

Zur Kenntnis des Verlaufes der Leuckart'schen Xanthogenatreaktion

Von

Jakob Pollak, Karl Deutscher und Maria Krauß

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1927)

Für synthetische Versuche sollte die asymmetrische Benzoltrisulfosäure dargestellt werden. Einen aussichtsreichen Weg für die Gewinnung dieses Produktes schien die Oxydation des nach Leuckart aus der Disulfanilsäure erhaltenen Xanthogensäureesters darzustellen. Hatten doch Holleman und J. J. Polak¹ bereits vor längerer Zeit *o*-Aminobenzolsulfosäure mit Hilfe der Leuckart'schen Reaktion in *o*-Benzoldisulfosäure übergeführt. Zu diesem Behufe oxydierten sie den Xanthogensäureester der erstgenannten Substanz nach dem Aufkochen mit Kaliumpermanganat. Bei Wiederholung dieses Versuches durch den einen von uns² anlässlich der Darstellung des *o*-Dimerkaptobenzols konnte *o*-Benzoldisulfosäure nur in sehr schlechter Ausbeute neben einer großen Menge eines Nebenproduktes erhalten werden.

Da bei Wiederholung der Versuche auch Holleman³ ähnliche Beobachtung machte, änderte er das Verfahren dahin ab, daß nach dem Aufkochen des Xanthogensäureesters die Flüssigkeit zunächst im Vakuum zur Trockene eingedampft, dann mit Alkohol extrahiert und erst der Rückstand des alkoholischen Extraktes mit Salpetersäure oxydiert wurde, wobei die *o*-Benzoldisulfosäure in einer weit aus besseren Ausbeute erhalten werden konnte. Bei der Disulfanilsäure sollte der soeben besprochene, von Holleman beschriebene Weg begangen werden,⁴ es wurde jedoch an Stelle von Salpetersäure Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel in Anwendung gebracht. Das hiebei erhaltene Sulfochlorid gab Analysenwerte, die nicht auf das erwartete Benzoltrisulfochlorid, sondern auf die Bruttoformel $C_6H_5O_6S_3Cl_2$ hinwiesen. Diese Beobachtung sowie das Verhalten der Verbindung machten einen anders gearteten Reaktionsverlauf wahrscheinlich, indem ein Disulfochlorid eines Äthylphenyl-

¹ Rec. Trav. Chim., 29, 420, 1910.

² Monatshefte für Chemie, 34, 1673, 1913.

³ Rec. Trav. Chim. 40, 446, 1921.

⁴ Die vorliegenden Versuche waren zu Beginn des Jahres 1923 bereits abgeschlossen, so daß die neue Vorschrift von Hurlley und Smiles (Journal of the Chem. Soc., 1926, 1821) bei der Durchführung der Reaktion nicht berücksichtigt werden konnte.

sulfons entstanden zu sein schien. Um nun diese Vermutung zu bestätigen, wurde Thiophenetol analog zum Methylmercaptobenzol, aus welchem der eine von uns¹ bereits vor längerer Zeit die 1-Methylmercaptobenzol-2, 4-disulfosäure erhalten hatte, in das Kaliumsalz der Äthylmercaptobenzol-2, 4-disulfosäure übergeführt. Dieses gab dann bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat das Kaliumsalz der Äthylphenylsulfondisulfosäure.

Durch Chlorierung entstand endlich aus diesem Salze das Äthylphenylsulfondisulfochlorid, welches durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem unter Anwendung der Leuckart'schen Reaktion aus Disulfanilsäure erhaltenen Produkt identifiziert wurde. Es war damit nachgewiesen, daß im vorliegenden Falle bei der Leuckart'schen Reaktion wenigstens teilweise statt einer Sulfo-Gruppe eine Äthylsulfo-Gruppe an die Stelle der Amidogruppe eingeführt worden war. Vor Diskussion der Versuchsergebnisse möge erwähnt werden, daß bei Wiederholung der Leuckart'schen Reaktion unter genauer Einhaltung der von Holleman zuletzt angegebenen Vorschrift² unter Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel nicht das oben beschriebene Sulfon erhalten wurde, sondern benzoltrisulfosaures Kalium entstanden zu sein scheint, da bei der Chlorierung zwar nicht das angestrebte asymmetrische Benzoltrisulfochlorid, wohl aber unter Austritt von Schwefeldioxyd das 1-Chlorbenzol-2, 4-disulfochlorid gefaßt werden konnte. Ein analoger Austausch eines Sulfosäureesters gegen Chlor beim Chlorieren wurde im hiesigen Institut bereits vor einiger Zeit beim Natriumsalz der 2-Nitrobenzol-1, 4-disulfosäure³ beobachtet, indem bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid gefaßt wurde. Was nun die Deutung des unerwarteten Verlaufes der Leuckart'schen Reaktion betrifft, so gab Leuckart⁴ bereits seinerzeit an, daß die Verseifung des Xanthogensäureesters mit Alkalien glatt vor sich geht, daß aber andererseits die Xanthogenate beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur in Alkyläther der Thiophenole übergeführt werden. Bezüglich des Verhaltens des Xanthogensäureesters gegen Säuren führt er an, daß beim Erhitzen mit Säuren keine glatte Umsetzung stattfindet.

Walter⁵ gibt an, daß die aus Sulfanilsäure bereitete Xanthogenatverbindung mit Alkali vorzugsweise in das Kaliumsalz der Thiophenetolsulfosäure übergeht. Zincke und Frohneberg⁶ konnten in Widerspruch zu dieser Angabe das Xanthogenat der diazotierten Sulfanilsäure sowohl mit Salzsäure als auch mit Kali-

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 1445, 1914.

² l. c.

³ Dissertation Michel.

⁴ J. pr. Chem. 41, 188, 1890.

⁵ Chem. Zentralbl., 1895, II., 495.

⁶ Berl. Ber., 42, 2721, 1900.

lauge zersetzen und faßten hiebei das Kaliumsalz der Diphenyldisulfiddisulfosäure. Es kann dementsprechend wohl angenommen werden, daß bei den Versuchen von Holleman die Salpetersäure zuerst spaltend und dann oxydierend eingewirkt hat, wodurch eben die neue Sulfogruppe entstanden ist.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, bei welcher kein a priori verseifendes Agens vorhanden ist, scheint wenigstens zum Teil unter Abspaltung von Kohlenstoffoxysulfid der Äthyläther des Merkaptans entstanden zu sein, welcher dann durch Kaliumpermanganat zum entsprechenden Sulfon oxydiert wird. Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht ein Versuch, bei welchem nach dem Diazotieren, Umsetzen mit Xanthogenat und Vertreiben des Stickstoffes zunächst durch Kochen mit Ätzkali verseift und erst dann mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde. In diesem Falle konnte durch Chlorierung des erhaltenen Salzgemenges nur 1-Chlorbenzol-2, 4-disulfochlorid abgeschieden werden.

Als Anilin der Leuckart'schen Reaktion unterworfen wurde, konnte festgestellt werden, daß bereits beim Eindampfen des Xanthogensäureesters in Übereinstimmung mit obigen Auseinandersetzungen Thiophenetol überdestillierte.

Die in der letzten Zeit erschienene Publikation von Hurlley und Smiles¹ bildet die Veranlassung für die Veröffentlichung der vorstehend skizzierten Beobachtungen. In der erwähnten Mitteilung wird nämlich anlässlich der Ausarbeitung eines verbesserten Verfahrens zur Darstellung von *o*-Benzoldisulfosäure auch ein Nebenprodukt gefaßt, welches offenbar mit der von einem von uns bereits im Jahre 1913 anlässlich der Darstellung von *o*-Benzoldisulfosäure erhaltenen und vorher erwähnten Verbindung, die seinerzeit infolge äußerer Umstände nicht näher untersucht wurde, identisch sein dürfte.

Aus diesem Nebenprodukte erhielten genannte Autoren das Amid der Äthylphenylsulfonsulfosäure. Sie haben also einwandfrei nachgewiesen, daß bei der Xanthogenatreaktion aus *o*-Aminobenzol-sulfosäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ein Sulfon entstanden war. Diese von Hurlley und Smiles beobachtete Nebenreaktion stellt also eine vollkommene Analogie zu dem vorstehend beschriebenen Verlauf bei der Disulfanilsäure dar.

Im Anschluß möge auch eine weitere Beobachtung mitgeteilt werden, welche bei der Untersuchung des Äthyl-, respektive Methylphenylsulfondisulfochlorides gemacht wurde. Wird nämlich dieses Chlorid bei Wasserbadtemperatur mit 0·1 norm. oder vorteilhafter mit 0·5 norm. alkoholischer Kalilauge gekocht, so werden nicht 4, sondern 5 Mol KOH verbraucht, indem anscheinend neben beiden SO₂Cl-Gruppen auch das Sulfon verseift wird.² Merkwürdig ist es,

¹ l. c.

² Bezüglich des Verhaltens der Sulfone, respektive Sulfinsäureester siehe Otto, Ber. Ber., 13, 1272, 1880; 18, 134, 1885; Otto und Damköhler, Journal

daß die Verseifung der Methyl-, respektive Äthylphenylsulfonbindung im Kaliumsalz der Methyl-, respektive Äthylphenylsulfondisulfosäure auf dem besprochenen Wege nicht durchgeführt werden konnte. Der Mechanismus der Verseifung der oben erwähnten Sulfondisulfochloride wird noch näher untersucht.

Versuchsteil.

Behufs Überführung der diazotierten Disulfanilsäure in Benzoltrisulfosäure wurde die mit Soda neutralisierte Lösung mit der berechneten Menge xanthogensaurem Kali versetzt und zur Abspaltung des Stickstoffs am Wasserbad einige Zeit erwärmt. Die jetzt klare, aber bräunlich gefärbte Lösung wurde nach der Vorschrift von Holleman im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockene gebracht, dann der Abdampfrückstand im Schacherlapparat mit Alkohol extrahiert, wobei die Temperatur des Extraktionsgefäßes auf zirka 70° gehalten wurde. Das beim Abkühlen sich abscheidende Produkt wurde von den Laugen getrennt, in Wasser gelöst und mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, schließlich mit Alkohol entfärbt, filtriert und das klare, farblose Filtrat auf dem Wasserbad zur Staubtrockene eingedampft. Der Rückstand gab mit zwei Teilen Phosphorpentachlorid durch 2 bis 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 120 bis 130° erhitzt, dann in Wasser gegossen ein halbfestes Chlorid, das sich am besten aus einem Gemisch von zwei Teilen Chloroform und ein Teil Benzin (K.P. 40 bis 60°) umkrystallisieren läßt und sich dabei in Form kleiner, feiner Nadeln vom konstanten Fp. 162·5 bis 163° ausscheidet. Die Analysenwerte dieses Produktes wiesen nicht auf ein Benzoltrisulfochlorid, sondern auf das Vorliegen eines Äthylphenylsulfondisulfochlorides hin.

Um die Annahme, daß tatsächlich dieser Körper vorliegt, zu prüfen, wurde das nach Bourgeois¹ dargestellte Thiophenol durch Behandeln mit der berechneten Menge Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·27) und mit der entsprechenden Menge Diäthylsulfat in das Thiophenetol übergeführt. Das abgetrennte und getrocknete Thiophenetol wurde langsam mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure (von zirka 20% Anhydridgehalt) vermischt und am Wasserbad erwärmt, bis sich eine Probe klar in Wasser löste, was zirka 2 bis 3 Stunden in Anspruch nahm. Das Reaktionsgemenge, in Wasser gegossen, mit Bariumcarbonat versetzt, filtriert und dann

f. pr. Ch., 30, 171 u. 321, 1884; Otto und Rössing, Berl. Ber., 20, 185, 1887; Otto, daselbst, 24, 1832, 1891; daselbst, 25, 230, 1892; Stuffer, daselbst, 23, 1408 u. 3226, 1890 u. 24, 166 u. 1512, 1891; Baumann, daselbst, 19, 2806, 1886; Escales und Baumann, daselbst, 19, 2814, 1886; Baumann, daselbst, 24, 2275, 1891; Rosenheim und Singer, daselbst, 37, 2152, 1904.

¹ Rec. Trav. Chim., 18, 432, 1899.

mit Kaliumcarbonat umgesetzt, lieferte eine dunkelrotbraune Lösung, welche beim Verdampfen ein Gemisch von Kaliumsalzen der Thiophenolmono- und -disulfosäure hinterließ. Aus 20 g Thiophenol wurden 38 g Abdampfrückstand erhalten. Dieser konnte durch öfteres Umkrystallisieren und Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle in ein gut krystallisierendes, rein weißes Salz übergeführt werden, das, im Vakuum getrocknet, bei der Kaliumbestimmung Werte ergab, die mit den für die Formel $C_6H_3SC_2H_5(SO_3K)_2$ eines thiophenoldisulfosauren Kaliums berechneten übereinstimmten.

0·2043 g Substanz gaben 0·0960 g K_2SO_4 .

Ber. f. $C_6H_3O_6S_3K_2$: K 20·88%; gef.: K 21·08%.

Ein Kaliumsalz der Thiophenolmonosulfosäure konnte analog zu den Angaben von Pollak und Wienerberger¹ durch Einwirkung von vier Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf ein Teil Thiophenol dargestellt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des hierbei erhaltenen Reaktionsproduktes aus einer Mischung von Alkohol und Wasser (5 : 2) schieden sich 2 bis 3 mm lange Nadeln aus, die, bei 140 bis 150° zur Gewichtskonstanz gebracht und mit Schwefelsäure abgeraucht, den für die Formel $C_6H_4SC_2H_5(SO_3K)$ berechneten Kaliumwert gaben.

0·1217 g Substanz gaben 0·0421 g K_2SO_4 .

Ber. f. $C_6H_3O_3S_2K$: K 15·25%; gef.: K 15·52%.

Wurde das früher erwähnte, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure nach den entsprechenden Umsetzungen erhaltene Gemisch der trockenen Kaliumsalze mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Phosphorpentachlorid durch 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 120 bis 130° erhitzt, so schied sich beim Eingießen in Wasser ein halbfestes Rohchlorid ab, das, mit Äther behandelt, in der Kälte in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dunkelbraune ölige Masse, welche in der Kälte mit Benzin (K. P. 40 bis 80°) extrahiert wurde. Aus der gelb gefärbten Lösung schied sich zuerst ein Öl aus (wahrscheinlich das Thiophenolmonosulfchlorid). Die vom Öl dekantierte Lösung lieferte nach einigem Stehen in Rosettenform angeordnete Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus dem oben angegebenen Lösungsmittel den Fp. von 72 bis 73·5° zeigten. Diese Substanz ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Tetralin und Essigäther, schwer löslich in Ligroin. Die Ausbeute betrug zirka 67% der Theorie. Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_3SC_2H_5(SO_2Cl)_2$ eines Äthylphenylsulfiddisulfochlorides berechneten in Übereinstimmung standen.

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 1456, 1914.

0·1154 g Substanz gaben 0·0228 g H₂O, 0·1211 g CO₂.

0·1635 g > > 0·1418 g AgCl, 0·3440 g BaSO₄ (nach Carius).

Ber. f. C₈H₈O₄S₃Cl₂: C 28·64, H 2·41, S 28·70, Cl 21·16%;

gef.: C 28·62, H 2·21, S 28·90, Cl 21·45%.

Die Lösung des bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure erhaltenen Gemisches der Kaliumsalze der Thiophenetolmono- und -disulfosäure wurde dann mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung oxydiert, der Überschuß an Kaliumpermanganat mit Alkohol beseitigt, vom entstandenen Braunstein abgesaugt und der Niederschlag öfters ausgekocht. Die so erhaltene Lösung wurde fast zur Trockene eingedampft und das abgeschiedene Salzgemenge von der Lauge, in der sich die leichter löslichen anorganischen Salze befanden, getrennt. Das Salzgemenge wurde dann längere Zeit hindurch mit zirka 90prozentigem Alkohol extrahiert, wobei nur sehr wenig in Lösung ging und sich beim Erkalten sofort ausschied. Diese Substanz wurde in verdünntem Alkohol (3:1) in der Siedehitze gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten zuerst silberglänzende Schuppen aus und erst nach längerem Stehen etwa 2 mm lange Nadeln. Die so getrennten Kaliumsalze gaben, bei 140 bis 150° zur Konstanz gebracht, Werte, welche mit den für die Formel C₆H₄SO₂C₂H₅(SO₃K), beziehungsweise C₆H₃SO₂C₂H₅(SO₃K)₂ berechneten übereinstimmten.

0·1753 g Kaliumsalz der 1. Krystallisation gaben 0·0533 g K₂SO₄.

Ber. f. C₈H₉O₃S₂K: K 13·56%;

gef.: K 13·63%.

0·1066 g Kaliumsalz der 2. Krystallisation gaben 0·0460 g K₂SO₄.

Ber. f. C₈H₈O₃S₃K₂: K 19·24%;

gef.: K 19·36%.

Die erste Krystallisation erwies sich somit als Kaliumsalz der Äthylphenylsulfonmonosulfosäure, die zweite als Kaliumsalz der Äthylphenylsulfondisulfosäure.

Wurden 30 g des bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat erhaltenen Gemisches der Kaliumsalze, ohne sie durch Krystallisation zu zerlegen, gut getrocknet, fein pulverisiert und nach dem Vermischen mit 60 g Phosphorpentachlorid 2 bis 3 Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 120 bis 130° erhitzt, so schieden sich beim Eingießen in Wasser 20 g eines halbfesten Chlorids aus, das in Äther, Chloroform, Essigäther und Tetralin leicht, in Benzol, Toluol und Xylol ziemlich leicht, in Benzin (K. P. 40 bis 80°) hingegen schwer löslich war. Es wurde aus einem Gemisch von Benzin und Chloroform (1:2) umkrystallisiert. Zuerst schied sich hierbei ein öliges Produkt ab, welches durch öfteres Dekantieren von der Benzin-Chloroformlösung getrennt werden konnte. Beim weiteren Verdampfen der Lösung wurden Krystalle erhalten, die nach öfterem Umkrystallisieren aus dem

gleichen Lösungsmittel schöne weiße Nadeln vom konstanten Fp. 162·5 bis 163° darstellten. Dieser Schmelzpunkt, sowie der Mischschmelzpunkt mit dem aus der Disulfanilsäure bei der Leuckart'schen Reaktion erhaltenen Produkte, der keine Depression ergab, bewiesen die Identität der beiden Produkte. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung gaben Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_5SO_2C_2H_5(SO_2Cl)_2$ eines Äthylphenylsulfondisulfochlorids berechneten in Übereinstimmung standen.

6·550 mg Substanz gaben 1·27 mg H_2O , 6·38 mg CO_2 (nach Pregl).

0·1573 g » » 0·3020 g $BaSO_4$ (nach Carius).

0·1986 g » » 0·1580 g $AgCl$ (aus der Verseifungslauge).

Ber. f. $C_8H_9O_6S_3Cl_2$: C 26·14, H 2·20, S 26·19, Cl 19·320%.

gef.: C 26·57, H 2·17, S 26·37, Cl 19·680%.

Anschließend an die beschriebenen Versuche wurden auch die Derivate der Methylreihe, soweit sie noch nicht bekannt waren, dargestellt. Die Lösung des nach den Angaben von Pollak und Wienerberger¹ bereiteten Gemisches der Kaliumsalze der Thioanisolmono- und -disulfosäure wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert. Beim Aufarbeiten verblieb nach dem Eindampfen zur Trockene ein Rückstand (aus 40 g Thioanisol 80 g Kaliumsalz), der in der Hauptsache aus dem Kaliumsalz der Methylphenylsulfondisulfosäure bestand. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schieden sich schöne weiße Nadeln aus, die, im Vakuum zur Trockene gebracht, einen Kaliumwert gaben, der mit dem für die Formel $C_6H_5SO_2CH_3(SO_3K)_2$ eines Kaliumsalzes der Methylphenylsulfondisulfosäure berechneten übereinstimmte.

0·1324 g Substanz gaben 0·0588 g K_2SO_4 .

Ber. f. $C_7H_6O_8S_3K_2$: K 19·930%;

gef.: K 19·930%.

Das Kaliumsalz der Methylphenylsulfonmonosulfosäure wurde bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das nach Pollak und Wienerberger dargestellte Kaliumsalz der Thioanisolmonosulfosäure erhalten. Im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, gab es bei der Analyse mit der Formel $C_6H_4SO_2CH_3(SO_3K)$ übereinstimmende Werte.

0·2043 g Substanz gaben 0·0663 g K_2SO_4 .

0·1782 g » » 0·3051 g $BaSO_4$ (nach Carius).

Ber. f. $C_7H_7O_5S_2K$: K 14·25, S 23·370%;

gef.: K 14·56, S 23·510%.

Das bei der Behandlung des Thioanisols mit rauchender Schwefelsäure und nachträglicher Oxydation mit Kaliumpermanganat

¹ l. c.

erhaltene rohe Kaliumsalz wurde, wie üblich, mit zwei Teilen Phosphorpentachlorid chloriert. Hierbei konnte ein anfangs öliges, alsbald jedoch erstarrendes Chlorid in mäßiger Ausbeute (30 g Kaliumsalz gaben 15 g Chlorid) gefaßt werden. Dieses war in Chloroform und Ligroin leicht, in Äther, Essigäther und Xylol ziemlich leicht, in Benzol und Toluol hingegen schwer löslich. Es wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin (1:1) umkrystallisiert und zeigte schließlich den konstanten Fp. von 154 bis 156°. Die Analysenwerte der vakuumtrockenen Substanz gaben Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_3SO_2CH_3(SO_2Cl)_2$ eines Methylphenylsulfondisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1200 g Substanz gaben 0·0193 g H_2O , 0·1043 g CO_2
 0·1571 g » » 0·3135 g $BaSO_4$, 0·1296 g $AgCl$.

Ber. f. $C_7H_6O_6S_3Cl_2$: C 23·79, H 1·71, S 27·24, Cl 20·080/0.
 gef.: C 23·71, H 1·80, S 27·41, Cl 20·410/0.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Verseifungszahlen des Äthyl-, respektive Methylphenylsulfondisulfochlorides zusammengestellt:

I. Äthylphenylsulfondisulfochlorid.

| Verseifungslauge | Einwage | Verbrauchte cm^3 KOH | Verseifungsdauer | Erhaltene Verseifungszahl | Berechnete Verseifungszahl |
|---------------------------------------|---------|------------------------|------------------|---------------------------|--|
| Mit 25 cm^3 zirka 0·1 n. alkoh. KOH | 0·1991 | 24·72 ¹ | 1/2 h | 696·7 | für $C_8H_9O_6Cl_2S_3 + 4 KOH = 611·23$ * $C_8H_9O_6Cl_2S_3 + 5 KOH = 764·03$ |
| | 0·1246 | 15·53 ¹ | 1 h | 699·3 | |
| | 0·1205 | 15·26 ¹ | 3 h | 710·6 | |
| | 0·1343 | 18·17 ¹ | 6 h | 759·1 | |
| Mit 25 cm^3 zirka 0·5 n. alkoh. KOH | 0·0973 | 2·34 ² | 1 h | 674·7 | |
| | 0·1324 | 3·65 ² | 3 h | 773·0 | |
| | 0·1165 | 3·195 ² | 6 h | 769·4 | |

1 0·1 norm. Kalilauge.
 2 0·5 » »

II. Methylphenylsulfondisulfochlorid.

| Verseifungs-lauge | Einwage | Verbrauchte cm^3 KOH | Verseifungs-dauer | Erhaltene Verseifungs-zahl | Berechnete Verseifungs-zahl |
|--|---------|-------------------------------|-------------------|----------------------------|--|
| Mit 25 cm^3 zirka 0·5 n. alkoh. KOH | 0·1553 | 3·821 | 1 h | 689·4 | für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}_3$ + 4 KOH = 685·5 |
| | 0·1514 | 4·121 | 3 h | 763·4 | für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}_3$ + 5 KOH = 794·4 |
| | 0·1292 | 3·591 | 6 h | 779·5 | |

1 0·5 norm. Kalilauge.

Um die im theoretischen Teil angenommene Entstehungsweise des Äthylphenylsulfondisulfochlorids experimentell zu stützen, wurden Versuche in zwei Richtungen angestellt. In beiden Fällen wurden zu einer wässrigen Lösung von je 50 g disulfanilsaurem Natrium unter Eiskühlung eine Lösung von je 12 g Natriumnitrit, dann Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion und nach dem Neutralisieren je 28 g in Wasser gelöstes Kaliumxanthogenat hinzugefügt. Nach der durch Erwärmen auf dem Wasserbad bewirkten Stickstoffabspaltung wurde in einem Falle mit Salpetersäure versetzt, aufgekocht und im Vakuum eingedampft. Bei der Aufarbeitung des in üblicher Weise mit Phosphorpentachlorid behandelten Abdampfrückstandes konnte ausschließlich nur Chlorbenzoldisulfochlorid (allerdings in mäßiger Ausbeute) gefaßt werden.

Im zweiten Falle wurde nach dem Vertreiben des Stickstoffes auf dem Wasserbad zunächst durch etwa zweistündiges Kochen mit Ätzkali verseift und erst dann bis zur bleibenden Rotfärbung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die nach dem Entfärben mit Alkohol und Abfiltrieren des Braunsteins bis zur Staubtrockene eingedampfte Lösung hinterließ etwa 55 g eines stark mit anorganischen Salzen verunreinigten Rückstandes, aus welchem nach der Behandlung mit Phosphorpentachlorid neben 1-Chlorbenzol-2, 4-disulfochlorid (in etwa 40prozentiger Ausbeute auf die Disulfanilsäure berechnet) keine weitere Verbindung isoliert werden konnte.