

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

III. Mitteilung¹

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

Im Verlaufe der Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole wurde bereits das Verhalten des Phenols, der drei isomeren Kresole, sowie dasjenige des Resorcins studiert. In vorliegender Mitteilung soll über die Ergebnisse der Behandlung von Brenzkatechin, Hydrochinon und Salicylsäure mit der genannten Säure berichtet werden, wobei in erster Reihe diejenigen Derivate untersucht wurden, welche für die Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure charakteristisch sind.

In der Literatur finden sich noch keine Angaben über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf freies Brenzkatechin vor. Bei der Sulfurierung mit Schwefelsäure erhielt Cousin² aus Brenzkatechin eine Monosulfosäure, beziehungsweise bei der Einwirkung einer 30% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure die Disulfosäure. Erstere konnte C. Gentsch³ mit der bereits von Barth und M. v. Schmidt⁴ durch Erhitzen von phenoldisulfosauerm Natrium mit überschüssigem Kalihydrat erhaltenen Säure identifizieren. Ferner sind bereits die Kaliumsalze der Brenzkatechinmono- und dischwefelsäure, welche Baumann⁵ durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf Brenzkatechin erhalten hatte, sowie ein neutraler Schwefligsäureester des Brenzkatechins, den Anschütz⁶ bei der Einwirkung von Thionylchlorid isolieren konnte, bekannt. Mit Chlorsulfonsäure wurde bisher lediglich das Guajacol behandelt, wobei Lumière und Perrin⁷ zunächst Guajacolschwefelsäure erhielten, die dann in eine Guajacolmonosulfosäure umgewandelt werden konnte, die offenbar mit der von F. Tiemann und P. Koppe⁸ dargestellten identisch sein dürfte.

¹ Frühere Mitteilungen siehe M. f. Ch., 46, 383 und 499 (1925).

² Ann. d. Chim. et Phys. (VII), 13, 508 (1898); Bl. (3), 11, 103 (1894).

³ B. 43, 2018 (1910).

⁴ B. 12, 1260 (1879).

⁵ B. 11, 1913 (1878).

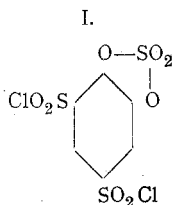
⁶ B. 27, 2752 (1894).

⁷ Bl. (3), 29, 1228 (1903).

⁸ B. 14, 2019 (1881).

Das Kaliumsalz der Guajacolschwefelsäure hatten die letztgenannten Autoren ebenfalls bereits dargestellt, und zwar durch Behandeln des Guajacols mit Kaliumpyrosulfat.

Die nachstehenden mit Brenzkatechin ausgeführten Versuche ergaben nun in der Hauptsache zwei Verbindungen, und zwar das Disulfochlorid des freien Brenzkatechins und das Disulfochlorid des an beiden Hydroxylgruppen durch denselben Schwefelsäurerest veresterten Brenzkatechins. Dem ersteren analoge Körper (Sulfochloride der freien Phenole) waren bei sämtlichen bisher behandelten Phenolen erhalten worden, während die zweite Verbindung, deren Analoga bei den anderen Phenolen nicht beobachtet werden konnten, für die Orthoständigkeit der zwei reaktionsfähigen Hydroxylgruppen charakteristisch erscheint. Daß die Chlorsulfonsäure auch mit den Hydroxylgruppen in Reaktion treten kann, wurde bereits beim *m*-Kresol gezeigt.¹ Während jedoch in dem erwähnten Falle der neutrale Ester durch Bindung von 2 Kresylresten entsteht, bildete sich beim Brenzkatechin infolge der Orthoständigkeit der Hydroxylgruppen aus einer Molekel Brenzkatechindisulfochlorid durch Hinzutreten einer weiteren Molekel Chlorsulfonsäure der neutrale Schwefelsäureester des Brenzkatechindisulfochlorids (I).



Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde sie in das Anilid, beziehungsweise in das Methylanilid übergeführt. Letzteres erwies sich in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel als durch Diazomethan nicht angreifbar.

Ein Monosulfochlorid konnte beim Brenzkatechin analog wie bei den andern isomeren Dioxybenzolen nicht erhalten werden.

Die im Verlauf der Versuche erhaltenen Brenzkatechinsulfonsäuren, die für die Chlorsulfonsäureeinwirkung nicht charakteristisch sind, wurden nur in dem Falle genauer untersucht, wo durch ihre Untersuchung ein Einblick in die bei verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedenartige Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure möglich schien.

Bei der experimentellen Aufarbeitung erwies sich auch hier, und zwar speziell bei der Darstellung des Brenzkatechindisulfochlorids, ähnlich wie dies zuerst beim Phenol und den drei Kresolen konstatiert wurde,² das Ausgießen des Reaktionsproduktes in kon-

¹ M. f. Ch., 46, 383 (1925).

² M. f. Ch., 46, 383 (1925).

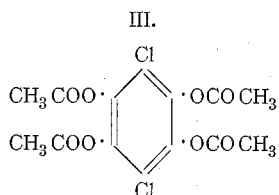
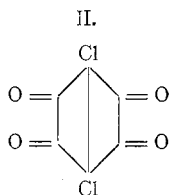
zentrierte Salzsäure statt in Wasser, zwecks Vermeidung einer Verseifung als notwendig.

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydrochinon wurde die auffällige Beobachtung gemacht, daß bei diesem Dioxycbenzol, im Gegensatz zu den bisher untersuchten Phenolen, keine Sulfochloride erhalten werden konnten. Es wurden vielmehr von wasserunlöslichen Stoffen nur solche gefaßt, deren Entstehung auf eine oxydierend-chlorierende, beziehungsweise chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure zurückzuführen war. Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde bereits im Falle des Resorcins¹ beobachtet.

Bei der gelinden Einwirkung der Chlorsulfonsäure entstanden nämlich offenbar nur Sulfosäuren, während bei energischerer Einwirkung der Säure — neben größeren Mengen von Pentachlorphenol — Chloranil erhalten wurde. Außer diesen beiden Derivaten konnte bei dieser Reaktion noch ein dritter Körper in sehr kleiner Menge beobachtet werden, der rot gefärbt war und im Verlauf der Untersuchung als *p*-Dichlordichinoyl erkannt wurde.

Zur Identifizierung des Chloranils diene neben dessen physikalischen Konstanten die charakteristische Umwandlung in chloranilsaures Kalium, während das Vorliegen von Pentachlorphenol durch Analyse und Schmelzpunkt sowie Darstellung seines Methyläthers² erwiesen wurde.

Die als *p*-Dichlordichinoyl angesprochene Verbindung (II.) ließ sich in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution mit Acetylchlorid nicht acetylieren. Sie konnte aber durch reduzierende Acetylierung in die bereits von Graebe bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrochloranilsäure erhaltene Tetraacetylhydrochloranilsäure vom Schmelzpunkt 235°³ (III) übergeführt werden.



Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Salicylsäure konnte unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen lediglich ein Mono-, beziehungsweise ein Disulfochlorid der Salicylsäure gefaßt werden. Erstere Verbindung wurde bereits im D. R. P. Nr. 264.786 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co.⁴ ferner auch von Jessie Stewart⁵ beschrieben. Nach den Angaben des Patentes erfolgt die

¹ M. f. Ch. 46, 503 (1925).

² A. Weber und N. Wolff, B. 18, 336 (1885).

³ Graebe, A. 146, 34 (1868).

⁴ Frdl. XI. 214.

⁵ Journ. Chem. Soc., 121, 2559 (1922).

Darstellung bei 30 bis 40°, während Jessie Stewart durch eine Stunde auf 75° erhitzt. Wir konnten beobachten, daß das Monosulfochlorid bereits bei Zimmertemperatur entsteht, wobei die von Stewart angegebene Ausbeute von 60% der Theorie erzielt wurde. Die auch von genanntem Autor beobachtete leichte Verseifbarkeit des Salicylsäuremonosulfochlorides konnte durch das bereits wiederholt mit Vorteil verwendete Ausgießen in konzentrierter Salzsäure vermieden werden. Wurde die Einwirkung der Chlorsulfonsäure bei 130 bis 140° vorgenommen, so entstand das Salicylsäuredisulfochlorid. Bei weiterer Variation der Versuchsbedingungen gelang es bisher nicht, andere wasserunlösliche Produkte zu erhalten. Bei der Wechselwirkung von einem Mol Salicylsäure und einem Mol chlorsulfonsaurem Natrium trat erst bei 200° Reaktion ein, wobei nur Phenol gefaßt werden konnte.

Versuchsteil.

I. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Brenzkatechin.¹

Beim Hinzufügen von 5 g Brenzkatechin zu 50 g Chlorsulfonsäure begann sich im Kolben nach 24stündigem Stehen eine krystallinische Masse abzuscheiden, welche offenbar aus Brenzkatechindisulfosäure bestand. Nach dem Auflösen derselben in Wasser und Eindunsten im Vakuum unter jeweiligem Ersatz des verdampften Wassers, bis im Destillate keine Cl-Ionen nachweisbar waren, wurde die Brenzkatechinsulfosäure in das Bariumsalz übergeführt. Die im Vakuum sich abscheidenden Krystalle wurden durch Umkrystallisation aus 50prozentigem Alkohol gereinigt. Die Bariumbestimmungen der bei 100° zur Konstanz gebrachten Substanz gaben Werte, welche mit den für die Formel $C_6H_4O_8S_2Ba$ eines Bariumsalzes einer Brenzkatechindisulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1897 g Substanz gaben 0·1084 g $BaSO_4$;

0·1618 g » » 0·0922 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_4O_8S_2Ba$: Ba 33·88%;

gef.: Ba 33·62, 33·53%.

Durch Einwirkung von 30% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure hatte bereits Cousin² das vorliegende Bariumsalz der Brenzkatechindisulfosäure hergestellt. Er schrieb demselben die Konstitution einer 1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfosäure (1,2-Dioxybenzol-4,6-disulfosäure) zu.

Wurden 5 g Brenzkatechin in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch 1½ Stunden im Ölbad auf 110° erhitzt und

¹ Versuche von Rudolf Pollak.

² Ann. de Chim. et Phys. (VII), 13, 508 (1898); Bl. (3), 11, 103 (1894).

dann, um eine Verseifung zu vermeiden, in konzentrierte Salzsäure gegossen, so schied sich an der Oberfläche eine zähe Masse ab, die durch Abpressen auf einem Tonteller möglichst von der noch anhaftenden Säure befreit werden konnte. (Rohausbeute 7·5 g). Die so erhaltene Substanz wurde wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, die vereinigten Schwefelkohlenstoffauszüge (900 cm^3) auf ungefähr 250 cm^3 abdestilliert, worauf beim Stehen nach einiger Zeit Krystalle in Form von Büscheln sich abzuscheiden begannen. Die abgesaugten, etwas gefärbten Krystalle wurden — aus Benzin, worin sie schwer löslich sind, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert — vollständig weiß und zeigten hierauf den konstanten Schmelzpunkt bei 149 bis 150° (unter Zersetzung). Die Ausbeute an reinem Produkt, das mit Eisenchlorid die für zwei orthoständige freie Hydroxylgruppen charakteristische grüne Färbung zeigte, betrug 3 g. Es war in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin und Benzol. Schon in kaltem Wasser löste es sich nach einigen Minuten und zeigte dann deutliche Chlorreaktion, was auf die Anwesenheit leicht verseifbarer Sulfochloridgruppen hinwies. Die Analysen und Verseifungszahlen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_6H_4O_6Cl_2S_2$ eines Brenzkatechindisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1353 g Substanz gaben 0·1173 g CO_2 , 0·0189 g H_2O ;
 0·1108 g > > 0·0946 g CO_2 , 0·0160 g H_2O ;
 0·1563 g > > 0·1477 g AgCl, 0·2398 g $BaSO_4$;
 0·1956 g > > 0·1835 g AgCl, 0·3030 g $BaSO_4$;
 0·1675 g > verbr. 4·49 cm^3 alkohol. KOH (0·48036 n) entspr. 0·1210 g KOH;
 0·1582 g > > 4·36 cm^3 > KOH (0·48036 n) > 0·1175 g KOH.

Ber. für $C_6H_4O_6Cl_2S_2$: C 23·45%; H 1·31%; Cl 23·09%; S 20·89%;
 für 4 KOH 730·8;

gef.: C 23·64, 23·29%; H 1·56, 1·62%; Cl 23·38, 23·21%; S 21·07,
 21·28%; für 4 KOH 722·5, 742·8.

In Übereinstimmung mit der für das früher besprochene Bariumsalz der Brenzkatechindisulfosäure angenommenen Konstitution war die vorliegende Verbindung als 1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfochlorid aufzufassen.

Wurden 5 g Brenzkatechin mit der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure durch 8 Stunden auf 150° erhitzt, so schied sich beim Eingießen des erkalteten Reaktionsproduktes in konzentrierte Salzsäure ein fester Körper ab. Das nach dem Abpressen nach Möglichkeit getrocknete Produkt (8·2 g) gab, aus Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, rein weiße prismatische Krystalle vom konst. Schmp. von 143°. Die Substanz ist ähnlich wie das Disulfochlorid des Brenzkatechins in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform schwer löslich, desgleichen auch

im Gegensatz zum Disulfochlorid in Äther; leicht löslich ist sie nur in Aceton. Gegen längeres Kochen mit Wasser war die Verbindung nicht beständig und zeigte die so erhaltene wässrige Lösung Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurereaktion, was auf das Vorhandensein von Sulfochloridgruppen und mit Hydroxyl veresterten Schwefelsäureresten hinweist. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, welche mit den für die Formel $C_6H_2O_8S_3Cl_2$ eines neutralen Schwefelsäureesters des Brenzkatechindisulfochlorids berechneten gut übereinstimmen.

0·1173 g Substanz gaben 0·0826 g CO_2 , 0·0085 g H_2O ;
 0·1204 g > > 0·0861 g CO_2 , 0·0076 g H_2O ;
 0·1293 g > > 0·1011 g AgCl, 0·2427 g $BaSO_4$;
 0·1441 g > > 0·1136 g AgCl, 0·2699 g $BaSO_4$.
 0·1810 g > verbr. 6·01 cm^3 alkohol. KOH (0·4760 n) entspr. 0·1605 g KOH;
 0·1675 g > > 5·69 cm^3 > KOH (0·4760 n) > 0·1520 g KOH;

Ber. für $C_6H_2O_8S_3Cl_2$: C 19·50%; H 0·55%; Cl 19·21%; S 26·06%;
 für 6 KOH 912;

gef.: C 19·20, 19·50%; H 0·81, 0·71%; Cl 19·34, 19·50%; S 25·78,
 25·72%; für 6 KOH 886·9, 907·3.

Die bei der Verseifung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ verlaufende Abspaltung eines Schwefelsäurerestes bewies, daß eine Schwefelsäuregruppe esterartig gebunden war.

0·1491 g Substanz gaben 0·0961 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_2O_4Cl_2S_2 (O_2SO_2)$: S 8·69%;

gef.: S 8·85%.

Zur Darstellung des Anilids wurden 3 g des neutralen Schwefelsäureesters des Brenzkatechindisulfochlorids in möglichst wenig Aceton gelöst und mit 6 Mol Anilin in acetonischer Lösung tropfenweise versetzt, wobei sofort unter schwacher Erwärmung ein Gemisch von Anilid und Anilinchlorhydrat als bräunlicher Niederschlag ausfiel, der bald den ganzen Kolben als dicker Brei erfüllte. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das erkaltete Reaktionsgemisch unter Nachwaschen mit kleinen Mengen Aceton scharf abgesaugt, um unverändertes Anilin zu entfernen. Der ungelöst verbleibende Rückstand wurde mit Aceton zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen solange Wasser zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen war, wozu rund 7 cm^3 Wasser benötigt wurden. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte das Anilid in farblosen, glänzenden Nadeln aus und konnte bei Wiederholung dieser Operation frei von jeder Beimengung von Anilinchlorhydrat erhalten werden. Die auf diese Weise rein dargestellte Substanz schmolz unter Zersetzung gegen 304°. Die Stickstoffbestimmung der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel

$C_{18}H_{14}O_8N_2S_3$ eines Anilids des neutralen Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure berechneten gut übereinstimmen.

0·1461 g Substanz gaben $7\cdot56\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (17° , 749 mm);

0·2098 g » » $10\cdot03\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (17° , 766 mm).

Ber. für $C_{18}H_{14}O_8N_2S_3$: $5\cdot81\%$;

gef.: $6\cdot00$, $5\cdot67\%$.

Das auf analoge Art dargestellte Methylanilid des neutralen Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 146° und gab einen Stickstoffwert, welcher mit dem berechneten gut übereinstimmte.

0·2115 g Substanz gaben $10\cdot16\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (16° , 754 mm).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_8N_2S_3$: N $5\cdot49\%$;

gef.: $5\cdot63\%$.

Beim Versetzen der ätherischen Lösung von Diazomethan mit dem Methylanilid des neutralen Schwefelsäureesters der Brenzkatechindisulfosäure trat in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel keine Reaktion ein.

II. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Hydrochinon.¹

Bei der Behandlung von Hydrochinon mit zehn Teilen Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde sowohl beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser, als auch in konzentrierter Salzsäure keine unlösliche Verbindung erhalten. Bereits beim Erhitzen auf 100° begann die Bildung von in Salzsäure unlöslichen Körpern. Für die Darstellung derselben erwies es sich am zweckmäßigsten, die Einwirkung bei etwa 150 bis 160° vorzunehmen.

Wird nach achtstündigem Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure aufgeschlemmt, so verbleibt beim Absaugen ein pulveriger, alkalischer Niederschlag. Durch Vakuumsublimation desselben wurde ein Gemenge von roten und gelben Krystallen erhalten, das in der Hauptsache mechanisch zerlegt werden konnte. Umkrystallisieren der gelben Krystalle aus Benzin und neuerliches Umkrystallisieren des in Benzin unlöslichen Anteiles aus Benzol führte neben einem Gemenge gelber und roter Krystalle auch zu goldgelben Blättchen vom konst. Schmelzpunkt von 288 bis 290° , die durch Mischschmelzpunkt mit Chloranil (Schmp. 290° ,²) welcher keine Depression ergab, mit genannter Substanz identifiziert werden konnten. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen von Chloranil lieferte die Behandlung mit Kalilauge, bei der die für Chloranilsäure charakteristische rotviolette Färbung entstand.

¹ Versuche von Viktor Weinmayr und Erich Malnic.

² Graebe A., 263, 19 (1891).

Für die Isolierung der beiden neben Chloranil sich bildenden Reaktionsprodukte erwies sich der nachstehend beschriebene Vorgang als vorteilhaft, wobei das Chloranil allerdings nicht erhalten werden kann.

Ein Teil Hydrochinon wurde mit 50 Teilen Chlorsulfonsäure durch 80 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die Säure färbte sich dabei grün und beim Erkalten schieden sich am Boden grüngefärbte Krystalle ab. Nach dem Abfiltrieren über Glaswolle und vorsichtigem Zersetzen der noch anhaftenden Chlorsulfonsäure verbleiben am Filter weiße Krystalle. Das Filtrat dieser Krystalle wurde in Wasser gegossen, wobei sich, wie der Schmelz- und Mischschmelzpunkt zeigte, anscheinend der gleiche weiße Körper abschied. Trotz der Übereinstimmung der Schmelzpunkte stellten die weißen Krystalle noch ein Gemenge dar, das behufs Zerlegung in seine Komponenten mit Kalilauge in der Hitze gelöst, sofort mit Schwefelsäure gefällt und rasch heiß filtriert wurde. Das Filtrat war rot gefärbt, die am Filter zurückbleibende Verbindung jedoch rein weiß. Durch Umkrystallisieren aus Benzin wurde schließlich eine Verbindung vom konst. Schmelzpunkt von 189° erhalten. Auch ein durch Sublimation gereinigtes Produkt zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Analysen gaben Werte, welche mit den für die Formel C_6Cl_5OH eines Pentachlorphenols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1095 g Substanz gaben 0·1084 g CO_2 , 0·0094 g H_2O ;

0·1122 g > > 0·1111 g CO_2 , 0·0067 g H_2O ;

0·1054 g > > 0·2826 g AgCl;¹

0·1235 g > > 0·3320 g AgCl.

Ber. für C_6Cl_5OH : C 27·04%; H 0·38%; Cl 66·58%;

gef.: C 27·00, 27·01%; H 0·96, 0·67%; Cl 66·33, 66·50%.

Zur weiteren Charakterisierung des Pentachlorphenols, wurde dieses sowohl durch Diazomethan, als auch durch Dimethylsulfat und Kali in den Methyläther übergeführt. Derselbe zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur² den konstanten Schmelzpunkt von 106·5° und gab bei der Methoxylbestimmung³

¹ Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Zersetzung zur Ermittlung des Chlorgehaltes nach Carius verhältnismäßig schwer vor sich geht. Bei fünfständigem Erhitzen auf 300° wurde ein Chlorgehalt von 59·36% ermittelt, ein neunständiges Erhitzen ergab einen Wert von 63·68% und erst beim Erhitzen in der Dauer von 14 Stunden sowie auch bei noch länger dauerndem Erhitzen wurde ein konstanter, dem theoretischen Werte entsprechender Chlorgehalt gefunden.

² A. Weber und N. Wolff, 18, 336 (1885) geben 108° an.

³ Die Methoxylbestimmung mußte nach Weishut [M. 33, 1165 (1912)] unter Anwendung von Phenol durchgeführt werden, da bei der gewöhnlichen Ausführung infolge der Unlöslichkeit der Substanz in der Jodwasserstoffsäure und Heraussublimierens eines Teiles derselben nur etwa ein Zehntel des berechneten Wertes erhalten wurde. Auch eine Bestimmung nach der für flüchtige Substanzen von S. Zeisel angegebenen Vorschrift [M. Z, 406 (1886)] ergab nur etwa die Hälfte des berechneten Wertes, wobei ein Teil der Substanz im Rohre unzersetzt wiedergefunden werden konnte.

mit der Formel eines Methyläthers des Pentachlorphenols übereinstimmende Werte.

0·0852 g Substanz gaben 0·0748 g AgJ;
 0·0933 g » » 0·0776 g AgJ;
 Ber. für $C_7H_3Cl_5O$: OCH_3 11·07%;
 gef.: OCH_3 11·60, 10·99%.

Aus dem beim Ausfällen des Pentachlorphenols erhaltenem rot gefärbtem Filtrate schieden sich kleine rote Krystalle ab; eine weitere Menge derselben wurde durch Extrahieren des Filtrates mit Äther gewonnen. Dieses rote Produkt wurde zur Entfernung noch anhaftenden Pentachlorphenols mehrmals mit Benzin ausgekocht und dann sublimiert, wobei in weniger als 1 prozentiger Ausbeute (auf Hydrochinon berechnet) eine Verbindung erhalten wird, die sich oberhalb 280° allmählich zersetzt.

Die Analysenwerte stehen in gutem Einklang mit den für ein *p*-Dichlordichinoyl von der Formel $C_6O_4Cl_2$ berechneten Werten.

0·1178 g Substanz gaben 0·1506 g CO_2 , 0·0050 g H_2O ;
 0·0956 g » » 0·1318 g AgCl.
 Ber. für $C_6O_4Cl_2$: C 34·80%; H 0·00%; Cl 34·27%;
 gef.: C 34·87%; H 0·47%; Cl 34·11%.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gab einen in guter Übereinstimmung mit der Formel $C_6O_4Cl_2$ stehenden Wert.

0·0123 g Substanz gaben 0·211 g Kampfer, 11° Depression.
 Ber. für $C_6O_4Cl_2$: Mol.-Gew. 206·92;
 gef.: Mol.-Gew. 211·98.

Zum Nachweise, daß tatsächlich ein *p*-Dichlordichinoyl vorliegt, wurde die Verbindung zunächst der Acetylierung unterworfen. Während Hydrochloranilsäure nach den Angaben von Graebe¹ schon in der Kälte mit Acetylchlorid reagiert und er nur zur ganz sicheren Einführung von vier Acetylgruppen in der Bombe einige Zeit auf 100° erhitzt, konnte die vorliegende Verbindung nach dreistündigem Erhitzen mit Acetylchlorid in der Bombe auf 100° unverändert wiedergewonnen werden.

0·8 g *p*-Dichlordichinoyl wurden hierauf behufs reduzierender Acetylierung mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat, 2 g Zinkstaub und 25 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, wobei die Lösung zunächst hellblau und schließlich ganz farblos wird. Nach dem Ausgießen in Wasser schied sich ein weißes Produkt ab, das aus Alkohol umkrystallisiert, den konst. Schmelzpunkt von 235° zeigte. Dieser Schmelzpunkt sowie die

¹ A. 146, 34 (1868).

Analysenwerte wiesen auf die in der Literatur¹ bereits bekannte Tetraacetylhydrochloranilsäure (Fp. 235°) von der Formel $C_{14}H_{12}O_8Cl_2$ hin.

0·1009 g Substanz gaben 0·1631 g CO_2 , 0·0297 g H_2O .

Ber. für $C_{14}H_{12}O_8Cl_2$: C 44·32%; H 3·19%;

gef.: C 44·08%; H 3·29%.

III. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Salicylsäure.²

Es wurde versucht, die von Jessie Stewart³ angewendeten Bedingungen dahin abzuändern, daß die Bildung des Salicylsäuremonosulfochlorides schon in der Kälte vor sich gehe. Es zeigte sich hierbei, daß das Einhalten der im D. R. P. Nr. 264.786⁴ angegebenen Temperatur keine so wichtige Rolle spielt, vielmehr entsteht auch schon in der Kälte bei Verwendung der fünffachen Menge Chlorsulfonsäure aus Salicylsäure Salicylsäuremonosulfochlorid in der Ausbeute von 60%, wie sie Jessie Stewart beobachtet hatte. Die Aufarbeitung des Produktes gelang trotz der leichten Verseifbarkeit dieses Körpers, welche auch der genannte Autor erwähnt, außerordentlich leicht, wenn in konz. Salzsäure, beziehungsweise Halogensalzlösung ausgegossen wird. Das abgesaugte Rohchlorid zeigte aus Benzol umkrystallisiert dann den konstanten Schmelzpunkt bei 169 bis 171°.

Bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf Salicylsäure bei 130 bis 140° während $1\frac{1}{2}$ Stunden entstand ein Produkt, das in Salzsäure ausgegossen, abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert einen konst. Schmelzpunkt von 185° zeigte. Die gefundenen Analysenzahlen standen in guter Übereinstimmung mit den für ein Salicylsäuredisulfochlorid berechneten.

0·1493 g Substanz gaben 0·1390 g CO_2 , 0·0190 g H_2O ;

0·1533 g > > 0·1295 g AgCl;

0·1609 g > > 0·2291 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_4O_7Cl_2S_2$: C 25·07%; H 1·20%; Cl 21·17%; S 19·14%;

gef.: C 25·39%; H 1·42%; Cl 20·90%; S 19·55.

¹ A. 146, 34 (1868).

² Versuche von Kalimuddin Tayebali Bandookwala.

³ Journ. Chem. Soc., 121, 2559 (1922).

⁴ Frdl., XI., 214.