

Über schwefelhaltige Derivate des *p*-Dichlorbenzols

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Hans Figdor

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1927)

Über schwefelhaltige Derivate des *p*-Dichlorbenzols finden sich in der Literatur nicht viele Angaben vor, was wohl damit zusammenhängt, daß dasselbe sich nur äußerst schwer sulfurieren läßt.

Wenn man *p*-Dichlorbenzol mit überschüssiger konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure 6 Stunden auf 210° erhitzt, erhält man nach Beilstein¹ noch immer das Ausgangsmaterial in unveränderter Form wieder, worauf auch die Trennung des *p*-Dichlorbenzols von den bei der Chlorierung des Benzols gleichfalls entstehenden Isomeren beruht, welche letztere durch diese Operation in die Monosulfonsäuren übergeführt werden. Die Schwierigkeit der Sulfurierung des *p*-Dichlorbenzols geht aus den Versuchen Lesimples² hervor, welcher die Monosulfonsäure erst beim Überleiten von Schwefeltrioxyddämpfen über *p*-Dichlorbenzol erhielt, oder etwa aus den Arbeiten Holleman's,³ welcher dieselbe Säure durch 24stündiges Behandeln von *p*-Dichlorbenzol mit einer Schwefelsäure von 10% Anhydrid darstellte, nachdem offenbar bereits früher Armstrong, Colgate und Rodd⁴ diese Säure in Händen gehabt und sie durch das Sulfochlorid und Sulfamid charakterisiert hatten. Crowell und Raiford⁵ haben ebenfalls mit der Dichlorbenzolmonosulfonsäure gearbeitet und daraus die *p*-Dichlornitrobenzolsulfonsäure dargestellt. Stewart⁶ gelang es dann, *p*-Dichlorbenzol mit Hilfe von Chlorsulfonsäure unter verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen in ein Dichlorbenzolmonosulfochlorid überzuführen, das sich als identisch mit dem von Armstrong und Holleman gewonnenen erwies. Durch Reduktion und darauffolgende Oxydation wurde daraus das Tetrachlordiphenyldisulfid gewonnen, während das entsprechende Mercaptan⁷ nicht isoliert wurde. Das Chloressigsäurederivat dieses Mercaptans, die 2,5-Dichlorphenylthioglycolsäure ist schon in den

¹ II, 119.

² Zeitschr., 1868, 226.

³ Rec., 30, 331 (C., 1912, I, 219).

⁴ Soc., 97, 1585 (C., 1910, II, 1374).

⁵ Am. Soc., 42, 145 (C., 1920, I, 775).

⁶ Soc., 121, 255 (C., 1923, I, 517).

⁷ Vgl. E. Gebauer-Fülneegg, Am. Soc., 49, 2270 (1927).

Deutschen Reichspatenten Nr. 241.910 und 243.087 als Zwischenprodukt erwähnt; sie wurde jedoch auf eine ganz andere Weise dargestellt und nicht als chemisch reines Individuum gefaßt, das Rohprodukt vielmehr sofort mit Schwefel-, beziehungsweise Chlorsulfonsäure in das 4, 7, 4', 7'-Tetrachlorthioindigo übergeführt.¹ In letzter Zeit ist im Englischen Patent Nr. 251.321 ein Darstellungsverfahren für diesen Farbstoff beschrieben, welches analog wie die im nachfolgenden gegebene Darstellung verläuft, jedoch ohne Charakterisierung der Zwischenstufen. Andere schwefelhaltige Derivate des *p*-Dichlorbenzols sind bisher nicht beschrieben worden; insbesondere über Di- und Polysulfonsäuren fehlen jegliche Angaben.

Als geeignetes Sulfurierungs-, beziehungsweise Sulfochlorierungsmittel hat sich im hiesigen Laboratorium Chlorsulfonsäure bewährt. In diesem Zusammenhang wurde in der vorliegenden Arbeit systematisch die Wechselwirkung zwischen *p*-Dichlorbenzol und Chlorsulfonsäure untersucht. Bei gelinden Reaktionsbedingungen wurde dabei immer das bereits von Stewart² mit Chlorsulfonsäure dargestellte Monosulfochlorid erhalten, welches in einige neue Derivate übergeführt und zum Mercaptan reduziert wurde. Dieses ergab, mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung erwärmt, das Tetrachlordiphenyl-disulfid, das sich als identisch mit dem von Stewart beschriebenen erwies. Das Mercaptan wurde durch sein Bleisalz, seinen Methyläther und sein Chloressigsäurederivat näher charakterisiert. Beim Erhitzen desselben mit konzentrierter Schwefelsäure wurde der oben erwähnte thioindigoide Farbstoff gefaßt.

Analog zu Beobachtungen, am *p*-Xyloldisulfochlorid³ war es vorauszusehen, daß auch das *p*-Dichlorbenzoldisulfochlorid in zwei Isomeren vorliegen würde. In Übereinstimmung mit dieser Erwartung konnte auch das bei sehr energischer Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *p*-Dichlorbenzol erhaltenen Rohprodukt in zwei Verbindungen zerlegt werden. Auch hier zeigte das in weitaus überwiegender Menge entstehende Reaktionsprodukt den niedrigeren Schmelzpunkt und war durch sein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Allerdings waren die Darstellungsbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse der beiden isomeren *p*-Dichlorbenzoldisulfochloride von denen der beiden *p*-Xyloldisulfochloride wesentlich verschieden.

Der Stellungsnachweis in diesen beiden isomeren Disulfochloriden erfolgte durch Austausch der Sulfochloridgruppen gegen Chlor mittels Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr. Im vorliegenden Fall entstand aus dem niedriger schmelzenden Dichlorbenzoldisulfochlorid (I) das asymmetrische Tetrachlorbenzol vom Fp. 50° (II) aus dem höher schmelzenden (III) das symmetrische Tetrachlorbenzol vom Fp. 139° (IV), die beide bereits von Beilstein und Kurbatow⁴

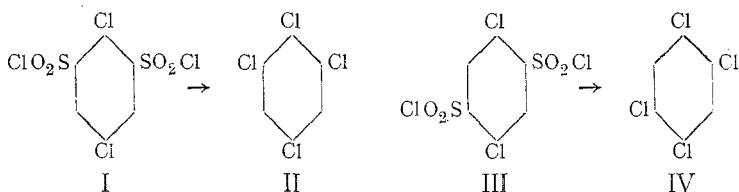
¹ Friedl., X, 502, 509.

² L. c.

³ Pollak und Lustig, A., 435, 200 (1923).

⁴ A., 192, 273 (1878).

näher beschrieben wurden. Nach den angeführten Vorschriften dargestellt, gaben sie beim Mischschmelzpunkt mit den aus den Sulfochloriden gewonnenen Chlorbenzolen in keinem der beiden Fälle eine Depression. Hiedurch scheint es nachgewiesen, daß auch in diesem Fall das in der Hauptmenge entstehende, niedriger schmelzende Produkt die beiden Sulfochloridgruppen in *m*-Stellung, das andere in *p*-Stellung enthält.



Da immerhin noch daran gedacht werden könnte, daß das in kleinerer Menge entstehende Produkt ein Abkömmling von Verunreinigungen des käuflichen *p*-Dichlorbenzols sei, wurden die Versuche auch mit einem Ausgangsmaterial ausgeführt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren vollständig gereinigt wurde und dessen Schmelzpunkt mit dem für reines *p*-Dichlorbenzol in der Literatur angegebenen vollständig in Übereinstimmung stand. Es wurden jedoch auch bei diesem Versuche mit den soeben besprochenen übereinstimmende Beobachtungen gemacht.

Die beiden isomeren Disulfochloride wurden zu ihrer Charakterisierung in einige Derivate übergeführt. Bei allen Reaktionen erwiesen sich die Dichlorbenzoldisulfochloride als sehr resistente Körper. Sie lassen sich stundenlang unzersetzt mit rauchender Salpetersäure am Wasserbad erwärmen und werden beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol nur schwierig zur freien Disulfosäure verseift. Auch Phosphorpentachlorid wirkt auf sie nur unter Druck ein.

Bei der Reduktion des 2,5-Dichlorbenzol-1,3-disulfochlorids zum Dichlordithioresorcin ergaben sich bei Anwendung der üblichen Reduktionsmethoden ziemliche Schwierigkeiten. Diese wurden durch Anwendung von Aceton als Lösungsmittel und kräftiges Rühren während der Reduktion überwunden. Das Dichlordithioresorcin wurde durch den Dimethyläther und das Bleimercaptid näher charakterisiert. Außerdem wurde es mit Monochloressigsäure kondensiert und die sich dabei bildende prachtvoll krystallisierende Dichlorphenylen-dithioglycolsäure isoliert und durch Wasserabspaltung und Ringschluß in einen thioindigoiden Küpenfarbstoff übergeführt, über welchen in Zusammenhang mit analogen Farbstoffen noch berichtet werden soll.

Eine dritte Sulfogruppe ließ sich in das *p*-Dichlorbenzol auch bei weiterer Verschärfung der Reaktionsbedingungen nicht einführen, dagegen entstand bei noch stärkerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure neben dem Disulfochlorid Hexachlorbenzol in ganz reinem Zustand. In guter Ausbeute erhält man es, wenn man auf *p*-Dichlorbenzol chlorsulfonsaures Natrium einwirken läßt. Hexachlorbenzol

dürfte sich nach keinem der in der Literatur angegebenen Verfahren so einfach und glatt gewinnen lassen wie auf dem eben besprochenen Wege.

Für in Aussicht genommene synthetische Versuche sollte ein *p*-Dichlornitrobenzolsulfochlorid dargestellt werden. Nachdem Versuche, dieses Produkt durch Sulfochlorierung des *p*-Dichlornitrobenzols zu erhalten, fehlgeschlagen waren, wurde es aus *p*-Dichlorbenzolsulfochlorid mittels rauchender Nitriersäure gewonnen. Die notwendige energische Einwirkung bringt es mit sich, daß die Ausbeute an diesem prächtig krystallisierenden Derivat hinter den Erwartungen zurückbleibt.

Versuchsteil.

p-Dichlorbenzolmonosulfochlorid und Derivate.

Zur Darstellung des *p*-Dichlorbenzolmonosulfochlorids sei auf die Angaben von Stewart¹ verwiesen. Die Reaktion beginnt bei zirka 50° und wird am zweckmäßigsten bei 120° zu Ende geführt. Die Isolierung erfolgt durch Ausgießen in kaltes Wasser, wobei das Rohchlorid leicht erstarrt. Als vorteilhafte Krystallisationsmittel haben sich Benzin und Schwefelkohlenstoff erwiesen. Fp. 39°. Die Ausbeute beträgt 85%₀ der Theorie.

Aus den alkoholischen und acetonischen Lösungen kann das Sulfochlorid noch nach geraumer Zeit durch Wasser ausgefällt werden, da es sich bei Behandlung mit diesen Lösungsmitteln nur sehr langsam verseift.

Zur Charakterisierung wurde das Dichlorbenzolsulfochlorid zunächst in das entsprechende Anilid übergeführt. 1 Mol Sulfochlorid wurde in Äther gelöst, mit 2½ Mol reinem Anilin 1 Stunde am Wasserbad erhitzt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das hiebei unlösliche Anilid wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der konstante Schmelzpunkt liegt bei 160°. Aus acetonischen und alkoholischen Lösungen kann es durch Wasser in krystallisierter Form ausgefällt werden. Die Analysen der im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_6H_3Cl_2SO_2NHC_6H_5$ eines Dichlorbenzolsulfanilides berechneten gut übereinstimmen.

0·1364 g Substanz gaben 0·2385 g CO₂, 0·0404 g H₂O.

0·1200 g » » 0·1150 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_9O_2NCl_2S$: C 47·67, H 3·00, Cl 23·48%₀;

gef.: C 47·69, H 3·31, Cl 23·71%₀.

5 g Dichlorbenzolsulfanilid wurden in 50 cm³ Chloroform suspendiert, 25 cm³ käufliche, 40prozentige Natriumhypochloritlösung, 10 g Natriumbicarbonat und etwas Eis zugegeben und 2 Stunden geschüttelt. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt, getrocknet und das Chloroform am Wasserbad bei gelinder Temperatur unter vermindertem Druck abdunsten gelassen. Es verblieben 5 g eines rötlichen Produkts, welches in Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff leicht, schwerer in Äther und Benzol, in Benzin fast gar nicht löslich war. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert war es nur mehr ganz schwach rosa gefärbt und hatte einen Schmelzpunkt von 101 bis 103°. Wurde die Substanz mit Wasser oder Lauge erhitzt, trat unter Chlorentwicklung Zersetzung ein, eine Eigenschaft, die für am Stickstoff chlorierte Verbindungen charakteristisch ist. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die auf ein Dichlorbenzolsulfochloramid von der Formel $C_6H_3Cl_2SO_2NClC_6H_5$ gut stimmten.

¹ L. c.

0·1110 *g* Substanz gaben 0·1732 *g* CO₂, 0·0261 *g* H₂O.

0·1260 *g* » » 0·1639 *g* AgCl.

Ber. für C₁₂H₈O₂NC₁₃S: C 42·79, H 2·40, Cl 31·61⁰/₀;

gef.: C 42·56, H 2·63, Cl 32·18⁰/₀.

Behufs Reduktion werden 10 *g* Dichlorbenzolmonosulfochlorid in einem Rundkolben mit 120 *cm*³ zirka 5 n. Schwefelsäure versetzt und vorsichtig unter Kühlung 40 *g* Zinkstaub zugegeben. Sobald sich die Reaktion gemäßig hat, wird in den Kolben Wasserdampf eingeleitet, mit dem das gebildete Mercaptan übergeht, wobei es teilweise oft schon im Kühler erstarrt. Man leitet in das Reaktionsgemisch solange Wasserdampf ein, bis eine Probe des Destillats, mit Bleiacetatlösung versetzt, keinen Niederschlag oder Gelbfärbung mehr ergibt. Das Mercaptan wird dann — wegen seines tiefen Schmelzpunktes vorsichtig — abfiltriert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das Mercaptan hat, trotzdem es schon bei 27° schmilzt, ein großes Krystallisationsbestreben und ist leicht in farblosen langen Spießen zu erhalten. Bei niedriger Außentemperatur und raschem Arbeiten gelingt es, dasselbe aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren. Sehr zweckmäßig kann es auch durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt werden, wobei es zwischen 112 und 116° bei einem Druck von 50 bis 52 *mm* übergeht. Die Analysen der im Vakuum über Phosphorperoxyd konstant getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit den für ein Dichlormercaptobenzol (Dichlorthiophenol) von der Formel C₆H₃Cl₂SH berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1725 *g* Substanz gaben 0·2550 *g* CO₂, 0·0409 *g* H₂O.

0·1340 *g* » » 0·2156 *g* AgCl.

Ber. für C₆H₄Cl₂S: C 40·22, H 2·25, Cl 39·62⁰/₀;

gef.: C 40·32, H 2·65, Cl 39·80⁰/₀.

In nahezu theoretischer Ausbeute erhält man das Mercaptan, wenn man in alkoholischer oder acetonischer Lösung reduziert, analog der später für das Dichlordimercaptobenzol angegebenen Vorschrift.

Das entsprechende Bleisalz wurde aus dem Mercaptan durch wässrige überschüssige Bleiacetatlösung als gelber Niederschlag erhalten.

0·2010 *g* Substanz gaben 0·1068 *g* PbSO₄.

Ber. für C₁₂H₆Cl₄S₂Pb: Pb 36·79⁰/₀;

gef.: Pb 36·30⁰/₀.

5 *g* Dichlorthiophenol wurden mit einem Überschuß verdünnter wässriger Kaliumpermanganatlösung zirka eine Stunde am Wasserbad erwärmt, bis der Mercaptangeruch verschwunden war. Der aus Braunstein und dem Disulfid bestehende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Alkohol in der Siedehitze extrahiert, worauf nach dem Erkalten das 2, 5, 2', 5'-Tetrachlordiphenyldisulfid in langen, weißen Nadeln vom Fp. 82 bis 83° ausfällt. Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigten, daß die Verbindung mit dem nach der Methode von Stewart¹ mit Hilfe von Eisenchloridlösung hergestellten Tetrachlordiphenyldisulfid identisch ist.

5 *g* Dichlorthiophenol wurden unter Rühren in überschüssiger zirka 5 n. Kalilauge gelöst und von Ungelöstem abfiltriert. Unter Schütteln wurde dann portionenweise 5 *g* Dimethylsulfat zugesetzt, geschüttelt und eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Öl erstarrte bald und zeigte, aus Alkohol zweimal umkrystallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 51°. Die Substanz löst sich sehr leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, etwas schwerer in Aceton, noch weniger in Alkohol. Sie wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₆H₃Cl₂SCH₃ eines Dichlorthioanisols (Methyldichlorphenylsulfids) gut übereinstimmen.

¹ Soc., 121, 255 (C., 1923, I, 517).

0·1203 g Substanz gaben 0·1917 g CO₂, 0·0357 g H₂O.

0·1065 g » » 0·1321 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₆Cl₂S: C 43·51, H 3·13, S 16·61⁰/₁₀;

gef.: C 43·46, H 3·32, S 17·04⁰/₁₀.

5 g Dichlorthiophenol wurden unter Rühren in überschüssiger starker Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von 4 g Monochloressigsäure in überschüssiger Lauge vereinigt. Die Lösung wurde eine halbe Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt, von Verunreinigungen abfiltriert und das erkaltete Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es entstand ein voluminöser Niederschlag der Dichlorphenylthioglycolsäure, der abgesaugt und aus viel siedendem Wasser umkristallisiert wurde. Die Säure löst sich in Wasser auch in der Hitze nur schwer und kristallisiert aus der erkalteten Lösung in langen, wolligen Nadeln von Fp. 130°. Sie ist ziemlich schwer löslich in Benzin, sehr leicht jedoch in Äther, Alkohol und Benzol. Die Analysen der im Vakuum über Phosphorpenoxyd zur Konstanz gebrachten Substanz bewiesen, daß sich Dichlorphenylthioglycolsäure von der Formel C₆H₃Cl₂SCH₂COOH gebildet hatte.

7·743 mg Substanz gaben 11·420 mg CO₂, 2·040 mg H₂O.

6·900 mg » » 10·150 mg CO₂, 1·832 mg H₂O.

0·1080 g » » 0·1319 g AgCl, 0·1041 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₆O₂Cl₂S: C 40·50, H 2·55, Cl 29·92, S 13·53⁰/₁₀;

gef.: C 40·22, 40·12; H 2·95, 2·97; Cl 30·21; S 13·24⁰/₁₀.

1 g Dichlorphenylthioglycolsäure wird in einem großen Überschuß reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf zirka 60° erwärmt. Die ursprünglich grün gefärbte Lösung wird allmählich rot. Sobald die Nuance sich nicht mehr ändert, wird das Reaktionsgemisch in Wasser ausgegossen. Man erhält auf diese Weise den Farbstoff in roten Flocken, welche abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen werden. Sie sind offenbar mit dem bereits in der Literatur¹ bekannten 4, 7, 4', 7'-Tetrachlorthioindigo identisch.

p-Dichlorbenzoldisulfochlorid.

Zur Entstehung des *p*-Dichlorbenzoldisulfochlorids ist eine sehr energische Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *p*-Dichlorbenzol nötig. Dasselbe wird zu diesem Zweck in die 30fache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen und das Gemisch in einem Ölbad langsam auf 140° angeheizt und 48 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten tropft man das Reaktionsgemisch vorsichtig in kaltes Wasser. Es scheidet sich sofort ein festes Reaktionsprodukt ab, welches gut gewaschen und getrocknet wird. 1 Gewichtsteil *p*-Dichlorbenzol liefert etwas mehr als 1½ Gewichtsteile des rohen Disulfochlorides, was beiäufig 70⁰/₁₀ der Theorie entspricht. Außerdem erhält man je nach den Reaktionsbedingungen eine mehr oder minder kleine Menge Hexachlorbenzol, welches jedoch infolge seiner Schwerlöslichkeit in Chlorsulfonsäure und den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht abgetrennt werden kann. Das rohe Disulfochlorid hat einen Schmelzpunkt von 75° und besteht aus zwei Isomeren, die nach folgendem Verfahren getrennt werden können.

Das im Vakuum gut getrocknete Disulfochlorid wird unter gelindem Erwärmen am Wasserbad in einer reichlichen Menge reinen Schwefelkohlenstoffs gelöst, von Verunreinigungen und Hexachlorbenzol abfiltriert und erkalten gelassen. Man muß dabei soviel Schwefelkohlenstoff anwenden, daß auch in der Kälte alles gelöst bleibt. Man deckt das Gefäß mit einem Uhrglas zu, so daß der Schwefelkohlenstoff nur äußerst langsam verdunsten kann. Nach dem Verdunsten des gesamten Lösungsmittels bleiben als Rückstand einige prachtvoll ausgebildete, vollkommen farblose, oft mehrere Zentimeter lange Krystalle auf einer Schicht von kleineren, weniger gut

¹ D. R. P. 241.910, 243.087.

ausgebildeten, welche nur zirka den zehnten Teil der erstgenannten großen Krystalle ausmachen. Die großen Krystalle werden vorsichtig abgesondert und zur vollständigen Reinigung nochmals aus Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, in welchen Agentien sie mittelschwer löslich sind. Leichter lösen sie sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol und Alkohol, noch leichter in Aceton und Äther. In Analogie zum *p*-Dichlorbenzolmonosulfochlorid ist auch das Disulfochlorid aus acetonischen und alkoholischen Lösungen unzersetzt fällbar. Aus Benzin umkrystallisiert, schmilzt es bei 114°. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_6H_2Cl_2(SO_2Cl)_2$ eines Dichlorbenzoldisulfochlorids berechneten gut übereinstimmen.

0·1230 *g* Substanz gaben 0·0921 *g* CO₂, 0·0093 *g* H₂O.

0·1360 *g* » » 0·2266 *g* AgCl, 0·1840 *g* BaSO₄.

Ber. für $C_6H_2O_4Cl_4S_2$: C 20·93, H 0·59, Cl 41·23, S 18·65⁰/₁₀;

gef.: C 20·42, H 0·85, Cl 41·22, S 18·58⁰/₁₀.

Die als Kruste am Boden des Gefäßes abgeschiedenen wesentlich kleineren Krystalle, welche nur in geringer Menge entstehen, sind in den meisten Lösungsmitteln, insbesondere in Äther etwas schwerer löslich als das bereits beschriebene Dichlorbenzoldisulfochlorid. Es wird zunächst mit nicht zuviel siedendem Äther behandelt, um die letzten Reste dieser darin leichter löslichen Verbindung zu entfernen. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, wobei man die Mutterlaugen scharf absaugt und etwas nachwäscht. Man erhält so kleine, körnige, bei 182° konstant schmelzende Krystalle. Die im Vakuum gewichtskonstant getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die ebenfalls mit den für die Formel $C_6H_2Cl_2(SO_2Cl)_2$ eines Dichlorbenzoldisulfochlorids berechneten in Übereinstimmung standen, so daß die vorliegende Verbindung als isomer zu der vorher beschriebenen aufzufassen ist.

0·1151 *g* Substanz gaben 0·0897 *g* CO₂, 0·0101 *g* H₂O.

0·0990 *g* » » 0·1668 *g* AgCl, 0·1312 *g* BaSO₄.

0·1005 *g* » » 0·1690 *g* AgCl.

Ber. für $C_6H_2Cl_4O_4S_2$: C 20·93, H 0·59, Cl 41·23, S 18·65⁰/₁₀;

gef.: C 21·25; H 0·98; Cl 41·68, 41·60; S 18·20⁰/₁₀.

Zur Konstitutionsermittlung der beiden isomeren *p*-Dichlorbenzoldisulfochloride wurden diese nun der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ausgesetzt, wobei, wie bereits erwähnt, unter Druck gearbeitet werden mußte.

4 *g* Dichlorbenzoldisulfochlorid vom Fp. 114° wurden mit 10 *g* Phosphorpentachlorid fein verrieben und in einem Einschmelzrohr 5 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Der Inhalt der Bombe, die beim Öffnen einen schwachen Überdruck zeigte, war teils fest, teils ölig, roch etwas nach Schwefeldioxyd und wurde vorsichtig in Wasser gegossen. Das sich hierbei abscheidende Öl (2½ *g*) erstarrte in der Kälte bald und wurde erst aus Alkohol, dann aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Es war schwefelfrei und zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 49°. Die Chlorbestimmung der Substanz sprach für ein Tetrachlorbenzol ($C_6H_2Cl_4$).

0·0998 *g* Substanz gaben 0·2665 *g* AgCl.

Ber. für $C_6H_2Cl_4$: Cl 65·71⁰/₁₀;

gef.: Cl 66·06⁰/₁₀.

Zum Beweis, daß es sich tatsächlich um das asymmetrische Tetrachlorbenzol vom Fp. 50 bis 51° handelt, wurde ein Mischschmelzpunkt mit einem nach den Angaben von Beilstein und Kurbatow¹ hergestellten Präparate ausgeführt, wobei

¹ A., 192, 237 (1878).

keine Depression beobachtet wurde. Die Identität der beiden Verbindungen erscheint daher nachgewiesen.

Weiters wurden 0.65 g des Disulfochlorids vom Fp. 182° mit 4 g Phosphor-pentachlorid fein verrieben in einem Einschmelzrohr 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der Bombeninhalte, der aus dem Reaktionsgemisch — einer braunen Flüssigkeit — und unverändertem Phosphor-pentachlorid bestand, in Wasser gegossen. Das Öl erstarrte sofort zu weißen Krystallen, welche abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wurden. Die stark saure Mutterlauge roch auch hier deutlich nach Schwefeldioxyd. Die Ausbeute betrug 0.35 g trockenes Produkt vom Fp. 138°. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildeten sich Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 139°, der beim weiteren Umkrystallisieren konstant blieb. Der Mischschmelzpunkt mit einem zu diesem Zweck nach den Angaben von Beilstein und Kurbatow¹ hergestellten symmetrischen Tetrachlorbenzol bewies das Vorliegen dieses Körpers. Auch die Analysen der Substanz stand mit dem für ein Tetrachlorbenzol berechneten Wert in Übereinstimmung.

0.0445 g Substanz gaben 0.1170 g AgCl.

Ber. für $C_6H_2Cl_4$: Cl 65.710/0;

gef.: Cl 65.040/0.

Es kommt demnach dem in der Hauptmenge entstehenden Disulfochlorid vom Fp. 114° die Konstitution eines 2, 5-Dichlorbenzol-1, 3-disulfochlorids, dem als Nebenprodukt entstehenden Körper vom Fp. 182° die Konstitution eines 2, 5-Dichlorbenzol-1, 4-disulfochlorids zu.

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, daß das symmetrische Tetrachlorbenzol in siedendem Alkohol nicht so schwer löslich ist, wie Beilstein² es angibt. In kaltem Alkohol ist es in Widerspruch mit Beilstein's Angabe nicht unlöslich, da aus einer kalten alkoholischen Lösung beträchtliche Mengen durch Wasser gefällt werden können.

Derivate des 2, 5-Dichlorbenzol-1, 3-disulfochlorids (Fp. 114°).

Durch tagelanges Verseifen des Disulfochlorids mit Wasser, entstand die freie Disulfosäure. Dieselbe ist äußerst hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Sie wurde zwecks Vertreibung des Krystallwassers erst 6 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet und dann über Phosphor-pentoxyd zur Gewichtskonstanz gebracht. Die Analysen stimmen mit den für die Formel $C_6H_2Cl_2(SO_3H)_2$ einer Dichlorbenzoldisulfosäure berechneten Werten gut überein.

0.1118 g Substanz gaben 0.1023 g AgCl, 0.1662 g BaSO₄.

Ber. für $C_6H_4O_6Cl_2S_2$: Cl 23.09, S 20.890/0;

gef.: Cl 22.64, S 20.420/0.

Aus dem *p*-Dichlorbenzoldisulfochlorid wurde ferner durch Einwirkung von Anilin in ätherischer Lösung analog wie aus dem Monosulfochlorid ein Anilid hergestellt, welches dem Dichlorbenzolmonosulfanilid in seiner Löslichkeit in den verschiedenen Agentien gleicht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 215 bis 217° unter Zersetzung. Die Analysen lieferten Zahlen, die mit den für ein Dichlorbenzoldisulfanilid von der Formel $C_6H_2Cl_2(SO_2NHC_6H_5)_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1009 g Substanz gaben 0.1743 g CO₂, 0.0307 g H₂O.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2$: C 47.24, H 3.090/0;

gef.: C 47.11, H 3.400/0.

¹ A., 192, 237 (1878).

² II, 44.

Zur Darstellung des entsprechenden Dichlorbenzoldisulfophenylchloramides wurde wie beim Dichlorbenzoldisulfophenylchloramid (siehe p. 633) gearbeitet. Das Produkt wurde durch Umlösen aus einem Gemisch von Benzin und Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert erhalten.

0·1126 *g* Substanz gaben 0·1695 *g* CO₂, 0·0282 *g* H₂O.

0·1089 *g* > > 0·1205 *g* AgCl.

Ber. für C₁₈H₁₂O₄N₂Cl₄S₂: C 41·06, H 2·30, Cl 26·96%;

gef.: C 41·05, H 2·80, Cl 27·37.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Substanz unter Chlorentwicklung.

3 *g* Dichlorbenzoldisulfochlorid wurden in 30 *cm*³ Benzol gelöst und unter Erwärmen am Wasserbad trockenes Ammoniakgas eingeleitet, worauf sich sofort ein Niederschlag auszuscheiden begann. Die Gaszufuhr wurde erst unterbrochen, als keine Zunahme des Niederschlages mehr erfolgte und sich dieser am Boden abgesetzt hatte. Er wurde zur Entfernung des Chlorammoniums mit viel kaltem Wasser behandelt. Das Amid ist leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol. Es wurde zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die bei 100° im Trockenschrank zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₆H₂Cl₂(SO₂NH₂)₂ eines Dichlorbenzoldisulfamids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·0943 *g* Substanz gaben 7·68 *cm*³ N (14°, 728 *mm*).

0·1080 *g* > > 0·1026 *g* AgCl, 0·1635 *g* BaSO₄.

Ber. für C₆H₆O₄N₂Cl₂S₂: N 9·18, Cl 23·24, S 21·02%;

gef.: N 9·28, Cl 23·50, S 20·79%.

Das 2, 5-Dichlorbenzol-1, 3-disulfochlorid läßt sich im Gegensatz zum Monosulfochlorid nur sehr schwer reduzieren. Durch Anwendung der im folgenden beschriebenen Methode gelang es jedoch, über 80% der theoretisch errechneten Menge Mercaptan zu gewinnen:

35 *g* Zinkstaub werden in einem geräumigen Rundkolben mit 100 *cm*³ Aceton versetzt und unter sehr kräftigem Schütteln allmählich in kleinen Partien 10 *g* vorher feinst zerriebenes 2, 5-Dichlorbenzol-1, 3-disulfochlorid hinzugefügt, wobei mit kaltem Wasser sorgfältig gekühlt wird. Nach beendetem Eintragen wird noch weiter geschüttelt und unter stetem Umschwenken und Kühlen langsam 100 *cm*³ konzentrierte Salzsäure in Partien zu 5 *cm*³ zugesetzt. Dann bringt man den Kolben auf ein lebhaft siedendes Wasserbad, verbindet mit einem Rückflußkühler und gießt durch denselben 25 *cm*³ etwa 5 n. Schwefelsäure zu. Nach 1/2 Stunde leitet man in den Kolben Wasserdampf ein, mit dem zunächst das Aceton, dann aber auch das Dichlordithioresorcin übergeht. Dasselbe fällt in der Vorlage erst aus, bis das Aceton durch Wasser genügend verdünnt ist. Es erstarrt sehr leicht, meist schon im Kühler. Wenn im Kolben noch viel Zink ungelöst geblieben ist, setzt man zweckmäßig noch etwas 10 n. Schwefelsäure zu. Die Wasserdampfdestillation nimmt längere Zeit in Anspruch, da mit den Wasserdämpfen perzentuell nur wenig Mercaptan übergeht. Man beendet die Destillation, bis eine Probe des Destillats, mit Bleiacetat versetzt, keine Verfärbung mehr zeigt. Das Dichlordithioresorcin muß möglichst schnell abgesaugt, beziehungsweise weiter verarbeitet werden, da es sich ziemlich leicht oxydiert. Bei raschem Arbeiten und möglichst geringer Temperaturerhöhung läßt es sich, ohne sich zu oxydieren, aus verdünntem Alkohol umkristallisieren, worauf der Schmelzpunkt bei 85° liegt. Von einem weiteren Umkristallisieren wurde wegen der Unbeständigkeit der Substanz Abstand genommen. Zum Weiterverarbeiten jedoch ist das Produkt nach der Wasserdampfdestillation bereits genügend rein. Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, die mit den für ein Dichlordimercaptobenzol (Dichlordithioresorcin) von der Formel C₆H₂Cl₂(SH)₂ berechneten im Einklang waren.

0·1350 g Substanz gaben 0·1678 g CO₂, 0·0258 g H₂O.

0·1020 g » » 0·1398 g AgCl.

Ber. für C₆H₄Cl₂S₂: C 34·11, H 1·91, Cl 33·600/0;

gef.: C 33·90, H 2·14, Cl 33·910/0.

Mit Bleiacetat wurde in analoger Weise wie beim *p*-Dichlormonomercaptobenzol das Bleisalz des *p*-Dichlordimercaptobenzols dargestellt.

0·2015 g Substanz gaben 0·1451 g PbSO₄.

Ber. für C₆H₂Cl₂S₂Pb: Pb 49·770/0;

gef.: Pb 49·190/0.

Der auf übliche Weise mit Dimethylsulfat und Kalilauge dargestellte Dimethyläther des Dichlordithioresorcins (Dichlor[di[methylmercapto]benzol] schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 179°.

5·239 mg Substanz gaben 7·670 mg CO₂, 1·498 mg H₂O.

5·816 mg » » 8·477 mg CO₂, 1·768 mg H₂O.

0·1002 g » » 0·1209 g AgCl.

Ber. für C₈H₈Cl₂S₂: C 40·15, H 3·37, Cl 29·660/0;

gef.: C 39·93, 39·75; H 3·20, 3·40; Cl 29·850/0.

Die nach der bereits beschriebenen Methode (siehe p. 636) gewonnene Dichlorphenylendithioglycolsäure fällt als reichlicher, weißer Niederschlag aus, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Nach dem Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser erhält man prachtvolle, wollige Nadeln vom Fp. 189 bis 190°. In Krystallform und Löslichkeit gleicht die Säure vollkommen dem entsprechenden Derivat des *p*-Dichlormonomercaptobenzols.

4·965 mg Substanz gaben 6·696 mg CO₂, 1·266 mg H₂O.

0·1100 g » » 0·0973 g AgCl, 0·1605 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₈O₄Cl₂S₂: C 36·68, H 2·46, Cl 21·68, S 19·61;

gef.: C 36·78, H 2·85, Cl 21·88, S 20·040/0.

Trägt man 2, 5-Dichlorphenylen-1, 3-dithioglycolsäure in überschüssige, reine-konzentrierte Schwefelsäure ein, so erfolgt schon nach kurzer Zeit vollständige Lösung unter Gelbfärbung. Wird das Reaktionsgemisch auf zirka 70° erwärmt, tritt tiefdunkle Verfärbung ein. Nach dem Ausgießen in Wasser schied sich der — offenbar dithioindioide — Farbstoff in Flocken ab.

Derivate des 2, 5-Dichlorbenzol-1, 4-Disulfochlorids (Fp. 182°).

Das Dichlorbenzoldisulfanilid wurde in analoger Weise wie das isomere Produkt hergestellt.

0·1207 g Substanz gaben 6·72 cm³ N (20°, 738 mm).

5·118 mg » » 8·853 mg CO₂, 1·465 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₄N₂O₄Cl₂S₂: C 47·24, H 3·09, N 6·130/0;

gef.: C 47·18, H 3·20, N 6·300/0.

0·5 g 2, 5-Dichlorbenzol-1, 4-Disulfochlorid wurden mit 5 g trockenem Ammoniumcarbonat fein verrieben und 4 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbad

erhitzt. Dann wurden die anorganischen Salze mit warmem Wasser ausgelaugt und das in Wasser sehr schwer lösliche Amid erst aus wässrigem Aceton und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Analysen der im Vakuum über Phosphorpentoxid zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, die mit der Formel $C_6H_2Cl_2(SO_2NH_2)_2$ eines Dichlorbenzoldisulfamids im Einklang standen.

5·803 mg Substanz gaben 5·045 mg CO_2 , 1·176 mg H_2O .

Ber. für $C_6H_6O_4N_2Cl_2S_2$: C 23·60, H 1·98 %;

gef.: C 23·71, H 2·27 %.

Einwirkung von chlorsulfonsaurem Natrium auf *p*-Dichlorbenzol.

Bei mäßiger Einwirkung von chlorsulfonsaurem Natrium auf *p*-Dichlorbenzol (10^h, 150 bis 180°) wurde nur das Dichlorbenzolmonosulfochlorid erhalten.

Werden jedoch 5 g Dichlorbenzol in 100 g Chlorsulfonsäure gelöst, 500 g trockenes Kochsalz zugesetzt, langsam angeheizt und 10 Stunden auf 210 bis 220° Innentemperatur erhitzt, so sind kleine Anteile des Reaktionsgemisches an die obere Wand des Kolbens in Form langer, weißer Nadeln sublimiert. Aus dem nach dem Erkalten mit Wasser behandelten Kolbeninhalt scheiden sich gleichfalls Nadeln ab. Aus Tetrachlorkohlenstoff, indem sie in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich sind, umkrystallisiert, schmelzen sie bei 225°, bei nochmaliger Krystallisation bei 228 bis 227°. Da ein Mischschmelzpunkt dieses Körpers, der schwefelfrei ist, mit Hexachlorbenzol (Fp. 227°) keine Depression ergibt, scheint die Identität mit diesem bewiesen. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 5 g, d. i. etwas über 50 % der Theorie.

p-Dichlornitrobenzolsulfochlorid.

Trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, durch Behandeln von *p*-Dichlornitrobenzol mit Chlorsulfonsäure zu einem Dichlornitrobenzolsulfochlorid zu gelangen, es wurde vielmehr bei mäßiger Einwirkung stets Ausgangsmaterial zurückgewonnen, bei intensiveren Reaktionsbedingungen Chloranil als einziges faßbares Produkt erhalten.

Als jedoch in ein Gemisch von 25 cm³ rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) und 30 cm³ technischer, schwach rauchender Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) 25 g *p*-Dichlorbenzolmonosulfochlorid eingetragen und auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt wurden, schmolz das Sulfochlorid nach kurzer Zeit zu einem gelblichen Öl, welches die obere Schicht bildete. Es wurde nun 5 Stunden erhitzt, wobei durch häufiges, kräftiges Schütteln für ein Durchmischen der beiden Schichten gesorgt wurde. Nach dem Erkalten wurde das Öl im Scheidetrichter abgetrennt, und erst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Sodalösung und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.¹ Das Produkt wurde dann in Äther² gelöst, nach sorgfältigem Trocknen filtriert und das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abdunsten gelassen. Der größtenteils ölige Rückstand wurde mehrere Stunden in Eis gestellt, worauf der Hauptanteil erstarrte. Derselbe wurde dann zur Abtrennung von Verunreinigungen und Ausgangsmaterial auf einem Tonteller abgepreßt und aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert.³ Auf diese Weise wurden sehr große und regelmäßige, nur ganz schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, welche bei 65° scharf schmelzen. Das Produkt löst sich in der Kälte leicht in Aceton und Äther;

¹ Das Waschen muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, da das Öl hartnäckig Stickoxyde okkludiert und, solange es solche enthält, nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

² Oder Schwefelkohlenstoff.

³ Man muß dabei soviel Lösungsmittel anwenden, daß auch in der Kälte alles gelöst bleibt, und für langsame Krystallisation sorgen.

in Alkohol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_6H_2Cl_2NO_2SO_2Cl$ eines Dichlornitrobenzolsulfochlorids berechneten im Einklang waren.

5·559 mg Substanz gaben 5·006 mg CO_2 , 0·392 mg H_2O .

5·885 mg » » 5·355 mg CO_2 , 0·460 mg H_2O .

0·1279 g » » 0·1901 g AgCl, 0·1080 g $BaSO_4$.

0·1476 g » » 6·37 cm^3 N (17°, 750 mm).

Ber. für $C_6H_2O_4NCl_3S$: C 24·79, H 0·69, Cl 36·62, S 11·04, N 4·82%;
gef.: C 24·56, 24·82; H 0·79, 0·87; Cl 36·77; S 11·60; N 5·01%.

Charakteristisch für diese Verbindung ist die intensive Orangefärbung beim Kochen mit Kalilauge.