23; S 23·72;

gef.: C 17·31, 17·96; H 0·94, 0·81; Cl 26·50, 26·07; S 23·99.

Auch das Trisulfochlorid verhält sich bei der Verseifung analog dem Disulfochlorid. Wie die nachfolgenden Bestimmungen erwiesen, war die Verseifungsgeschwindigkeit sogar anscheinend noch größer als beim Disulfochlorid, denn eine sofortige Titration mit Lauge zeigte, daß das Trisulfochlorid bereits quantitativ zur Säure verseift war.

1. 0·1416 g Subst. verbrauchten bei sofortiger Titration 4·46 cm³ zirka 1/2 n KOH (1 cm³ = 0·02653 g KOH). Nach zwölfstündigem Stehen war kein weiterer Verbrauch an Lauge zu konstatieren.

2. 0·1022 g Subst. verbrauchten nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler 3·21 cm³ zirka 1/2 n KOH (1 cm³ = 0·02653 g KOH).

C₆H₃O₂(SO₂Cl)₃ ber.: Verseifungszahl in KOH: 830;

gef.: » » KOH: 836, 833.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist die Verbindung offenbar als 1,3-Dioxybenzol-2,4,6-trisulfochlorid aufzufassen.

Zur Stütze dieser Annahme wurde die Überführung in das Anilid analog wie bei dem Dioxybenzoldisulfochlorid vorgenommen. Obwohl das hierbei erhaltene Anilid in einem Alkoholwassergemisch schwer löslich war, fiel es beim Abkühlen dieser Lösung nicht mehr aus. Auch aus der in der Hitze bereiteten wässrigen Lösung schied sich beim Erkalten das Anilid nicht wieder aus. Die anderen organischen Lösungsmittel, von denen nur Aceton das Anilid leicht löste, führten auch nicht zu einem günstigen Ergebnis. Von einem Umfällen aus Kalilauge und Wasser wurde Abstand genommen, weil diese Operation nur unter großen Verlusten an Anilid vorgenommen werden konnte. Mit Eisenchlorid zeigte das Produkt eine tief rotbraune Reaktion. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt (Fp. 243°) ausgeführt, nachdem dieses wiederholt mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen worden war. Sie stimmten gut auf die Formel C₂₄H₂₁O₈N₃S₃ eines Resorcintrisulfanilids.

0·1170 g Subst.: 0·2162 g CO₂, 0·0380 g H₂O,

0·2103 g » : 0·3864 g CO₂, 0·0744 g H₂O,

0·1170 g » : 7·5 cm³ N (16° C. und 739 mm).

C₂₄H₂₁O₈N₃S₃ ber.: C 50·05; H 3·68; N 7·30;

gef.: C 50·40, 50·11; H 3·63, 3·96; N 7·36.

Zur weiteren Charakterisierung des dargestellten Resorcintrisulfochlorides wurden 5 g dieses Chlorides mit der fünffachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid bei 130 bis 140° am absteigenden Kühler durch drei Stunden behandelt. Nach dem Abkühlen und Ausgießen in Eiswasser schied sich ein sirupartiges Produkt ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Beim Abdunsten der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung krystallisierte das Sulfochlorid meist schon in kleinen Nadeln aus. Aus 25 g Resorcintrisulfochlorid wurden 10 g Rohprodukt erhalten. Da das Produkt jedoch in Äther zu leicht löslich ist, kann es auf diesem Wege nicht ganz rein erhalten werden. Auch in den anderen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, war die erhaltene Verbindung leicht löslich, weshalb die Reinigung sich äußerst schwierig gestaltete. Aus Ligroin, in dem der Körper schwer löslich war, krystallisierte er beim Abkühlen nur sehr träge und fiel beim Einengen der Lösung meist wieder als Öl aus. Am geeignetesten zur Reinigung erwies sich ein Gemisch von Benzol-Benzin. Ganz rein konnte die Verbindung durch Sublimation erhalten werden. Die auf diesem Wege gewonnenen weißen langen Nadeln schmolzen bei 175° und zeigten mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Reaktion.

Die Analysen wurden teilweise mit dem in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen Sublimationsprodukte (*a*), teilweise mit den aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystallen (*b*) durchgeführt, die bei zirka 169 bis 170° schmolzen. Es zeigte sich, daß die Analysen beider Fraktionen mit der Formel $C_6HO_4Cl_3S_2$ in gleich guter Übereinstimmung standen.

0·1050 g Subst. (*b*): 0·0758 g CO_2 , 0·0051 g H_2O ,

0·1091 g » (*b*): 0·0781 g CO_2 , 0·0059 g H_2O ,

5·517 mg » (*a*): 3·813 mg CO_2 , 0·202 mg H_2O ,

3·236 mg » (*a*): 2·229 mg CO_2 , 0·150 mg H_2O ,

0·1559 g » (*b*): 0·2931 g AgCl,

0·1300 g » (*b*): 0·2462 g AgCl, 0·1571 g $BaSO_4$.

$C_6HO_4Cl_3S_2$ ber.: C 19·02; H 0·27; Cl 46·85; S 16·95;

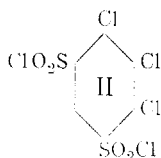
gef.: C 19·69, 19·52, 18·85, 18·79; H 0·54, 0·61, 0·41, 0·32;

Cl 46·51, 46·85; S 16·60.

Auf Grund dieser Analysenergebnisse mußte angenommen werden, daß außer dem Ersatz der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor auch eine der drei Sulfochloridgruppen des Resorcintrisulfochlorids eliminiert und durch Chlor ersetzt worden war.

Da die zwischen den beiden Hydroxylgruppen eingelagerte Sulfochloridgruppe die unstabilste sein dürfte, kann angenommen werden, daß das Chloratom an ihre Stelle getreten war. Auf Grund

dieser Überlegung dürfte demnach der Verbindung die Formel II eines 1-, 2-, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfochlorids zukommen.



Um die Annahme des Austausches einer Sulfochloridgruppe gegen Chlor noch zu stützen, wurde aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltenen Produkte auch das Anilid hergestellt.

3 g des rohen Trichlorbenzoldisulfochlorides wurden mit überschüssigem Anilin versetzt und in der üblichen Weise durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure aufgearbeitet. Das entstandene Anilid schied sich als dickes schwarzes Öl ab und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Da es in Kalilauge leicht löslich und mit verdünnten Säuren unverändert wieder ausfällt war, wurde es auf diesem Wege mehrere Male umgefällt und so in fester Form und einheitlich erhalten. Fp. 100 bis 110°.

Die mit diesem stark gefärbten Produkt ausgeführten Analysen ergaben Werte, die infolge der ungenügenden Reinigung zwar nicht schön stimmten, aber doch an der Formel eines 1, 2, 3-Trichlorbenzol 4, 6-disulfanilids $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl_3S_3$ kaum einen Zweifel ließen.

$$0.1024 \text{ g Subst.} : 0.1620 \text{ g CO}_2, 0.0173 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$0.1976 \text{ g } > : 0.1661 \text{ g AgCl}.$$

Dichlorbenzoltrisulfanilid $C_{21}H_{19}O_6N_3Cl_2S_3$ ber.: C 47.02; H 3.13; Cl 11.58:

Trichlorbenzoldisulfanilid $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl_3S_3$ > : C 43.94; H 2.66; Cl 21.64:

gef.: C 43.15; H 1.89; Cl 20.79.

Auch das Resorcintrisulfochlorid wurde ähnlich wie das Disulfochlorid der Kalischmelze unterworfen. Bisher konnte als einziges Produkt dieser Reaktion Phloroglucin, wenn auch nur in Spuren durch die Fichtenspanreaktion, nachgewiesen werden.

IV. Über oxydierende und erschöpfend-chlorierende Einwirkung der Chlorsulfonsäure.

5 g Resorcin wurden in die vierzigfache Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure eingetragen und 25 Stunden auf eine Außentemperatur von 150 bis 160° erhitzt. Nach dieser Zeit war ein großer Teil der Säure abdestilliert und im Kolben deutlich ein krystallisiertes Produkt erkennbar, das teilweise aus dem Reaktionsgemenge an die Gefäßwand sublimierte. Beim Eingießen in Wasser blieben die Krystalle ungelöst, wodurch sie bequem von eventuell beigemengtem

Sulfochlorid getrennt werden konnten. Die unlöslichen glänzenden gelben Schuppen schmolzen bei zirka 255° , was auf ein durch Trichlorchinon (Fp. 165°) verunreinigtes Tetrachlorchinon (Fp. 270 bis 280°) hinzuweisen schien.¹ Die für Chloranil charakteristische rote Färbung bei Zusatz von Kalilauge trat dementsprechend ein. Aus der so erhaltenen alkalischen Lösung konnte Chloranilsäure mit verdünnten Säuren ausgefällt werden. Mit Wasserdampf war das Produkt flüchtig. Eine Trennung des Chloranils von der Beimengung konnte bisher nicht erzielt werden. Auch durch längere Einwirkungsdauer wurde kein reines Tetrachlorchinon erhalten, da sich bei dieser Abänderung der Versuchsbedingungen allmählich weiße Nadeln an der Kolbenwand abschieden, die sich als Perchlorbenzol erwiesen. Um namhafte Mengen der letztgenannten Verbindung zu erhalten, mußte jedoch die Reaktionsdauer ganz wesentlich verlängert werden.

5 g Resorcin wurden in 500 g Chlorsulfonsäure eingetragen und 110 Stunden auf 160 bis 170° erwärmt. Der Kolben mußte mit einem Uhrglas bedeckt sein, weil sonst gegen Ende der Reaktion mit der entweichenden Chlorsulfonsäure die weißen Nadeln des Reaktionsproduktes wegsublimierten. Nach Ablauf der angegebenen Zeit hinterblieb meist ein schmutziger Krystallbrei, der in Wasser ausgegossen wurde. Aus 96%igem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmolzen die prächtigen langen weißen Nadeln konstant bei 228° .² (Ausbeute 1 g.) Der Schmelzpunkt und die nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ließen an der Bildung von Hexachlorbenzol keinen Zweifel.

0·0762 g Subst.: 0·2303 g AgCl.

C_6Cl_6 ber.: Cl 74·71;

gef.: Cl 74·77.

¹ Graebe, A. 263, 19 (1891), beobachtete bereits bei mit Trichlorchinon verunreinigtem Chloranil auch einen ähnlichen Schmelzpunkt.

² Beilstein und Kuhlberg, A. 150, 310 (1869), geben korr. $227\cdot6^{\circ}$ an.