

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

IV. Mitteilung¹

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

In Fortsetzung der im hiesigen Institut durchgeführten systematischen Untersuchungen über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Phenole soll in der vorliegenden Mitteilung über den Verlauf der Reaktion zwischen Phlorogluzin, beziehungsweise Pyrogallol und Chlorsulfonsäure berichtet werden.

Bevor auf die Besprechung der hiebei erzielten Resultate eingegangen wird, muß eine Angabe in der letzten Mitteilung richtiggestellt werden. Die neuerliche Durchsicht der Arbeiten von A. Hantzsch und J. U. Nef und insbesondere die Angaben, die Nef anlässlich seiner Studien über die Konstitution des Benzo-chinons² macht, lassen es nämlich als äußerst zweifelhaft erscheinen, ob die aus Hydrochinon mit Chlorsulfonsäure in sehr geringer Ausbeute erhaltene rote Verbindung tatsächlich, wie seinerzeit angenommen wurde, ein Dichlordichinoyl darstellt oder ob es sich nicht vielmehr um die gewöhnliche Chloranilsäure handelt. Die Analysenzahlen sowie die sonstigen Eigenschaften stehen mit letzterer Annahme vollständig in Übereinstimmung; gegen diese sprach scheinbar nur der Umstand, daß bei der Azetylierung die Verbindung unverändert blieb. Nun kann aus der oben zitierten Arbeit von Nef entnommen werden, daß auch das Diazetylderivat der Chloranilsäure bei der normalen Azetylierung nicht gefaßt werden kann, so daß der Hauptgrund für die Annahme des Vorliegens eines Dichlordichinoyls hinfällig wird. Da ferner auch der Zersetzungspunkt eines Gemenges des vermeintlichen Dichlordichinoyls mit Chloranilsäure keine Depression ergab, ist das angebliche Dichlordichinoyl aus der Literatur zu streichen.

Phlorogluzin wurde bisher mit Chlorsulfonsäure nicht in Reaktion gebracht. Mit Pyroschwefelsäure behandelt, gab es eine Phlorogluzinmonosulfosäure.³ Wird Phlorogluzin mit der zehnfachen

¹ Frühere Mitteilungen siehe M. f. Ch. 46, 383 und 499 (1925), sowie 47, 109 (1926).

² J. f. pr. Ch. 42, 161 (1890).

³ H. Schiff, A. 178, 171 (1875).

Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure versetzt, so bildet sich ein weißer Körper, der, wie später gezeigt werden wird, als Phlorogluzintrisulfosäure angesprochen werden muß. Die Chlorsulfonsäure wirkt also unter diesen Umständen nur sulfurierend. Läßt man jedoch die fünfzigfache Menge Chlorsulfonsäure in der Kälte auf Phlorogluzin einwirken, so macht sich ihre spezifische sulfochlorierende Wirkung geltend, indem Phlorogluzindisulfochlorid entsteht. Durch längere Einwirkungsdauer bei erhöhter Temperatur kommt auch beim Phlorogluzin der chlorierende Einfluß der Säure zur Geltung und es bildet sich Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol. Nachfolgende Tabelle soll einen Überblick über die zur Anwendung gelangten Konzentrations- und Temperaturverhältnisse und die dabei jeweils entstandenen Reaktionsprodukte geben.

Temperatur	Chlorsulfonsäure					
	10fache Menge ¹			20- bis 50fache Menge		
	sofort	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	9 Stunden	2 bis 4 Tage
Zimmertemperatur	Trisulfosäure ²	Trisulfosäure	Trisulfosäure	—	Disulfochlorid	Disulfochlorid
110°	—	Disulfochlorid	Disulfochlorid	Disulfochlorid	—	—
160°	—	—	Disulfochlorid	Disulfochlorid	Pentachlorphenol	Hexachlorbenzol

¹ Bei Anwendung eines geringeren Überschusses an Chlorsulfonsäure wurden keine faßbaren Produkte erhalten.

² Durch den fetten Druck soll zum Ausdruck gebracht werden, daß unter den angegebenen Reaktionsbedingungen die betreffenden Stoffe in relativ günstigster Ausbeute erhalten werden.

Das sich bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin sofort in der Kälte abscheidende Produkt (Phlorogluzintrisulfosäure) konnte trotz verschiedenartigster Versuche von anhaftender anorganischer Säure nicht frei bekommen werden. Bei Umkrystallisationsversuchen erfuhr es infolge des Gehaltes an anorganischer Säure stets eine weitgehende Veränderung unter Bildung von Phlorogluzid und Phlorogluzin. Die Aufklärung desselben wurde folglich über seine Derivate in Angriff genommen. Wurde das bei der Behandlung von Phlorogluzin mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure erhaltene Reaktionsprodukt mit einer ätherischen Lösung von Anilin behandelt, um hiebei aus einem möglicherweise vorhandenen Sulfochlorid ein Anilid darzustellen, so konnte kein entsprechendes Produkt gefaßt werden.

Vielmehr wurde trotz wiederholter Versuche stets nur Anilinsulfat isoliert. Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, daß in der vorliegenden Verbindung die Sulfogruppen nur mit sehr geringer Festigkeit am Kern haften. Dementsprechend konnte beobachtet werden, daß nicht nur Mineralsäuren, sondern auch Essigsäure in der Hitze oder bei höherer Konzentration rasch eine weitgehende Veränderung des Produktes unter Abspaltung der Sulforeste hervorgerufen. Die quantitative Abspaltbarkeit durch Salzsäure (1:1) bildete die Grundlage für eine analytische Bestimmung der am Phlorogluzin gebundenen Sulforeste.

Bei diesem Verseifungsvorgang wurde stets eine Verfärbung der Lösung beobachtet und oft bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse die Bildung eines Niederschlages festgestellt, der mit Phlorogluzid¹ identifiziert werden konnte. Das hiebei bloß intermediär entstehende Phlorogluzin konnte in den Laugen des Phlorogluzids nicht nur durch die Fichtenspan- und die violette Eisenchloridreaktion nachgewiesen, sondern auch in Substanz gefaßt werden.

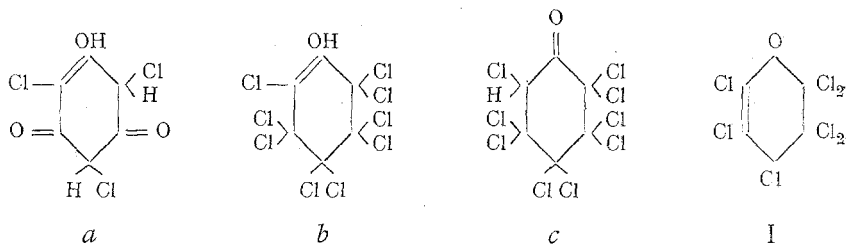
Für das Entstehen einer Phlorogluzintrisulfosäure spricht das Verhalten des Rohproduktes gegen Ammoniumkarbonat. Es bildete sich nämlich nicht ein Amid, sondern das Ammoniumsalz der Phlorogluzintrisulfosäure, analog zur Entstehung des Kaliumsalzes bei der Einwirkung von Kaliumkarbonat. Das gleiche Kaliumsalz entstand an Stelle eines Methylierungsproduktes, als das aus Phlorogluzin erhaltene Chlorsulfonsäureeinwirkungsprodukt beim Versuch Hydroxylgruppen nachzuweisen mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert werden sollte. Die herabgesetzte Alkylierbarkeit des vorliegenden, hoch substituierten, stark sauren Phlorogluzinderivates ist nicht auffällig, weil auch Phlorogluzinkarbonsäure nur unter bestimmten Bedingungen methyliert werden kann.

Das Kaliumsalz der Phlorogluzintrisulfosäure wurde ferner in mit Essigsäure schwach angesäuerter wässriger Lösung mit Brom versetzt, wobei gleichzeitig die entsprechende Menge Kaliumazetat zugegeben wurde, um die jeweils bei der Reaktion sich bildende Bromwasserstoffsäure abzustumpfen. In einem Vorversuch wurde gezeigt, daß eine Essigsäurekonzentration, welche der bei dieser Reaktion entstehenden zumindest entsprach, noch keine merkliche Abspaltung der Sulfogruppen verursacht. Da nun bei Bromierung 2,4,6-Tribromphlorogluzin entstand, so ist die Annahme nahelegend, daß die Sulforeste durch das eintretende Brom verdrängt wurden und daß dementsprechend in dem Sulfurierungsprodukte die Sulfogruppen nicht esterartig gebunden vorliegen, sondern an denselben Stellen sich befinden wie das Brom im 2,4,6-Tribromphlorogluzin.

¹ J. Herzig und R. Kohn, M. 29, 677 (1908).

Bei der Behandlung der Phlorogluzintrisulfosäure sowie ihres Ammoniums Salzes mit Phosphorpentachlorid entstand ein schön kristallisiertes Derivat, das sich durch Analyse und Verhalten mit dem schon bekannten Oktochlorzyklohexenon (I)¹ identisch erwies und in Übereinstimmung mit dieser Annahme im Sinne der Literatur² zu Pentachlorphenol reduziert werden konnte.

Die Bildung des Oktochlorzyklohexenons kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß nach Verdrängung der Sulfogruppen durch Chlor das intermediär entstandene Produkt (a) in der bikundär-tertiären Form, die auch bei der Bildung der C-Alkylderivate des Phlorogluzins eine Rolle spielt,³ weiter reagiert, indem die noch nicht substituierten Wasserstoffatome der Methylengruppen, sowie die Sauerstoffatome der beiden Carbonylreste durch Chlor ersetzt werden (b). Hierauf erfolgt Umlagerung in die dreifach sekundäre Form (c) und unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure bildet sich Oktochlorzyklohexenon (I).



Trotzdem aus der Phlorogluzintrisulfosäure mit Anilin in ätherischer Lösung, wie bereits berichtet, kein Anilid erhalten werden konnte, wurde diese Säure doch im Verlaufe der Untersuchungen auch ohne Lösungsmittel direkt mit Anilin behandelt. Dabei konnte ein Derivat isoliert werden, das mit dem bereits bekannten sym. Tri(phenylamido)benzol (II)⁴ identisch war.

Die bei der Chlorierung, der Bromierung, beziehungsweise der direkten Einwirkung von Anilin auf die Phlorogluzintrisulfosäure entstehenden Reaktionsprodukte zeigen, daß in der genannten Säure die Sulforeste ähnlich leicht beweglich sind wie die Carboxylgruppe in den Phlorogluzinkarbonsäuren.

Durch den Eintritt der Sulfogruppen in das Phlorogluzinmolekül wird weiterhin anscheinend die Substituierbarkeit der Hydroxylgruppen wesentlich erleichtert. Während nämlich nach den Angaben von Minunni⁵ Phlorogluzin erst bei achtstündigem

¹ Th. Zincke, B. 27, 551 (1894);
R. Benedikt und M. v. Schmid. M. 4, 608 (1883).

² Th. Zincke, B. 27, 551 (1894).

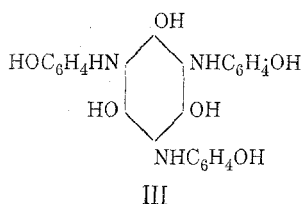
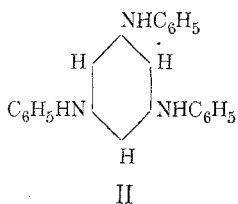
³ J. Herzig und S. Zeisel, M. f. Ch. 9. 882 (1888).

⁴ G. Minunni, G. 20, 337 (1890).

⁵ l. c.

Erhitzen mit Anilin in das sym. Tri(phenylamido)benzol übergeht, geschieht dies bei der Phlorogluzintrisulfosäure schon beim einmaligen Aufkochen mit Anilin. Ein Versuch zeigte, daß Phlorogluzin mit Anilin kurz zum Sieden erhitzt anscheinend noch nicht reagiert. Das Verhalten der Phlorogluzintrisulfosäure sowie das des noch zu besprechenden Phlorogluzindisulfochlorids und des Phlorogluzindisulfanilids weisen darauf hin, daß zwischen der Entstehung des sym. Tri(phenylamido)benzols und der leichten Beweglichkeit der Sulfogruppe ein Zusammenhang besteht, indem in den beiden erstgenannten Fällen, in denen die Sulforeste leicht beweglich sind, gleichzeitig mit der Bildung von Anilinsulfat auch sym. Tri(phenylamido)benzol entsteht, beim Anilid hingegen, bei welchem die Sulforeste relativ fest haften, ähnlich wie beim Phlorogluzin selbst, bei kurzem Erhitzen keine Reaktion eintritt.

Es wurde weiters untersucht, ob ähnlich wie der Anilinrest auch der Paraaminophenolrest eingeführt werden kann. Während beim allmählichen Erhitzen des Gemisches von entsprechenden Mengen Phlorogluzintrisulfosäure mit *p*-Aminophenol direkt oder in Nitrobenzol nur das Schwefelsäuresalz des *p*-Aminophenols gefaßt werden konnte, also nur die Abspaltung der Sulfoäuregruppen eingetreten war, wurde bei sofortigem scharfen Erhitzen oder weit besser noch beim Eintragen in siedendes Nitrobenzol anscheinend 2, 4, 6-Tri-(*p*-oxyaminophenyl)-phlorogluzin (III) erhalten.



Es könnte sich also in diesem Falle möglicherweise um eine Reaktion handeln, bei der die Sulfogruppen direkt durch Aminophenol ersetzt werden und die Hydroxylgruppen des Phlorogluzins unverändert bleiben. Ob dieser verschieden gerichtete Reaktionsverlauf mit Anilin, beziehungsweise *p*-Aminophenol auf die geschwächte Basizität des letzteren im Gegensatz zu Anilin zurückzuführen ist, sei dahingestellt.

Wie bereits erwähnt, entstand bei der Einwirkung eines größeren Überschusses von Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin, beziehungsweise bei einer höheren Temperatur ein Phlorogluzindisulfochlorid, das nicht nur durch die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sondern auch noch durch die Bildung und Analyse des entsprechenden Dianilids charakterisiert wurde.

Beim Phlorogluzindisulfochlorid konnte die Abspaltung der Sulfogruppen mittels Salzsäure analog wie bei der Phlorogluzin-

trisulfosäure durchgeführt und zur quantitativen Bestimmung des Schwefels benützt werden.

Einen ähnlichen Verlauf wie bei der Phlorogluzintrisulfosäure nahm auch beim Phlorogluzindisulfochlorid die Einwirkung von Anilin ohne Verdünnungsmittel, indem bei der gleich kurzen Einwirkungsdauer, wie im vorher beschriebenen Fall, das sym. Tri(phenylamido)-benzol erhalten wurde.

Die an sich auffallende Tatsache, daß bei der Einwirkung einer größeren Menge Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin, beziehungsweise bei einer höheren Temperatur eine Verbindung mit weniger Sulfogruppen entstand, als bei einer gelinderen Behandlung, konnte erhärtet werden, indem freie Phlorogluzintrisulfosäure durch Einwirkung überschüssiger Chlorsulfonsäure schon in der Kälte in das erwähnte Phlorogluzindisulfochlorid übergeführt wurde. Diese Beobachtung kann vielleicht auch durch die Annahme erklärt werden, daß die Trisulfosäure des Phlorogluzins in der bisekundär-tertiären Form vorliegt, und daß die zwischen den beiden Carbonylgruppen befindliche Sulfogruppe besonders beweglich ist. Andererseits gelang es, das aus dem Phlorogluzindisulfochlorid mit Kaliumkarbonat entstehende phlorogluzindisulfosaure Kalium durch Einwirkung von wenig Chlorsulfonsäure in der Kälte und nachherige Behandlung mit Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz der Phlorogluzintrisulfosäure überzuführen.

Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol bilden sich bei besonders intensiver Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin. Die beiden Produkte entstanden auch in bedeutend kürzerer Zeit bei der Einwirkung von reichlichen Mengen chlorsulfonsauren Natriums auf Phlorogluzin.

Was nun das Verhalten des Pyrogallols betrifft, so liegen über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf dasselbe bisher keine Angaben in der Literatur vor. Bei Behandlung des genannten Phenols mit Sulfurylchlorid waren je nach der angewandten Menge und den Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Trichlorpyrogallol¹ erhalten worden, während mit Schwefelsäure schon von verschiedenen Seiten Sulforeste in den Kern eingeführt werden konnten.² Ferner erhielt E. Baumann³ beim Behandeln des Pyrogallols mit Kaliumpyrosulfat einen Pyrogallolmonoschwefelsäureester.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol ergab bei Zimmertemperatur nicht weiter untersuchte Pyrogallolsulfosäuren, bei einer Temperatur von 100° bis 120° und kurzer Einwirkungsdauer hingegen analog zu den Beobachtungen bei den meisten bisher untersuchten Phenolen ein Pyrogalloldisulfochlorid (IV).

¹ A. Peratoner, G. 28, I., 224 (1898).

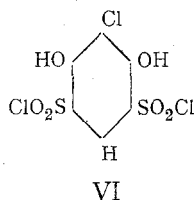
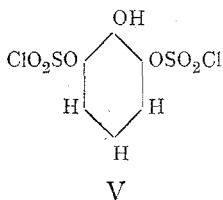
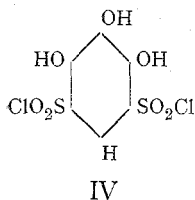
² H. Schiff, A. 178, 179 (1875);
Delage, C. r. 131, 450 (1900), 132, 421 (1901).

³ B. 11, 1913 (1878).

Ein Monosulfochlorid konnte auch beim Pyrogallol, ähnlich wie auch bei allen schon untersuchten Phenolen, nicht erhalten werden. Ein Pyrogalloltrisulfochlorid entstand auch bei längerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure bei 100° bis 120° nicht. Der Eintritt einer dritten Sulfochloridgruppe in den Kern erschien ja auch a priori als höchst unwahrscheinlich, da im Pyrogalloldisulfochlorid ähnlich wie im *p*-Kresol- sowie im Brenzkatechindisulfochlorid, zu den beiden schon vorhandenen Sulfochloridgruppen keine freie Metastellung mehr vorhanden ist. Bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol bei höherer Temperatur entstand analog zu den Beobachtungen bei den drei isomeren Dioxybenzolen infolge der oxydierenden und chlorierenden Wirkung der Chlorsulfonsäure Chloranil und Pentachlorphenol.

Das Pyrogalloldisulfochlorid verseift sich leicht in Wasser und konnte aus dem Reaktionsgemisch nur durch Ausgießen desselben in konz. Salzsäure oder 60prozentige Schwefelsäure isoliert werden. Es zeigte sich hier, daß nicht nur ein Überschuß an Chlorionen, sondern auch ein bloßer Überschuß an Wasserstoffionen der Verseifung in freie Sulfosäure und Salzsäure entgegenwirkt.

Der Umstand, daß beim Kochen des Pyrogalloldisulfochlorids mit konz. Salzsäure SO_4^- Ionen in der Lösung nachgewiesen wurden, ließ sich durch die infolge der gehäuften Hydroxylgruppen bedingte Beweglichkeit der Sulfogruppen erklären. Die a priori mögliche Annahme, daß es sich um das Chlorid eines Pyrogalloldischwefelsäureesters (V) handle, der beim Kochen mit Säure Schwefelsäure abspalten müsse, wurde durch Untersuchung der bereits von M. Delage¹ dargestellten Pyrogalloldisulfosäure ausgeschaltet, da diese mit konz. Salzsäure gekocht, ebenfalls Schwefelsäure lieferte. Obwohl durch dieses analoge Verhalten bereits das Vorliegen eines Pyrogalloldisulfochlorids sehr wahrscheinlich gemacht war, wurden trotzdem auf das vermutliche Pyrogalloldisulfochlorid sowie auf die Pyrogalloldisulfosäure dieselben chlorierenden Agentien einwirken gelassen, um auf diese Weise von beiden Ausgangsmaterialien zu gleichen Derivaten zu gelangen.



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrogalloldisulfochlorid bei 140° entstand das 1-Chlor-2,6-dioxybenzol-3,

¹ C. r. 132, 421 (1901).

5-disulfochlorid (VI). Bei der Behandlung mit Thionylchlorid konnte dasselbe erst bei achtstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° erhalten werden, während sich bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol bildeten.

Wurde die nach der Vorschrift von Delage hergestellte Pyrogalloldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid behandelt, so erhielt man nur wasserlösliche Verbindungen (Sulfotanninsäuren).¹ Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyrogalloldisulfosäure wurde, wie bei der längeren Einwirkung auf das Pyrogalloldisulfochlorid, Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol erhalten, während Monochlordioxybenzoldisulfochlorid oder Pyrogalloldisulfochlorid in diesem Falle nicht isoliert werden konnten. Die beiden Agentien üben also auf Pyrogalloldisulfosäure nur eine wasserentziehende, beziehungsweise eine vollständig, aber nicht eine partiell chlorierende Wirkung aus. Der Zusammenhang zwischen Pyrogalloldisulfosäure und dem vermutlichen Pyrogalloldisulfochlorid konnte durch Überführen der ersteren Verbindung in letztere mittels Chlorsulfonsäure erwiesen werden. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß die Reaktion bei der Bildung des Pyrogalloldisulfochlorids durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol über die Pyrogalloldisulfosäure führt. Bei langer Einwirkung von Chlorsulfonsäure und höherer Temperatur wurde auch aus der Pyrogalloldisulfosäure Pentachlorphenol erhalten.

Die vom Pyrogallol ausgehend dargestellten Verbindungen zeichnen sich durch leichte Verseifbarkeit und Oxydierbarkeit aus. Das letztere erscheint bei Derivaten des Pyrogallols nicht auffällig.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Chlorsulfonsäure sowohl auf Phlorogluzin als auch auf Pyrogallol im wesentlichen in drei Richtungen, und zwar kernsulfurierend, kernsulfochlorierend und rein chlorierend (unter teilweiser, beziehungsweise gänzlicher Entfernung der Hydroxylgruppen) wirkt.

Versuchsteil.

I. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin.

Von

Viktor Weinmayr.

A. Phlorogluzin-2, 4, 6-Trisulfosäure.

Bei allmählichem Eintragen von 5 g Phlorogluzin² in 50 g Chlorsulfonsäure trat unter Salzsäureentwicklung Temperaturerhöhung

¹ H. Schiff, A. 178, 182 (1875); R. Anschütz, A. 415, 87 (1918).

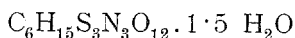
² Zur Anwendung gelangte »Phlorogluzin diresorzinfrei kryst.« von Merck.

auf etwa 35° bis 40° ein. Nach dem Eintragen von ungefähr zwei Dritteln des Phlorogluzins begann sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden und zum Schluß erstarrte das ganze Reaktionsgemisch zu einem weißen Brei. Unter öfterem Umrühren wurde eine Viertelstunde stehengelassen und dann der ausgeschiedene feste Körper auf einem gläsernen Goochtiigel von der überschüssigen Chlorsulfonsäure getrennt. Durch Abpressen auf einer Tonplatte und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali wurde das rohe Einwirkungsprodukt von der anhaftenden Mineralsäure möglichst befreit. Die Substanz löste sich in Wasser und konz. Salzsäure sowie in Alkohol, Azeton und Essigester. Nach dem Abdampfen dieser Lösungsmittel hinterblieb jedoch immer ein nichtkrystallisierter schmieriger Rückstand, der in trockenem Äther, Benzin, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Die wässrige Lösung reagierte sauer, entwickelte mit Karbonaten Kohlensäure und zeigte mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung.

10 g der Substanz wurden nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Ätzkali mit 200 g Ammoniumkarbonat fein verrieben. Durch Erhitzen am kochenden Wasserbad, wobei die Masse nach einiger Zeit durch Eintritt einer lebhaften Reaktion flüssig und schließlich wieder fest wurde, konnten 10 g eines dunkelrot gefärbten Ammoniumsalzes erhalten werden.

Dieses Produkt war in Wasser sehr leicht, in allen organischen Lösungsmitteln hingegen unlöslich, gab mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung und wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen in einem auf 240° vorgeheizten Schmelzpunktapparat trat zwar bei 272° bis 275° Zersetzung ein, doch war dieser Zersetzungspunkt sehr abhängig von der Art des Erhitzens.

Das an der Luft zur Konstanz getrocknete Produkt gab bei der Analyse Werte, die mit der Formel



eines phlorogluzintrisulfosauren Ammoniums in guter Übereinstimmung standen. Das Krystallwasser wurde bereits über Schwefelsäure im Vakuum abgegeben.

0.1083 g	Substanz	gaben	0.0639 g	CO ₂	und	0.0381 g	H ₂ O.
0.1045 g	«	»	0.0624 g	CO ₂	»	0.0407 g	H ₂ O.
0.1009 g	»	»	0.1583 g	BaSO ₄ .			
0.1083 g	»	»	0.1689 g	BaSO ₄ . ¹			
0.1423 g	»	»	11.90 cm ³	N	(744 mm, 18°).		
0.1404 g	»	»	11.90 cm ³	N	(743 mm, 24°).		
0.2194 g	»	»	0.0137 g	aqu.			

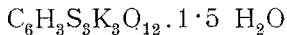
¹ Dieser Schwefelwert wurde durch Ausfällen der bei der Verseifung mit Salzsäure 1 : 1 gebildeten Schwefelsäure ermittelt.

Ber. für $C_6H_{15}S_3N_3O_{12} \cdot 1.5 H_2O$: C 16·20; H 4·08; S 21·65; N 9·46;
aqu. 6·08.

Gef.: C 16·09, 16·29; H 3·94, 4·36; S 21·55, 21·42; N 9·60, 9·52;
aqu. 6·24.

Aus dem möglichst getrockneten, rohen Einwirkungsprodukt der Chlorsulfonsäure auf Phlorogluzin wurde mittels Kaliumkarbonatlösung das Kaliumsalz dargestellt, welches in Wasser bedeutend schwerer löslich war als das entsprechende Ammoniumsalz, aus dem es auch durch Erwärmen mit Kalilauge erhalten werden konnte. In den organischen Lösungsmitteln war es ebenso wie jenes unlöslich, mit Eisenchlorid zeigte es wieder die schon erwähnte tiefrote Färbung. Aus Wasser bis zum Ausbleiben der Reaktion auf SO_4'' und Cl' umkrystallisiert, schieden sich schöne weiße, kleine Nadeln ab.

Die an der Luft zur Konstanz gebrachte Verbindung gab bei der Analyse Werte, die gut mit den für die Formel



eines phlorogluzintrisulfosauren Kaliums berechneten übereinstimmen.

0·1015 g Substanz gaben 0·0531 g CO_2 und 0·0107 g H_2O .

0·1047 g » » 0·0543 g CO_2 » 0·0093 g H_2O .

0·1189 g » » 0·1634 g $BaSO_4$.

0·1230 g » » 0·1684 g $BaSO_4$.¹

0·0813 g » » 0·0423 g K_2SO_4 .

0·1016 g » » 0·0522 g K_2SO_4 .

1·0048 g » » 0·0549 g aqu.

Ber. für $C_6H_3S_3K_3O_{12} \cdot 1.5 H_2O$: C 14·19; H 1·19; S 18·96; K 23·11;
aqu. 5·32.

Gef.: C 14·27, 14·14; H 1·18, 0·99; S 18·87, 18·80; K 23·35, 23·05;
aqu. 5·46.

Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrockneten krytallwasserfreien Substanz standen ebenfalls mit der Formel eines Kaliumsalzes der Phlorogluzintrisulfosäure in Übereinstimmung.

0·1049 g Substanz gaben 0·0569 g CO_2 und 0·0064 g H_2O .

0·1121 g » » 0·1612 g $BaSO_4$.

0·0936 g » » 0·0505 g K_2SO_4 .

0·1003 g » » 0·0543 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_6H_3S_3K_3O_{12}$: C 14·98; H 0·62; S 20·02; K 24·41.

Gef.: C 14·79; H 0·68; S 19·75; K 24·21, 24·29.

Die verschiedenen Versuche, die phenolischen Hydroxylgruppen zu methylieren, führten bisher zu keinem eindeutig positiven Resultat,

¹ Schwefelbestimmung durch Verseifung.

während bei der Chlorierung der Phlorogluzintrisulfosäure ein faßbares Produkt isoliert werden konnte. 15 g Phlorogluzintrisulfosäure wurden mit der zehnfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid 4 Stunden auf 130° erhitzt, dann auf Eis ausgegossen, wobei ein nach dem Waschen mit Wasser erstarrendes Öl erhalten wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper den konstanten Schmelzpunkt von 102° bis 103° und gab im Vakuum zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die auf ein Oktochlorzyklohexenon von der Formel C_6Cl_8O hinwiesen.

0·1027 g Substanz gaben 0·0717 g CO_2 und 0·0025 g H_2O .

0·1055 g » » 0·3247 g AgCl.

Ber. für C_6Cl_8O : C 19·37; H 0·00; Cl 76·32.

Gef.: C 19·04; H 0·27; Cl 76·14.

Eine Verbindung von dieser Formel, deren Schmelzpunkt mit demjenigen des vorliegenden Produktes übereinstimmte, ist in der Literatur¹ bekannt. In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur² wurde bei der Reduktion Pentachlorphenol (189°) erhalten.

4 g phlorogluzintrisulfosaures Kalium wurden behufs Bromierung in etwa 150 cm^3 Wasser gelöst und mit 4 g Kaliumazetat versetzt, mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und allmählich 4 g Brom unter Vermeidung von Erwärmung hinzugefügt. Das Kaliumazetat hat den Zweck, die bei der Bromierung frei werdende, leicht verseifend wirkende Bromwasserstoffsäure abzustumpfen. Die hierbei frei werdende Essigsäure spaltet die Sulfogruppen in der Kälte bei längerem Stehen nur in höherer Konzentration, in der Hitze hingegen rasch ab. Durch einen Parallelversuch konnte gezeigt werden, daß die bei dem vorliegenden Versuch zugefügte, beziehungsweise entstehende Essigsäure auch nach langem Stehen noch nicht nachweisbar verseifend wirkt. Während der Reaktion trat eine Trübung auf und schließlich bildete sich ein weißer Niederschlag, welcher aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt eine krystallisierte Masse gab, deren Schmelzpunkt (151° bis 153°) und sonstiges Verhalten auf das Vorliegen von Tribromphlorogluzin hinwies.³

Wurde rohe Phlorogluzintrisulfosäure mit einer ätherischen Lösung von Anilin im Verhältnis von 1 Mol zu 9 Mol einige Zeit lang gekocht, so schied sich unter Abspaltung der Sulfogruppen Anilinsulfat aus, während in dessen Mutterlauge Phlorogluzin nachgewiesen werden konnte.

¹ Th. Zinke, B. 27, 551 (1894), F. P. 102° bis 103°.

R. Benedikt und M. v. Schmid, M. 4, 608 (1883).

² l. c.

³ J. Herzig und H. Kaserer, M. 23, 577 (1902).

Einen ganz anderen Verlauf nahm die Reaktion, wenn man Phlorogluzintrisulfosäure und Anilin direkt aufeinander einwirken ließ. In etwa 30 g im Sieden erhaltenes Anilin wurden 10 g rohe Phlorogluzintrisulfosäure eingetragen, die sich vollständig lösten. Das beim Abkühlen teilweise erstarrende Reaktionsgemisch wurde in 500 cm^3 (2 N) Salzsäure gegossen, wobei alles nicht in Reaktion getretene Anilin in Lösung ging und sich gleichzeitig ein eigelber Körper (7.5 g) abschied, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich war. Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol und Versetzen mit heißem Wasser wurden lange feine Nadeln von dem konstanten Schmelzpunkt 193° bis 194° erhalten.

Die Analyse der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung gab Werte, die mit den für das sym. Tri-(phenylamido)-benzol berechneten gut übereinstimmten.

0.1080 g Substanz gaben 0.3247 g CO_2 und 0.0602 g H_2O .

0.1185 g » » 0.3572 g CO_2 » 0.0651 g H_2O .

0.1202 g » » 12.70 cm^3 N (743 mm und 16°).

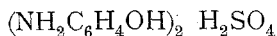
0.1129 g » » 11.90 cm^3 N (744 mm » 18°).

Ber. für $C_{24}H_{21}N_3$: C 82.01; H 6.03; N 11.97.

Gef.: C 82.00, 82.21; H 6.24, 6.15; N 12.20, 12.10.

Ein sym. Tri(phenylamido)benzol, dessen Verhalten mit dem der vorliegenden Verbindung vollständig übereinstimmte, war schon von Minunni¹ durch achtstündiges Kochen von Phlorogluzin mit Anilin dargestellt worden. Es wurde festgestellt, daß beim Phlorogluzin im Gegensatz zur leichter reaktionsfähigen Phlorogluzintrisulfosäure bei einem kurzen Erhitzen tatsächlich keine merkliche Reaktion eintrat.

Wurde ein fein verriebenes Gemisch aus 5 g Phlorogluzintrisulfosäure und 15 g *p*-Aminophenol in einem kleinen Weithalskolben im Ölbad eine halbe Stunde auf 105° bis 110° erhitzt, so zeigte das pulverige Reaktionsgemisch eine gleichmäßig graue Farbe und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol hinterblieb ein fast weißer Rückstand, in dessen Laugen Phlorogluzin nachgewiesen werden konnte. Wurde der ungelöst gebliebene Körper wiederholt in siedendem Alkohol aufgeschlämmt und bis zur vollkommenen Lösung mit heißem Wasser versetzt, so schieden sich beim Erkalten feine, fast weiße, lange Nadeln von konstantem Schmelzpunkt von 272° aus. Das Produkt enthielt Schwefelsäure, gab nach dem Übersättigen mit Ammoniak *p*-Aminophenol an den Äther ab und lieferte dementsprechend, im Vakuum zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit der Formel



des *p*-Aminophenolsulfats in Übereinstimmung standen.

¹ G. Minunni. G. 20, 337 (1890).

0·1090 g Substanz gaben 0·1806 g CO₂ und 0·0485 g H₂O.
 0·1103 g » » 0·0795 g BaSO₄
 0·1040 g » » 8·20 cm³ N (745 mm, 20°).

Ber. für C₁₂H₁₄N₂O₂·H₂SO₄: C 45·54; H 5·10; S 10·14; N 8·86.
 Gef.: C 45·19; H 4·98; S 9·90; N 9·00.

Bei dieser Reaktion waren also ersichtlich nur die Sulfogruppen der Phlorogluzintrisulfosäuren abgespalten worden und der Phlorogluzinkern selbst war nicht in Reaktion getreten.

Wurden in einem 200 cm³ fassenden Kolben etwa 100 cm³ Nitrobenzol über freier Flamme zum Sieden erhitzt und in die siedende Lösung das fein verriebene Gemisch von 2·5 g Phlorogluzintrisulfosäure und 7·5 g *p*-Aminophenol rasch in kleinen Partien unter Umschütteln eingetragen, so bildete sich sofort ein Niederschlag. Nach kurzem Aufkochen wurde erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt hierauf abfiltriert. Durch Waschen mit Äther konnte das anhaftende Nitrobenzol entfernt werden. Nach dem Pulverisieren wurde das Produkt zuerst durch Aufschlänmen in Wasser, eventuell verdünnter Salzsäure gereinigt und dann aus alkoholischer, beziehungsweise ammoniakalischer Lösung mit Wasser ausgefällt. Dabei schied sich die Verbindung (1 g) meist sehr rasch an den Gefäßwänden in Form einer amorphen dunkel gefärbten Masse ab. Ein Zersetzungspunkt konnte bis 350° nicht beobachtet werden. Die Analysen des im Vakuum zur Konstanz gebrachten Körpers sprechen dafür, daß bei dieser Reaktion ein 2, 4, 6-Tri-(*p*-oxyphenylamido)-phlorogluzin von der Formel C₂₄H₂₁N₃O₆ entstanden war.

0·1962 g Substanz gaben 0·4684 g CO₂ und 0·0856 g H₂O.
 0·1125 g » » 0·2685 g CO₂ » 0·0429 g H₂O.
 0·1018 g » » 8·65 cm³ N (755 mm und 19°).
 0·1060 g » » 8·80 cm³ N (755 mm » 17°).

Ber. für C₂₄H₂₁N₃O₃, Tri-oxyphenylamino-benzol: C 72·15; H 5·30;
 N 10·53.
 » » C₂₄H₂₁N₃O₆ Tri-oxyphenylamino-phlorogluzin: C 64·40; H 4·73;
 N 9·40.

Gef.: C 65·11, 65·09; H 4·88, 4·27; N 9·87, 9·71.

Wurde phlorogluzintrisulfosaures Kalium oder Phlorogluzintrisulfosäure mit Salzsäure (1:1) einige Zeit zur Abspaltung der Sulfogruppen gekocht, so entstand ein rötlich gelber Niederschlag. In kochendem Wasser suspendiert und mit Azeton zur Lösung gebracht, fiel in der Kälte eine Verbindung aus, die keinen charakteristischen Zersetzungspunkt zeigte und mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gab.

Auf Grund des Verhaltens und der Analyse des im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes wurde dieses als Phlorogluzid¹ (C₁₂H₁₀O₅) erkannt.

¹ J. Herzig und R. Kohn, M. 29, 677 (1908).

0·1008 g Substanz gaben 0·2256 g CO₂ und 0·0436 g H₂O·

Ber. für C₁₂H₁₀O₅: C 61·52; H 4·30.

Gef.: C 61·04; H 4·84.

Das salzsaure Filtrat des Phlorogluzids gab die bekannte rote Fichtenspan-, beziehungsweise die charakteristische Eisenchloridreaktion und es konnte aus demselben durch Ausschütteln mit Äther Phlorogluzin gewonnen werden.

B. Phlorogluzin-2, 6-disulfochlorid.

Aus der Tabelle im theoretischen Teil dieser Abhandlung sind die Bedingungen zu ersehen, bei denen überhaupt das Phlorogluzindisulfochlorid gebildet wird. Die beste Ausbeute ergab nachfolgende Vorschrift:

5 g Phlorogluzin wurden allmählich zu 250 g Chlorsulfonsäure hinzugefügt. Bereits nach dreistündigem Stehen schied sich beim Eintragen eines Tropfens der entstandenen Lösung in konz. Salzsäure ein Niederschlag ab, was bei nur zweistündigem Stehen der Lösung noch nicht der Fall war. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Lösung langsam durch einen Tropftrichter in konz. Salzsäure fließen gelassen, wobei sich eine schöne weiße Verbindung abschied, die mit Hilfe eines gläsernen Goochtiegels von der Lauge getrennt werden konnte. Auf einem Tonteller im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, verblieben 5 bis 6 g eines Reaktionsproduktes, das beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol zersetzt wurde, hingegen in Äther, Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff unzersetzlich löslich war. Aus einem Gemisch von 1 Teil Benzol und 3 Teilen Benzin wurden weiße Krystalle erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 184° zeigten und in wässriger und alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die gleiche tiefe, weinrote Färbung gaben, wie die Phlorogluzintrisulfosäure.

Die Analysen sowie eine Molekulargewichtsbestimmung des über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Körpers stimmten gut auf ein Phlorogluzindisulfochlorid von der Formel C₆H₄S₂Cl₂O₇.

0·1051 g Substanz gaben 0·0867 g CO₂ und 0·0113 g H₂O.

0·1015 g » » 0·0835 g CO₂ » 0·0130 g H₂O.

0·1009 g » » 0·0901 g AgCl » 0·1450 g BaSO₄.

0·1017 g » » 0·0914 g AgCl » 0·1453 g BaSO₄.

0·1338 g » » 0·1949 g BaSO₄.¹

0·1576 g » in 49·9351 g Bromoform 0·13° Erniedrigung. (Nach Beckmann.)

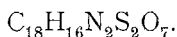
Ber. für C₆H₄S₂Cl₂O₇: C 22·28; H 1·25; S 19·85; Cl 21·95; Molekulargewicht 323·09.

Gef.: C 22·50, 22·43; H 1·20, 1·43; S 19·74, 19·62, 20·01; Cl 22·09, 22·23; Molekulargewicht 349·60.

¹ Schwefelbestimmung durch Verseifung.

Beim Phlorogluzindisulfochlorid zeigte es sich, daß schon die Salzsäure, die sich beim Kochen mit Wasser durch Verseifung bildet, die Abspaltung der Sulforeste als Schwefelsäure veranlassen konnte.

Zur weiteren Charakterisierung des Phlorogluzindisulfochlorids wurden 4 g des Rohproduktes mit einer ätherischen Lösung von 8 g Anilin versetzt und eine Stunde am Wasserbad gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und von dem in Wasser schwer löslichen Anilid abfiltriert. Dieses wurde durch Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser gereinigt; seine Zersetzung begann bei 295°. Die Analysen des vakuumtrockenen Produktes stimmten gut auf das Phlorogluzindisulfanilid von der Formel



0·1065 g Substanz gaben 0·1945 g CO₂ und 0·0349 g H₂O.

0·1122 g > > 0·1168 g BaSO₄.

0·1082 g > > 6·30 cm³ N (744 mm, 22°).

0·1021 g > > 5·93 cm³ N (741 mm, 23°).

Ber. für C₁₈H₁₆S₂N₂O₇: C 49·51; H 3·70; S 14·70; N 6·42.

Geft.: C 49·81; H 3·67; S 14·30; N 6·59, 6·52.

Im Gegensatz zum Phlorogluzindisulfochlorid ist das Phlorogluzindisulfanilid gegen Säure relativ beständig. Erst nach fünfminutenlangem Kochen mit konz. Salzsäure konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Wenn man das Phlorogluzindisulfochlorid mit Anilin ohne Verdünnungsmittel zum Sieden brachte und das Reaktionsprodukt in verdünnte Salzsäure ausgoß, so bildete sich ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem aus der Phlorogluzintrisulfosäure mit Anilin entstandenen sym. Tri-(phenylamido)-benzol identifiziert werden konnte.

Bei einem Versuch, das Phlorogluzindisulfanilid durch Aufkochen mit Anilin in das Tri-(phenylamido)-benzol umzuwandeln, wurde hingegen nur das unveränderte Phlorogluzindisulfanilid zurückgewonnen.

Das Phlorogluzindisulfochlorid konnte auch aus der Phlorogluzintrisulfosäure erhalten werden. Trug man einen Teil Phlorogluzintrisulfosäure in 25 beziehungsweise 50 Teile Chlorsulfonsäure ein und wurde nach zweitägigem Stehen die entstandene Lösung in konz. Salzsäure vorsichtig ausgegossen, so schied sich ein weißer Niederschlag ab, der aus einem Benzin-Benzolgemisch (3:1) Krystalle vom Schmelzpunkt 184° gab, die durch einen Mischschmelzpunkt mit dem früher hergestellten Phlorogluzindisulfochlorid identifiziert werden konnten.

Es zeigte sich ferner, daß man auch vom Phlorogluzindisulfchlorid zur Phlorogluzintrisulfosäure gelangen kann. 5 g Phlorogluzindisulfchlorid wurden zu diesem Behufe zunächst durch Auflösen mit einem geringen Überschuß einer etwa 10prozentigen Kaliumkarbonatlösung in ein Kaliumsalz umgewandelt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen bei 100° mit der Formel $C_6H_4S_2K_2O_9$ eines phlorogluzindisulfosauren Kaliums übereinstimmende Werte gab.

0·1007 g Substanz gaben 0·0747 g CO_2 und 0·0150 g H_2O .

0·0978 g » » 0·1240 g $BaSO_4$.

0·0892 g » » 0·0431 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_6H_4S_2K_2O_9$: C 19·87; H 1·11; S 17·70; K 21·58.

Gef.: C 20·23; H 1·67; S 17·41; K 21·68.

Zu 4 g rohem trockenem, fein gepulvertem phlorogluzindisulfosaurem Kalium wurden dann 8 g (ungefähr 6 Mol.) Chlorsulfonsäure hinzugefügt und durch Umrühren für einen gleichmäßigen Verlauf der lebhaften Reaktion gesorgt. Die ohne zu filtrieren auf einem Tonteller abgepreßte und einen Tag lang über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum stehen gelassene Masse wurde mit 10prozentiger Kaliumkarbonatlösung bei Siedehitze in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen krystallisierten 2·5 g eines Kaliumsalzes aus, das aus Wasser umkrystallisiert bei 110° zur Konstanz gebracht bei der Analyse Werte lieferte, die mit dem für das phlorogluzintrisulfosaure Kalium von der Formel $C_6H_3S_3K_3O_{12}$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1019 g Substanz gaben 0·0555 g CO_2 und 0·0089 g H_2O .

0·1100 g » » 0·1570 g $BaSO_4$.

0·1055 g » » 0·0571 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_6H_3S_3K_3O_{12}$: C 14·98; H 0·63; S 20·02; K 24·41.

Gef.: C 14·05; H 0·98; S 19·60; K 24·29.

Beim Phlorogluzindisulfchlorid blieben die Methylierungsversuche erfolglos.

Auch beim Erhitzen von Phlorogluzin mit der 20- bis 50fachen Menge Chlorsulfonsäure durch 3 Stunden auf 160° konnte Phlorogluzindisulfchlorid gefaßt werden, während bei noch energischerer Behandlung im wesentlichen nur chlorierende Wirkungen beobachtet werden konnten.

C. Über die chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure.

5 g Phlorogluzin wurden mit der 50fachen Menge Chlorsulfonsäure 9 Stunden auf 150° bis 160° erhitzt. Beim Ausgießen in Wasser bildete sich ein Niederschlag (2 g), der schwefelfrei aber

chlorhaltig war, mit Eisenchlorid keine Färbung gab, in Kalilauge sich restlos löste und aus der Lösung durch Säure wieder gefällt werden konnte. Die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin erhaltenen weißen Nadeln konnten durch den konstanten Schmelzpunkt von 189° mit Pentachlorphenol identifiziert werden.

Wurde hierauf Phlorogluzin mit der 50fachen Menge Chlorsulfonsäure 70 Stunden auf 150° bis 160° erhitzt, wobei gegen Ende weiße Nadeln in den Hals des Kolben sublimierten, so schied sich beim Ausgießen des Kolbeninhaltes in Wasser ein in Kalilauge vollkommen unlöslicher Körper ab, der nach dem Sublimieren den Schmelzpunkt von 227° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt mit Hexachlorbenzol bewies, daß vorliegende Verbindung Hexachlorbenzol war.

Wurden endlich 4 g Phlorogluzin mit 200 g Chlorsulfonsäure und 100 g gut getrocknetem Kochsalz durch 2 Stunden auf 180° bis 200° erhitzt und der feste Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, so blieben 4 g eines schmutzigweißen Körpers ungelöst zurück. Durch Behandeln mit Kalilauge wurde alkaliunlösliches Hexachlorbenzol von alkalilöslichem Pentachlorphenol getrennt, wobei die rote Farbe der alkalischen Lösung auf Spuren von Chloranil hinwies.

II. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol.

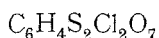
Von

Oliver Litvay.

Wurde Pyrogallol bei Zimmertemperatur mit der 20- bis 50fachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure zusammengebracht und die Einwirkungsdauer in weiten Grenzen variiert, bildeten sich stets nur in Wasser und Salzsäure lösliche Verbindungen (Sulfosäuren). Wurden aber 10 g Pyrogallol langsam in 100 g Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch am Ölbad 45 Minuten auf 100° erwärmt, dann zirka 20 Minuten abkühlen gelassen und hierauf in konz. Salzsäure, beziehungsweise konz. Schwefelsäure ausgegossen, so schied sich eine schwammige oder flockige Substanz aus, die abgenutscht, am Tonteller abgepreßt, entweder im Exsikkator oder in ätherischer Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und mit etwas festem Natriumhydroxyd von der überschüssigen Salzsäure befreit wurde. (Wird das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich beim Ausgießen in die erwähnten Medien fast nichts mehr aus, da schon Verseifung eingetreten ist.) Das getrocknete Produkt ist sehr leicht löslich in Äther, Azeton und Essigester, schwerer löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich, beziehungsweise nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroläther. Durch Wasser oder

Alkohol wird die Substanz unter Verseifung zersetzt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurden Nadeln vom konstanten Zersetzungspunkt von 178° erhalten. Diese geben mit Eisenchlorid versetzt Grünfärbung und zersetzen sich beim Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von SO_4 -Ionen, wobei nach sechsständigem Kochen der gesamte Schwefel der Substanz quantitativ als Bariumsulfat abgeschieden werden konnte.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel



eines Pyrogalloldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1270 g	Substanz	gaben	0·1041 g	CO_2	und	0·0146 g	H_2O .
0·0978 g	»	»	0·0798 g	CO_2	»	0·0121 g	H_2O .
0·1063 g	»	»	0·0923 g	AgCl	»	0·1546 g	BaSO_4 .
0·1298 g	»	»	0·1148 g	AgCl	»	0·1881 g	BaSO_4 .
0·1802 g	»	»	nach der Verseifung mit HCl		0·2612 g	BaSO_4 .	
0·0989 g	»	»	»	»	»	HCl	0·1440 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_7$: C 22·28; H 1·25; Cl 21·95; S 19·85.

Gef.: C 22·36, 22·26; H 1·28, 1·38; Cl 21·48, 21·88; S 19·97, 19·90, 19·91, 20·00.

Die gefundenen Analysenwerte stimmen auch auf das Dichlorid eines Pyrogalloldischwefelsäureesters.

Wurden 5 g Pyrogallol mit 50 g Chlorsulfonsäure eine Stunde am Ölbad auf 150° erhitzt und nach dem Abkühlen das Reaktionsgemisch in Wasser ausgegossen, so fiel ein flockiger, brauner Niederschlag aus. Die abgenutschte, abgepreßte und getrocknete Substanz war in Alkalien sowie in Äther und Alkohol leicht, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich und konnte aus der alkalischen Lösung durch Säure wieder abgeschieden werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin zeigte sie schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 189° . Dieser Schmelzpunkt der chlorhaltigen, aber schwefelfreien Substanz sowie der Mischschmelzpunkt mit Pentachlorphenol bewiesen das Vorliegen der letztgenannten Verbindung. Die Ausbeute betrug 3 g.

Bei einem weiteren Versuch wurden 5 g Pyrogallol in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen und am Ölbad 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich schon im Kolben grünliche Krystalle ab, deren Menge sich bei längerem Stehen vermehrte. Die abfiltrierten, mit Wasser gewaschenen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisierten, stark chlorhaltigen, schwefelfreien, sublimierbaren, gelblichen Krystalle zeigten nach dem Sublimieren einen Schmelzpunkt von 282° . Sie lösen sich in Lauge mit roter

Farbe auf und wurden durch einen Mischschmelzpunkt mit reinem Chloranil mit genannter Substanz identifiziert. Auch aus der abfiltrierten Chlorsulfonsäure konnte durch Wasser noch Chloranil abgeschieden werden.

Ließ man statt der zehnfachen die fünfzigfache Menge Chlorsulfonsäure bei 150° auf Pyrogallol einwirken, so wurde unabhängig von der Einwirkungsdauer stets Chloranil erhalten, wobei die Ausbeuten bei einer Einwirkungsdauer von 6 Stunden die besten waren.

Um zu beweisen, daß das bei 178° schmelzende Derivat des Pyrogallols ein Dichlorid der Pyrogaloldisulfosäure ist, wurde die fragliche Substanz, sowie die nach der Vorschrift von Delage hergestellte Pyrogaloldisulfosäure mit denselben chlorierenden Agentien (Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid und Chlorsulfonsäure) behandelt, um auf diese Weise zu identischen Produkten zu gelangen.

a) Reaktionen mit »Pyrogaloldisulfochlorid«.

5 g des Pyrogaloldisulfochlorids wurden mit 25 g Phosphorpentachlorid und 3 cm^3 Phosphoroxychlorid im Ölbad 3 Stunden auf 145° erhitzt. Das vollständig flüssig gewordene Gemisch erstarrte nach dem Auskühlen zu einer festen Masse, welche auf Eis ausgegossen wurde. Die erhaltene ölige Substanz wurde mit Äther aufgenommen, derselbe nach dem Trocknen mit Chlorkalzium im Vakuum vollständig entfernt, wobei eine harte braune Masse zurückblieb, die in Äther sehr leicht, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer, beziehungsweise unlöslich war. Der Körper wurde aus Benzol einigemal umkristallisiert und zeigte schließlich den konstanten Zersetzungspunkt von 187 bis 189°. Die Substanz gab mit einigen Tropfen Eisenchlorid eine Blaufärbung. Beim Kochen oder bei längerem Stehen mit Wasser trat Verseifung ein und es konnten dann in der Lösung Chlorionen nachgewiesen werden, während bei langem Kochen mit Salzsäure auch SO_4 -Ionen entstanden. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 2 g.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_6H_3S_2Cl_3O_6$, eines Monochlordioxybenzoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1092 g Substanz gaben 0·0846 g CO_2 und 0·0098 g H_2O .

0·1253 g » » 0·0959 g CO_2 » 0·0126 g H_2O .

0·1333 g » » 0·1673 g AgCl » 0·1834 g $BaSO_4$.

0·1542 g » » 0·1946 g AgCl » 0·2119 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_3S_2Cl_3O_6$: C 21·08; H 0·88; Cl 31·15; S 18·78.

Gef.: C 21·14, 20·88; H 1·00, 1·12; Cl 31·05, 31·22; S 18·90, 18·87.

In Übereinstimmung mit der angenommenen Formel, laut welcher nur 2 Chloratome leicht abspaltbar sein können, wurden bei einer der Verseifung mit Kalilauge folgenden Chlorbestimmung nur zwei Drittel des Gesamtgehaltes an Chlor gefunden.

0·1823 g Substanz gaben 0·1541 g AgCl.

$C_6H_3S_2Cl_3O_6$ für 2 Cl ber.: 20·76.

Gef.: 20·91.

Für die Annahme, daß das mittlere der drei Pyrogallolhydroxyle gegen Chlor ausgetauscht wurde, spricht die erwähnte Blaufärbung beim Versetzen mit Eisenchloridlösung, die auf das Vorliegen eines Resorzinderivates hinwies. Die Verbindung dürfte daher wohl als ein 1-Chlor-2, 6-dioxybenzol-3, 5-disulfochlorid (VI) aufzufassen sein.

Im Verlauf weiterer Versuche wurde die Einwirkungsdauer von Phosphorpentachlorid auf Pyrogalloldisulfochlorid bei zirka 150° bis auf 8 Stunden verlängert, beziehungsweise die Phosphorpentachloridmenge bis auf einen zehnfachen Überschuß erhöht, wobei jedoch stets nur Monochlordioxybenzoldisulfochlorid, nie aber ein höher chloriertes Derivat erhalten werden konnte.

Nachdem die Einwirkung von Thionylchlorid auf das Pyrogalloldisulfochlorid am Ölbad stets nur Ausgangsmaterial ergeben hatte, wurden 3 g Pyrogalloldisulfochlorid mit 12 g Thionylchlorid im Rohr 6 Stunden auf 100° erwärmt. Das dunkelblau gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit wenig Wasser versetzt, wobei sich geringe Mengen eines braunen öligen Körpers abschieden, der in Äther aufgenommen mit Chlorkalzium getrocknet, nach Abdestillieren des Äthers aus Benzol umkrystallisiert, schließlich den konstanten Zersetzungspunkt von 187° bis 189° zeigte. Da ein Gemisch der vorliegenden Substanz mit dem aus Pyrogalloldisulfochlorid und Phosphorpentachlorid erhaltenen Monochlordioxybenzoldisulfochlorid bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes keine Depression ergab, erschien die Verbindung mit der letztgenannten identifiziert.

Bei einem weiteren Versuche wurden 3 g Pyrogalloldisulfochlorid mit 12 g Thionylchlorid in der Bombe 6 Stunden lang auf 130° erwärmt. Die nach dem Ausgießen im Wasser ausfallende braune, flockige Masse wurde nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Der chlorhaltige, jedoch schwefelfreie Körper zeigte schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 189° und wurde als Pentachlorphenol identifiziert. Wurde bei der Behandlung von Pyrogalloldisulfochlorid mit Thionylchlorid in der Bombe die Temperatur bis auf 250° gesteigert, so war nach einer Einwirkungsdauer von 6 Stunden die Bombe mit langen Krystallnadeln erfüllt, die sich nach entsprechender Reinigung durch den konstanten Schmelzpunkt von 227° und den Mischschmelzpunkt mit reinem Hexachlorbenzol als mit diesem identisch erwiesen.

b) Reaktionen mit Pyrogalloldisulfosäure.

Nachdem sowohl beim Erhitzen der nach Delage¹ hergestellten Pyrogalloldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid als auch mit Thionylchlorid am Ölbad keine chlorierten Produkte erhalten werden konnten, wurden 3 g Pyrogalloldisulfosäure mit 10 g Thionylchlorid im Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die sich beim Eintragen des abgekühlten Reaktionsgemisches in Wasser oder konz. Salzsäure ausscheidende Verbindung wurde nach dem Trocknen aus Benzin bis zum konstanten Schmelzpunkt von 189° umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt und sein Mischschmelzpunkt zeigten das Vorliegen von Pentachlorphenol an.

Wurde die Temperatur auf 140° bis 150° und die Einwirkungs-dauer bis auf 16 Stunden erhöht, so entstand gleichfalls in der Hauptmenge Pentachlorphenol, das nur durch geringe Mengen Chloranil verunreinigt war.

Wurden 3 g Pyrogalloldisulfosäure mit 12 g Thionylchlorid bei 160° bis 170° 6 Stunden im Einschmelzrohre erhitzt, so schieden sich nach dieser Zeit an der Wand des Rohres einige Krystallnadeln ab. Beim Versetzen mit Wasser wurde neben den Krystallen eine amorphe, in Lauge nur zum geringen Teil lösliche Masse erhalten.

Der alkalilösliche Teil erwies sich als Pentachlorphenol, die in Alkali unlösliche Hauptmenge hingegen als Hexachlorbenzol.

Wurde die Temperatur bei der Einwirkung des Thionylchlorids noch weiter gesteigert, so konnte kein Pentachlorphenol, sondern nur Hexachlorbenzol nachgewiesen werden. Die Ausbeute an letztgenannter Verbindung war bei 250° und bei der vierfachen Menge Thionylchlorid die günstigste.

Wurden 5 g Pyrogalloldisulfosäure in 50 g Chlorsulfonsäure in kleinen Partien eingetragen, dann am Ölbad eine Stunde auf 100° bis 110° erhitzt, das ausgekühlte Reaktionsgemisch in konz. Salzsäure ausgegossen, so fiel eine bräunliche, zähe Masse aus. Die ätherische Lösung derselben hinterließ nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ein Rohprodukt (5 g), das aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert schließlich den konstanten Zersetzungspunkt von 178° zeigte. Dieser Zersetzungspunkt, sowie der Mischschmelzpunkt mit dem aus Pyrogallol und Chlorsulfonsäure hergestellten Pyrogalloldisulfochlorid bewiesen das Vorliegen der letztgenannten Verbindung. Auch die bei einer Verbrennung der vakuumkonstanten Substanz erhaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte standen damit im Einklang.

¹ M. Delage, C. r. 132, 421 (1901).

0·0984 g Substanz gaben 0·0803 g CO₂ und 0·0157 g H₂O.

Ber. für C₆H₄S₂Cl₂O₇: C 22·28; H 1·25.

Gef.: C 22·26; H 1·78.

Da man aus der Pyrogalloldisulfosäure von Delage durch Chlorierung mittels Chlorsulfonsäure das fragliche Pyrogalloldisulfchlorid erhalten hatte, scheint dessen Konstitution als Dichlorid dieser Disulfosäure bewiesen zu sein.

Bei noch energischerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogalloldisulfosäure, wobei die Temperatur bis 160°, die Einwirkungsdauer bis auf 12 Stunden und der Chlorsulfonsäureüberschuß bis auf die fünfzigfache Menge gesteigert wurde, konnte Pentachlorphenol, beziehungsweise Chloranil erhalten werden, wie dies ja auch bei der entsprechenden Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyrogallol, beziehungsweise dem aus diesem hergestellten Disulfochlorid beobachtet wurde.
