

# Über die Konstitution der Disulfosäuren des Metaxylols

Von

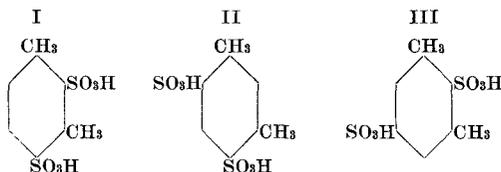
Jakob Pollak und Franz v. Meissner

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1928)

In der Literatur findet man drei Disulfosäuren des *m*-Xylols erwähnt. Es sind dies die 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfosäure (I), die 1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfosäure (II) und die 1,3-Dimethylbenzol-2,5-disulfosäure (III).



Die bei den meisten Sulfurierungen ausschließlich oder als Hauptprodukt entstehende *m*-Xylol-disulfosäure A, welche zuerst von Wischin<sup>1</sup> dargestellt wurde und welcher dieser sowie Pfannenstill<sup>2</sup> die Konstitution I, J. Pollak und O. Lustig<sup>3</sup> dagegen ebenso wie Holleman und Choufoer<sup>4</sup> die Konstitution II zuschreiben, ist bisher auf folgenden Wegen hergestellt worden: Von Wischin aus *m*-Xylol mittels rauchender Schwefelsäure, von Pfannenstill aus dem Natriumsalz der *m*-Xylol-4-sulfosäure mittels Chlorsulfonsäure sowie aus dem Natriumsalz der *m*-Xylol-2-sulfosäure mittels Chlorsulfonsäure als Hauptprodukt (neben einer zweiten *m*-Xyloldisulfosäure mit flüssigem Chlorid), von Pollak und Lustig (als Sulfochlorid) aus *m*-Xylol mittels Chlorsulfonsäure sowie aus 6-Nitro-*m*-xylol-4-sulfosäure, von Holleman und Choufoer aus Nitro-*m*-xylol auf einem dem Pollak-Lustig'schen analogen Wege. Wischin gab ferner an, daß er die besprochene *m*-Xyloldisulfosäure auch aus 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure durch Entbromieren erhielt. Die auf diesen verschiedenen Wegen dargestellten *m*-Xyloldisulfosäuren A lieferten Chloride mit Schmelzpunkten zwischen 128 und 131° und Amide mit Schmelzpunkten zwischen 248 und

<sup>1</sup> Ber. 23, 3113 (1890).

<sup>2</sup> Diss. Lund, 1894, Ber. 27, R., 888 (1894).

<sup>3</sup> Ann. 433, 191 (1923).

<sup>4</sup> Kon. Akad. Amsterd. 33, 307 (1924).

249°. Die Identität dieser Derivate wurde in den meisten Fällen durch Mischschmelzpunkte erhärtet.

Für die Annahme, daß in der *m*-Xyloldisulfosäure A die beiden Sulfogruppen sich in der Stellung 2, 4 befinden, sprechen nach Wischin: 1. die Entstehung von flüssigem 2, 4-Dichlor-*m*-xylyl durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohre, 2. die Kalischmelze, bei welcher ein 2, 4-Dioxy-*m*-xylyl entstand, das später auch von Pfannenstill erhalten wurde, 3. die Entstehung des Amids der *m*-Xyloldisulfosäure A auf dem Wischinschen Wege aus 6-Brom-*m*-xylyl-2, 4-disulfosäure.

Die Zuverlässigkeit einer Kalischmelze als Konstitutionsbeweis bezweifelt bereits Wischin in der erwähnten Arbeit; übrigens erscheint die 2, 4-Stellung der Hydroxylgruppen in dem erhaltenen Dioxy-*m*-xylyl wohl nicht ganz sicher. Die Überführung der *m*-Xyloldisulfosäure in Dichlor-*m*-xylyl wurde gleichfalls, wie bereits Pollak und Lustig betonten, unter Bedingungen vorgenommen, bei denen Wanderung der Chloratome nicht ausgeschlossen erscheint. Schwerwiegend war also nur das Argument 3. Da nämlich das aus der auf dem zuletzt besprochenen Wege hergestellten *m*-Xyloldisulfosäure erhaltene Amid mit den Amidien identisch war, die aus der nach den oben besprochenen Methoden bereiteten *m*-Xyloldisulfosäure A erhalten worden waren, müßte dieser Säure tatsächlich die Stellung 2, 4 der Sulfogruppen zugeschrieben werden, falls man nicht eine Umlagerung annehmen will. Diese konnte zunächst bereits bei der Sulfurierung eingetreten sein, indem eine Sulfogruppe mit dem Brom Platz gewechselt hatte. Dies ist jedoch, wie gleich hier bemerkt werden soll, nicht der Fall, da die bei der Wischinschen Reaktion erhaltene Monobrom-*m*-xylyl-disulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppen in das als Ausgangsprodukt verwendete 6-Brom-*m*-xylyl rückverwandelt werden konnte.

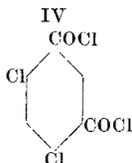
Pfannenstill schließt auf die 2, 4-Stellung der Sulfogruppen in der im vorstehenden besprochenen *m*-Xyloldisulfosäure A ferner noch aus dem Umstande, daß genannte Säure sowohl aus der *m*-Xylol-4-disulfosäure als auch aus der *m*-Xylol-2-disulfosäure entsteht, in letzterem Falle neben einer zweiten *m*-Xyloldisulfosäure, der er die Stellung 2, 5 der Sulfogruppen zuschreibt.

Für die Stellung 4, 6 der Sulfogruppen der *m*-Xyloldisulfosäure A sprechen zunächst die von Pollak und B. Schadler<sup>5</sup> bei den beiden Dimethylmercapto-*m*-xylylen gemachten Beobachtungen, ferner die Tatsache, daß Pollak und Schadler das aus der *m*-Xyloldisulfosäure erhaltene feste Chlorid mittels Thionylchlorids in Dichlorisophthalsäurechlorid überführen konnten, welches dann von Pollak und Z. Rudich<sup>6</sup> mit

<sup>5</sup> Monatsh. f. Ch. 39, 131 (1918).

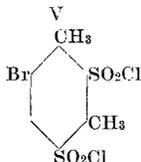
<sup>6</sup> Monatsh. f. Ch. 43, 209 (1922).

dem Chlorid der von Claus und Burstert<sup>7</sup> dargestellten Dichlorisophthalsäure (IV) identifiziert wurde, deren Konsti-



tution bereits von Claus und Runschke<sup>8</sup> einwandfrei ermittelt worden war. Pollak und Lustig stellten dann in Übereinstimmung mit dem Befunde der Thionylchlorid-Einwirkung die *m*-Xyloldisulfosäure A, bzw. ihr Chlorid außer aus *m*-Xylol mittels Chlorsulfonsäure auch aus 6-Nitro-*m*-xylol-4-sulfosäure nach der Reduktion mit Hilfe des Leuckart'schen Verfahrens dar und bewiesen dadurch (falls nicht eine bei dieser Reaktion außerordentlich unwahrscheinliche Umlagerung angenommen werden sollte) die 4,6-Stellung der Sulfo-  
gruppen in der *m*-Xyloldisulfosäure A. Für diese Konstitution sprechen auch die Beobachtungen von Holleman und Choufoer (l. c.), die das feste *m*-Xyloldisulfochlorid sowohl aus *m*-Xylol mittels Chlorsulfonsäure als auch nach einem mit dem zweiten von Pollak und Lustig verwendeten, im wesentlichen übereinstimmenden Verfahren (s. S. 240) erhielten und feststellten, daß die nach beiden Methoden bereiteten Chloride das gleiche Disaccharin lieferten.

Durch die im vorstehenden besprochenen Versuche sowie durch die in vorliegender Arbeit bewerkstelligte Überführung der dem festen *m*-Xyloldisulfochlorid zugrunde liegenden Säure in das feste 4,6-Dibrom-*m*-xylol, ferner durch die Beobachtung, daß dieses Chlorid im Kern nicht bromiert werden konnte — unter Annahme der von Wischin aufgestellten Formulierung wäre das von ihm auf dem umgekehrten Wege hergestellte Monobromderivat V zu erwarten gewesen —, erscheint



die 4,6-Stellung der Sulfo-  
gruppen in der *m*-Xyloldisulfosäure A einwandfrei bewiesen.

Auch der Befund von Pfannenstill, der eine Säure mit der oben angegebenen Stellung der Sulfo-  
gruppen (II) aus rohem Xylidin auf dem auf S. 240 skizzierten Wege hergestellt hat, widerspricht der Annahme der Stellung 4,6 der Sulfo-  
gruppen in der Säure A nicht. Bei der Chlorierung der aus

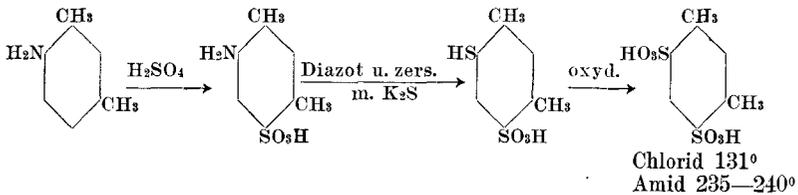
<sup>7</sup> J. pr. Ch. 41, 558 (1890).

<sup>8</sup> J. pr. Ch. 42, 110 (1890).

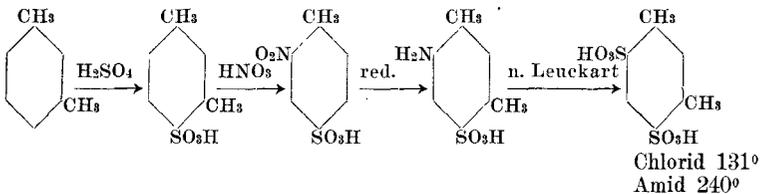
Xylidin erhaltenen, angeblich von der oben besprochenen, auch von P f a n n e n s t i l l hergestellten *m*-Xyloldisulfosäure A verschiedenen Säure erhielt genannter Autor in der Hauptsache ein festes Chlorid, dessen in Äther löslicher Anteil einen F. P. von 131° hatte, während sich das aus diesem Chlorid bereitete Amid in Form kleiner, nahezu kugelförmiger Kristalle vom F. P. 235—240° abschied. Das so erhaltene *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid P f a n n e n s t i l l s zeigt, aus dem gleichen Lösungsmittel abgeschieden, die gleiche Kristallform wie sein angebliches *m*-Xylol-2,4-disulfochlorid und auch die Schmelzpunkte der beiden weichen voneinander kaum ab. Leider liegt kein Mischschmelzpunkt — die Bedeutung eines solchen war zu jener Zeit noch nicht bekannt<sup>9</sup> — der beiden Disulfochloride vor. Betreffs des Amids wäre auf den unscharfen Schmelzpunkt zu verweisen.

Es ist naheliegend, anzunehmen, daß die 4,6-, bzw. 2,4-Disulfosäure P f a n n e n s t i l l s untereinander identisch sind und daß seine (aus rohem Xylidin bereitete) *m*-Xylol-4,6-disulfosäure lediglich noch Verunreinigungen enthielt. Für diese Folgerung spricht auch die Analogie der besprochenen Darstellung mit den von P o l l a k und L u s t i g, bzw. H o l l e m a n und C h o u f o e r angewendeten Verfahren, nach denen, wie gezeigt, das *m*-Xyloldisulfochlorid A erhalten wurde.

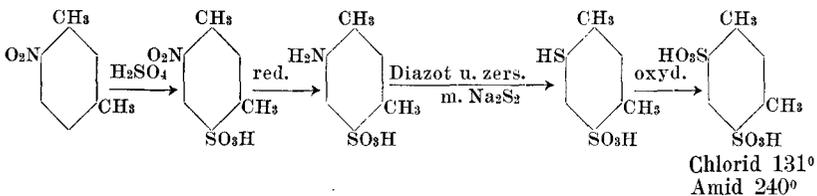
## a) P f a n n e n s t i l l



## b) P o l l a k und L u s t i g



## c) H o l l e m a n und C h o u f o e r



<sup>9</sup> s. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, IV. Aufl., Seite 57.

Die *m*-Xyloldisulfosäure mit der angeblichen 2,5-Stellung der Sulfogruppen (Formel III) erhielt P f a n n e n s t i l l mittels Chlorsulfonsäure aus dem Natriumsalz seiner *m*-Xylol-2-sulfosäure, welche er aus den Mutterlaugen der bei der Sulfurierung von *m*-Xylol mit Schwefelsäure entstehenden *m*-Xylol-4-sulfosäure isoliert hatte. Bei der Chlorierung dieser Disulfosäure entstand ein Gemenge von zwei Chloriden, einem festen, das sich als identisch mit W i s c h i n s *m*-Xyloldisulfochlorid erwies, und einem flüssigen, das nur unter größten Schwierigkeiten zum Kristallisieren zu bringen war und dann einen F. P. von ca. 85° hatte. Das diesem neuen *m*-Xyloldisulfochlorid entsprechende Disulfamid kristallisierte in kleinen, feinen Nadeln vom F. P. 230°. P f a n n e n s t i l l stellte in seiner Dissertation die Unterschiede zwischen seiner 2,4- und 2,5-Säure wie folgt zusammen:

2,4-Säure: Chlorid ziemlich schwer löslich in Äther, F. P. 129°, Amid kristallisiert in langen Nadeln, F. P. 248°.

2,5-Säure: Chlorid ziemlich leicht löslich in Äther, F. P. ca. 85°, erstarrt nur schwierig, Amid kristallisiert in kleinen, nahezu mikroskopischen Nadeln, nicht so schwer löslich in Wasser wie das obige, F. P. 230°.

Auch H o l l e m a n und C h o u f o e r erhielten bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol-2-sulfosäure neben dem festen ein flüssiges Disulfochlorid und aus letzterem ein Amid vom F. P. 220°.

In dem neuen Beilstein (4. Auflage) ist die *m*-Xylol-2,5-disulfosäure nicht mehr aufgenommen, es scheint, daß an ihrer Existenz aus dem Grunde gezweifelt wurde, weil M o o d y<sup>10</sup> das Amid (F. P. 95°) der bei der Darstellung dieser Säure als Ausgangsmaterial dienenden *m*-Xylol-2-sulfosäure J a c o b s e n s<sup>11</sup> für „kein Derivat des *m*-Xylols, sondern als ein Gemenge, das eine beträchtliche Menge von *p*-Xylolsulfamid enthält“, erklärte.

In vorliegender Arbeit wurde das flüssige *m*-Xyloldisulfochlorid zunächst bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Natriumsalz der reinen *m*-Xylol-2-sulfosäure erhalten, allerdings nur als Bruchteil des gleichzeitig entstehenden festen *m*-Xyloldisulfochlorids. Die *m*-Xylol-2-sulfosäure wurde ihrerseits durch Sulfurierung von 4,6-Dibrom-*m*-xylol und darauffolgende Entbromierung der so entstandenen 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure hergestellt<sup>12</sup>, also auf dem auch von M o o d y anerkannten Wege. Dieselbe *m*-Xylol-2-sulfosäure war, wie im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, tatsächlich auch in den Mutterlaugen des bei der Sulfurierung von *m*-Xylol bereits von P o l l a k und L u s t i g erhaltenen *m*-Xylol-4-sulfosäuren

<sup>10</sup> Chem. News, 58, 21 (1888).

<sup>11</sup> Ber. II, 17 (1878).

<sup>12</sup> s. J a c o b s e n und W e i n b e r g, Ber. II, 1335 (1878), ferner M o o d y, l. c.

Natriums enthalten, da die genannten Autoren bereits seinerzeit aus diesen Mutterlaugen eine Fraktion isolieren und in ein Amid überführen konnten, welches letzteres bei neuerlicher Untersuchung mit dem Amide der auf dem oben beschriebenen Wege hergestellten Säure durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Die oben besprochenen Beobachtungen beweisen die Existenz der zweiten (ein flüssiges Chlorid liefernden) *m*-Xylo-disulfosäure Pfannenstills sowie ihre Zugehörigkeit zum *m*-Xylo, nicht aber die Stellung der Sulfogruppen in derselben. Seine Schlußfolgerung, daß der Disulfosäure, die aus beiden Monosulfosäuren entsteht, die Stellung 2,4 und folglich der lediglich aus der 2-Monosulfosäure entstehenden die Stellung 2,5 zukommen muß, wurde bereits von Holleman und Choufoer bestritten, indem sie das Chlorid der aus der 2-Sulfosäure (durch Umlagerung) als Hauptprodukt erhaltenen Disulfosäure als 4,6-Disulfochlorid erkannten und dem als Nebenprodukt sich bildenden flüssigen Disulfochlorid die jetzt freigewordene Formel eines *m*-Xylo-2,4-disulfochlorids zuschrieben. Da die Provenienz der von ihnen in die beiden Disulfochloride übergeführten *m*-Xylo-2-sulfosäure nicht angegeben wird, so erscheint ihre Schlußfolgerung bezüglich der Umlagerung nicht absolut stringent, denn die Entstehung der 4,6-Disulfosäure aus einer aus den Mutterlaugen der 4-Monosulfosäure stammenden (folglich immer mit 4-Monosulfosäure verunreinigten) 2-Sulfosäure wäre auch ohne Umlagerung denkbar.

Beweiskräftig erscheint dagegen die in vorliegender Arbeit gemachte, vorher angeführte Beobachtung, daß aus reiner, durch Entbromierung von 6-Brom-*m*-xylo-2,4-disulfosäure erhaltener *m*-Xylo-2-sulfosäure neben einer zweiten auch die 4,6-Disulfosäure entsteht.

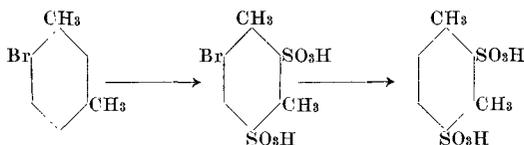
Die von Moody (l. c.) bereits festgestellte Umlagerung der *m*-Xylo-2-sulfosäure in die 4-Säure wurde in vorliegender Arbeit ebenfalls beobachtet, indem die aus reinem *m*-Xylo-2-sulfamid durch Verseifung erhaltene Säure bei neuerlichem Chlorieren und Amidieren neben dem 2- auch das 4-Sulfamid lieferte.

Die Umwandlung der 2-Sulfosäure in die 4-Sulfosäure stellt wahrscheinlich einen Weg dar, auf welchem aus der 2-Sulfosäure bei weiterer Sulfurierung mittels Chlorsulfonsäure bei 140°, wie sie Pfannenstill ausgeführt hat, die *m*-Xylo-4,6-disulfosäure neben der zweiten, das ölige Chlorid liefernden Disulfosäure entsteht.

Die bereits von Holleman und Choufoer angenommene Konstitution dieser zweiten *m*-Xylo-disulfosäure ergibt sich aus der Tatsache, daß sie, analog behandelt, wie dies vorher bei der *m*-Xylo-disulfosäure A besprochen wurde, das flüssige 2,4-Dibrom-*m*-xylo lieferte.

Einen weiteren, für die Umlagerung in Betracht kommenden Weg ergibt die Beobachtung, daß aus reinem, schmelzpunktkonstanten *m*-Xylol-2,4-disulfamid durch Verseifen bereitete *m*-Xylol-2,4-disulfosäure, neuerlich chloriert, beide isomere Disulfochloride lieferte.

Die angeführten Beobachtungen ermöglichten es, die Entstehung der *m*-Xyloldisulfosäure A oder richtiger gesagt diejenige ihres Chlorids, bzw. Amids nach dem Wischinschen Wege (3) aufzuklären. Bei der Wischinschen Reaktion:



entsteht wahrscheinlich in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Annahme Wischins die *m*-Xylol-2,4-disulfosäure. Das zu deren Charakterisierung von ihm dargestellte Amid kommt jedoch zweifellos bereits der infolge Umlagerung entstandenen *m*-Xylol-4,6-disulfosäure zu. Bei der Chlorierung der nach dem Wischinschen Wege (3) bereiteten *m*-Xyloldisulfosäure konnte im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung neben dem bereits von Wischin auf diesem Wege erhaltenen festen 4,6-Disulfochlorid auch das (offenbar der primär entstandenen Disulfosäure zukommende) ölige Disulfochlorid gefaßt werden, dessen Identität mit dem aus der *m*-Xylol-2-sulfosäure erhaltenen öligen Disulfochlorid durch den Mischschmelzpunkt der Amide festgestellt wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß von den eingangs erwähnten drei Disulfosäuren des *m*-Xylols nur zwei (I und II) sichergestellt erscheinen.

Die Formel I, die durch Überführung der Disulfosäure in das 4,6-Dibrom-*m*-xylol neuerlich gestützt wurde, kommt der von Pfannenstill aus Xylidin (Verfahren a), bzw. der von Pollak und Lustig (Verfahren b) sowie der von Holleman und Choufoer (Verfahren c) dargestellten Disulfosäure A zu, ebenso auch dem Einwirkungsprodukte von rauchender Schwefelsäure, bzw. Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol sowie der aus *m*-Xylol-4-sulfosäure mittels Chlorsulfonsäure hergestellten Disulfosäure A und dem Hauptprodukte bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol-2-sulfosäure.

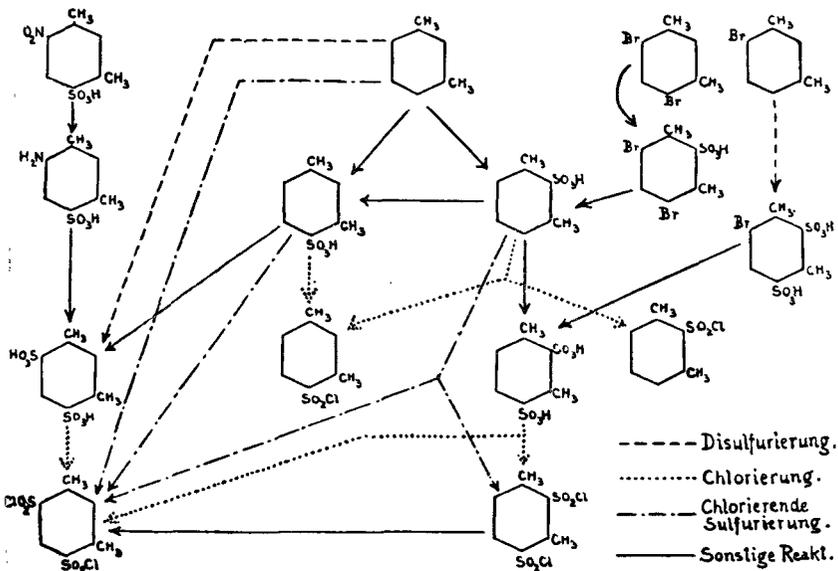
Die Formel II, die durch Überführung der Disulfosäure in das 2,4-Dibrom-*m*-xylol festgestellt wurde, gebührt der von Pfannenstill bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol-2-sulfosäure als Nebenprodukt erhaltenen Disulfosäure B. Ferner dürfte die bei der Wischinschen Reaktion nach dem Entbromieren verbleibende *m*-Xyloldisulfosäure auch diese Struktur besitzen. Bei der zu ihrer Charakterisierung

notwendigen Überführung in das Amid entsteht allerdings infolge Umlagerung größtenteils das Derivat der *m*-Xyloldisulfosäure A von der Formel I. Eine derartige Umlagerung wurde auch bei der Überführung der *m*-Xyloldisulfosäure B von der Formel II in das Amid beobachtet.

Die derzeit bezweifelte Bildung von *m*-Xylol-2-sulfosäure bei der Sulfurierung von *m*-Xylol wurde sichergestellt, ferner festgestellt, daß die genannte Säure bei der Chlorierung teilweise in das *m*-Xylol-4-sulfochlorid übergeht.

Da bisher zur Charakterisierung der Sulfosäuren nur die Chloride, bzw. Amide dienen, bei deren Darstellung, wie im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt wurde, Umlagerungen vielfach unvermeidlich sind, so kommt bezüglich der Struktur der freien Säuren gezogenen Schlüssen, insoferne die Chloride nicht in guter Ausbeute einheitlich erhalten werden konnten, ein gewisser Grad der Unsicherheit zu. Versuche, die Sulfosäuren durch Derivate zu charakterisieren, bei deren Darstellung keine Umlagerung zu befürchten ist, sind im Gange.

Die meisten der im vorstehenden besprochenen Reaktionen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.



### Versuchsteil.

#### 1. *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid.

Für die im folgenden beschriebenen Zwecke wurde das *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid entweder aus *m*-Xylol (Kahlbaum) oder aus dem entsprechend gereinigten Natriumsalz der *m*-Xylol-4-sulfosäure (s. S. 246) durch Eintragen in die siebenfache Menge Chlorsulfonsäure, fünfständiges Erhitzen auf 150–160°,

Ausgießen auf Eis, Absaugen, Trocknen auf Ton, Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff und Umkristallisieren aus Benzin hergestellt<sup>13</sup>. F. P. 127—128°. Aus den Mutterlaugen des aus *m*-Xylol-4-sulfosäure erhaltenen Disulfochlorids konnten keinerlei organische Nebenprodukte erhalten werden.

Bei Behandlung von *m*-Xylol mit rauchender 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade während vier Stunden, weiterer Aufarbeitung und Chlorierung der so erhaltenen Disulfosäure auf dem gewöhnlichen Wege wurden neben den Kristallen des festen Disulfochlorids Spuren eines zähflüssigen, lichtbraunen, in Äther leicht löslichen Öls gefunden, das ein Amid vom F. P. 134—136° lieferte. Dieses erwies sich, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der betreffenden Verbindung zeigte, als das Amid der *m*-Xylol-4-sulfosäure.

Versuche, das *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid umzulagern, und zwar durch trockenes Erhitzen auf 110°, durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° und durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130°, fielen, wie erwartet, negativ aus.

50 g fein pulverisiertes *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid wurden in Äther gelöst, einige Kriställchen Jod zugesetzt, unter Kühlung und Schütteln tropfenweise 30 g (2 Atom + 10% Überschuß) Brom zugesetzt und unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Am zweiten und dritten Tage zeigte sich schwache Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Verflüchtigen des größten Teiles des Äthers kristallisierten große Prismen aus, ferner eine geringe Menge kleiner Kristalle. Erstere lieferten, aus Benzin umkristallisiert, 42 g vom F. P. 127—129°, deren Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial keine Erniedrigung zeigte. Die kleinen Kristalle, in gleicher Weise behandelt und aus Benzin mehrmals umkristallisiert, lieferten 0.4 g vom konstanten F. P. 107°, deren Mischschmelzpunkt mit dem nach Jacobsen und Weinberg<sup>14</sup> aus 4,6-Dibrom-*m*-xylol dargestellten 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorid keine Depression zeigte. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte gleichfalls mit obiger Formel übereinstimmende Werte.

5.032 mg : 1.025 mg H<sub>2</sub>O, 4.892 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>SClBr<sub>2</sub> : H 1.95%, C 26.50%.

Gef. : H 2.28%, C 26.51%.

Das *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid erwies sich also unter diesen Bedingungen als nicht bromierbar. Die Entstehung des 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorids ließe sich vielleicht, sofern nicht durch die Bromierung eine Eliminierung und Umlagerung eingetreten ist, wohl noch am ehesten aus einer Verunreinigung des verwendeten *m*-Xylol-4,6-disulfochlorids mit *m*-Xylol-2-sulfochlorid erklären.

Nach entsprechenden Vorversuchen<sup>15</sup> wurden 20 g *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid zwecks Verseifung mit verdünntem Alkohol zur Trockene verdampft, mit 1:1 verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf 60° erwärmt und 24 g Brom tropfenweise während

<sup>13</sup> S. Pollak und Lustig, l. c.

<sup>14</sup> Ber. II, 1535 (1878).

<sup>15</sup> S. Datta und Bhoumik, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 335 (1921).

drei Stunden zufließen gelassen, während die Lösung mit einem mechanischen Rührer bewegt wurde. Nach dem Zusatz des Broms wurde noch 4 Stunden bei der gleichen Temperatur weitergerührt, dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage hatten sich am Boden des Kolbens geringe Mengen eines anscheinend vollständig erstarrten Öls abgesetzt, welches, mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, 0.2 g einer Verbindung vom konstanten F. P. 70° lieferte. Ein Mischschmelzpunkt mit aus *m*-Xylol hergestelltem 4,6-Dibrom-*m*-xylol zeigte keine Erniedrigung.

## 2. *m*-Xylol-2-sulfosäure.

Pollak und Lustig hatten das für die Sulfurierung zur Verwendung gelangende *m*-Xylol seinerzeit folgendermaßen gereinigt: Die aus rohem *m*-Xylol durch Behandeln mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte erhaltene Lösung blieb bis zur Abscheidung eines Kristallbreies stehen. Das aus der durch scharfes Absaugen von den Laugen getrennten rohen *m*-Xylol-4-sulfosäure hergestellte Natriumsalz wurde viermal aus Wasser umkristallisiert, dann durch Destillation mit der dreifachen Menge einer 2:1 verdünnten Schwefelsäure zerlegt und das hierbei erhaltene Öl nach den Angaben von Fittig und Velguth<sup>16</sup> mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 am Rückflußkühler erhitzt, wodurch eventuell noch vorhandenes *o*-Xylol vollständig zerstört, bzw. *p*-Xylol in Terephthalsäure übergeführt wurde. Das von der wässrigen Schichte abgetrennte Öl wurde behufs Entfernung der Terephthalsäure mit Sodalösung geschüttelt, dann der Wasserdampfdestillation und der zweimaligen Rektifikation unterworfen.

So gereinigtes *m*-Xylol wurde bereits von Lustig mit der gleichen Menge reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sulfuriert und das Reaktionsprodukt durch mehrere Tage in Abdampfschalen stehen gelassen, bis das Ganze zu einem Kristallbrei (*m*-Xylol-4-sulfosäure) erstarrt war, der scharf abgesaugt wurde. Die Mutterlaugen wurden mit Bariumcarbonat neutralisiert, nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats mit Sodalösung umgesetzt und das klare Filtrat fraktioniert zur Kristallisation gebracht. Von 500 g *m*-Xylol ausgehend, waren so im ganzen aus den Mutterlaugen etwa 25 g Natriumsalz erhalten worden, die über das Chlorid in das Amid übergeführt wurden. Die erste Fraktion (5 g) lieferte ein Amid vom F. P. 137° (Amid der 4-Sulfosäure), die beiden letzten (4 und 16 g) ein Amid, das nach einigem Umkristallisieren einen F. P. von ca. 95° hatte. Dieser Schmelzpunkt wies zwar auf das Amid der 2-Sulfosäure hin, stimmte jedoch mit demselben nicht überein. Durch fraktionierte Kristallisation der Natriumsalze konnte kein Produkt erhalten werden, welches beim Überführen in das Amid ein einheitliches Derivat der 2-Sulfosäure gegeben hätte. Wohl aber konnte aus dem von Lustigs Versuchen herrührenden Amidgemenge vom ungefähren F. P. 95° durch fortgesetztes Umkristallisieren aus Wasser ein Amid erhalten werden, das einen konstanten F. P. von 111–112° zeigte, der

<sup>16</sup> Ann. 148, 10 (1863).

also dem des von Moody (l. c.) hergestellten *m*-Xylol-2-sulfamids sehr nahe lag. Um die Identität dieser beiden Amide nachweisen zu können, wurde (nach Moody, bzw. Jacobsen und Weinberg<sup>17</sup>) reine *m*-Xylol-2-sulfosäure aus 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure dargestellt.

Aus 50 g *m*-Xylol (Kahlbaum) wurden nach Auwers und Traun<sup>18</sup> 83 g rohes 4,6-Dibrom-*m*-xylol, aus diesen nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und jedesmaligem Abpressen auf Ton 71 g reines Dibrom-*m*-xylol vom F. P. 70—71° erhalten (Auwers und Traun 69°, Jacobsen und Weinberg 72°). — 65 g Dibrom-xylol, nach Jacobsen und Weinberg mit rauchender 50% iger Schwefelsäure zwei Stunden auf 70—80° erhitzt und weiter verarbeitet, gaben 72 g Natriumsalz der 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure. Zur Feststellung der Einheitlichkeit dieses Salzes wurden 5 g desselben mittels Phosphorpentachlorids in das Chlorid übergeführt, aus dem nach dem Umkristallisieren aus Äther und Benzin 3·5 g vom konstanten F. P. 107° (Jacobsen und Weinberg 107°) erhalten wurden.

Bei dreistündigem Erhitzen des 4,6-Dibrom-*m*-xylols mit der siebenfachen Menge Chlorsulfonsäure auf 70—80° wurde, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigten, auch das soeben besprochene 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorid erhalten.

Das nach Jacobsen und Weinberg bereitete Natriumsalz der 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure wurde dann nach den Vorschriften derselben Autoren entbromiert und ein Teil der so erhaltenen *m*-Xylol-2-sulfosäure über das Chlorid in das Amid vom konstanten F. P. 112—113° übergeführt, dessen Mischschmelzpunkt mit dem eingangs genannten, von Pollak und Lustig herrührenden und weitergereinigten Amid (F. P. 111—112°) keine Depression zeigte. Aus den Mutterlaugen des vorliegenden Amids wurden geringe Mengen eines zweiten Amids vom konstanten F. P. 136° erhalten. Es schien demnach, daß sich das Natriumsalz der *m*-Xylol-2-sulfosäure bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid teilweise in das Isomere umgelagert hatte. Um dies sicherzustellen, wurden 1·5 g des reinen Amids der *m*-Xylol-2-sulfosäure (F. P. 112—113°) mit alkoholischer Kalilauge verseift, das so erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid und dieses in das Amid übergeführt, welches nach Umkristallisieren aus Wasser 0·4 g vom konstanten F. P. 112° (2-Sulfamid) gab. Die zur Trockene verdampften Mutterlaugen dieses Amids lieferten nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und verdünntem Ammoniak 0·1—0·2 g vom konstanten F. P. 136—137° (4-Sulfamid, wie dies auch der Mischschmelzpunkt zeigte).

### 3. *m*-Xylol-2,4-disulfosäure.

Versuche zeigten, daß bei Behandlung des Natriumsalzes der *m*-Xylol-2-sulfosäure mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure bei 50° neben dem festen *m*-Xyloldisulfochlorid ein farbloses

<sup>17</sup> Ber. 11, 1534 (1878).

<sup>18</sup> Ber. 32, 3312 (1899).

Öl entstand, das in ein bisher nicht zerlegbares Gemenge von Amiden (größtenteils anscheinend Monosulfamid) übergeführt wurde. Wurden 10 g *m*-xylol-2-sulfosaures Natrium mit 100 g Chlorsulfonsäure bei 80–90° vier Stunden lang behandelt und wie üblich aufgearbeitet, so verblieb nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung ein bräunlich gefärbtes festes Chlorid neben einem flüssigen rötlichbraunen. Ersteres lieferte 7 g *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid vom konstanten F.P. 128°. Das Öl, das in Äther und Schwefelkohlenstoff leichter löslich war als die Kristalle, wurde von letzteren durch wiederholtes Auflösen des Gemenges beider in Äther und Abscheidung der Kristalle, bis aus dem Ätherauszug nach mehrtägigem Stehen nichts mehr auskristallisierte, getrennt. Nun wurde das anscheinend noch immer nicht ganz homogene Öl mit wenigen Tropfen Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei viskose Verunreinigungen herausgelöst wurden, schließlich das in Schwefelkohlenstoff ungelöste Öl in Äther aufgenommen. Das jetzt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende, anscheinend homogene Öl (1·2 g) stellte eine honiggelbe, durchsichtige Flüssigkeit etwa von der Viskosität des Glycerins dar. Es zum Kristallisieren zu bringen, gelang nicht. Das aus diesem Chlorid erhaltene Amid kristallisierte nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Ammoniak und Wasser in Form haarfeiner, nahezu farbloser Nadeln vom konstanten F.P. 223–224°. Der Mischschmelzpunkt desselben mit dem Amid vom F.P. 221–223°, welches aus dem bei der Wischinschen Reaktion als Nebenprodukt erhaltenen *m*-Xyloldisulfochlorid dargestellt worden war (s. S. 250), lag bei 219–222°, wodurch die Identität der beiden Stoffe erwiesen erscheint. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, die mit den für ein *m*-Xylol-2,4-disulfamid berechneten übereinstimmten.

4·956 mg : 2·010 mg H<sub>2</sub>O, 6·624 mg CO<sub>2</sub>

5·731 mg : 0·564 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 745 mm).

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 36·34 %, H 4·58 %, N 10·60 %.

Gef.: C 36·45 %, H 4·54 %, N 11·01 %.

Um die Konstitution des flüssigen Disulfochlorids festzustellen, wurden 11 g zwecks Verseifung mit verdünntem Alkohol zur Trockene verdampft, in 1 : 1 verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf 40° erwärmt, mit einem mechanischen Rührer gerührt und 12·5 g Brom äußerst langsam zugesetzt, während die Temperatur auf 60°, dann nach 3 Stunden, nachdem alles Brom zugesetzt war, auf 70–80° erhöht wurde. Bei letzterer Temperatur wurde noch ca. 4 Stunden gerührt. Am nächsten Tage hatte sich eine geringe Menge eines zähflüssigen, lichtbraunen und undurchsichtigen Öls abgesetzt, das, von der überstehenden Lösung durch Dekantieren getrennt, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und dann in Äther aufgenommen wurde. Der braune ölige Ätherrückstand gab dann 1·2 g eines bei 267–269° über-

gehenden, bei Zimmertemperatur nicht erstarrenden Öls, das bei der Destillation Dämpfe von Bromwasserstoff ausstieß. Der beobachtete Kochpunkt stimmt mit dem des 2,4-Dibrom-*m*-xylois (Jacobsen<sup>19</sup> 269°) überein.

Wurden 10 *g* *m*-xylois-2-sulfosaures Natrium mit 100 *g* Chlorsulfonsäure durch 5 Stunden jedoch auf 150–160° erhitzt, so konnte bei der üblichen Aufarbeitung lediglich ein festes Chlorid (8.5 *g*) gefaßt werden, neben dem keinerlei Beimengung eines öligen Produktes zu finden war.

Der Umstand, daß das flüssige Chlorid nur bei niedriger Sulfurierungstemperatur erhalten wurde, während bei höherer ausschließlich das feste entstand, ließ auf eine Umwandlung des ersteren in letzteres schließen. Um diese Umlagerung unter Anwendung vollständig einwandfreien Ausgangsmaterials feststellen zu können, wurden 2.6 *g* des aus dem flüssigen Disulfochlorid dargestellten Amids vom konstanten F. P. 223–224° verseift und das so erhaltene Kaliumsalz der Säure mit Phosphorpentachlorid neuerlich chloriert, wobei sich nach üblicher Aufarbeitung aus der ätherischen Lösung neben dem Öle eine erhebliche Menge von Kristallen abschied. Diese lieferten, mit Äther gewaschen und aus Benzin umkristallisiert, 0.4 *g* vom konstanten F. P. 127°, deren Mischschmelzpunkt mit *m*-Xylois-4,6-disulfochlorid keine Erniedrigung zeigte.

#### 4. Versuche mit 6-Brom-*m*-xylois-2,4-disulfosäure.

Das nach Beilstein und Wahlfors<sup>20</sup> hergestellte 6-Brom-*m*-xylois gab bei der Fraktionierung ca. 85 % Monobromxylois vom K. P. 204–208° (B. u. W. 212°, Ernst und Fittig<sup>21</sup> 203–204°, Kekulé<sup>22</sup> 207.5°). Dieses wurde mit rauchender 50 % iger Schwefelsäure bei 100° vier Stunden lang sulfuriert und ein Teil der so erhaltenen 6-Brom-*m*-xylois-2,4-disulfosäure zur Sicherstellung ihrer Einheitlichkeit in das Chlorid übergeführt, das, aus Benzin umkristallisiert, einen konstanten F. P. von 159° (Wischin, l. c. 160°) zeigte.

20 *g* 6-brom-*m*-xylois-2,4-disulfosaures Natrium wurden mit konzentrierter Salzsäure im Rohre zunächst allmählich bis auf 150°, dann 5 Stunden auf 150–160° erhitzt. Das aus dem bräunlich gefärbten Rohrinhalt erhaltene Ätherextrakt lieferte ein schwach bräunlich gefärbtes Öl, von dem bei fraktionierter Destillation 3.8 *g* zwischen 203 und 208° übergingen, welche stark schleimhautreizend wirkten.

Die Kochpunkte der drei isomeren Monobrom-*m*-xylois sind in der Literatur wie folgt angegeben:

2-Brom-*m*-xylois: 206°.

5-Brom-*m*-xylois: 204°.

<sup>19</sup> Ber. 21, 2825 (1888).

<sup>20</sup> Ann. 133, 46 (1865).

<sup>21</sup> Ann. 139, 186 (1866).

<sup>22</sup> Ann. 137, 186 (1866).

4-Brom-*m*-xylol 207°, 203—204°, 212°, 207·5°, 205°, 203—204°. — Über sonstige Eigenschaften findet sich nur bezüglich des 4-Brom-*m*-xylols die Bemerkung, daß es heftig tränenenerregend ist.

Um das vorliegende Bromxylol zu identifizieren, wurde es nach Weinberg<sup>23</sup> in das von ihm sowohl aus 4-Brom-*m*-xylol als auch aus *m*-Xylol-4-sulfosäure erhaltene 4-Brom-*m*-xylol-6-sulfochlorid vom F.P. 58—60° (Weinberg 61°) übergeführt.

30 *g* 6-brom-*m*-xylol-2,4-disulfosaures Natrium wurden nach Wischin (l. c.) mit Zinkstaub und Ammoniak reduziert, die so erhaltene *m*-Xyloldisulfosäure mittels Phosphorpentachlorids bei 110—120° in ihr Chlorid übergeführt, das Phosphoroxychlorid bei 130° abdestilliert, das Chlorid gewaschen, in Äther gelöst, getrocknet und filtriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine Kristallmasse (14 *g*), die mit einem lichtbraunen viskosen Öl verunreinigt war. Wischin untersuchte das Chlorid nicht näher, sondern führte es sofort in das Amid über. Das in Äther leichter lösliche Öl wurde durch wiederholtes Auflösen in genanntem Lösungsmittel und Auskristallisierenlassen des festen Anteiles von diesem getrennt, hierauf, wie auf S. 248 beschrieben, weitergereinigt und in das Amid (0·3 *g*) übergeführt, das mit dem auf genannter Seite beschriebenen Produkt durch einen Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Die überwiegende Menge des *m*-Xyloldisulfochlorids (9 *g*) stellte, aus Schwefelkohlenstoff und Benzin umkristallisiert, wie dies der Mischschmelzpunkt zeigte, reines *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid vom konstanten F.P. 128° dar.

Vorliegende Untersuchung wurde durch eine Anfrage der Redaktion des Beilstein-Ergänzungs-Werkes veranlaßt.

<sup>23</sup> Ber. 11, 1062 (1878).