

Zur Konstitutionsermittlung der Kresoldisulfochloride

Von

Eugen Riesz und Franz Pilpel

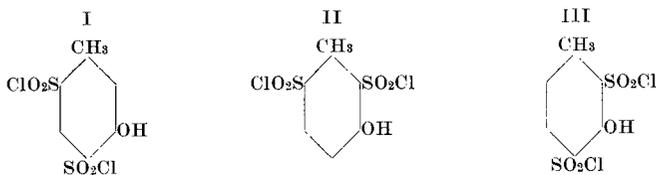
Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Die Konstitution der drei isomeren Kresoldisulfochloride war anlässlich ihrer Darstellung¹, bzw. ihrer Charakterisierung² unter Zugrundelegung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten zwar äußerst wahrscheinlich gemacht, nicht aber exakt bewiesen worden. In vorliegender Arbeit sollten nun die drei Kresoldisulfochloride behufs einwandfreier Konstitutionsermittlung in schon genau bekannte chemische Verbindungen übergeführt werden.

Durch verdrängende Nitrierung der durch Verseifung des *o*-Kresoldisulfochlorids erhaltenen Disulfosäure konnte das von R. H. C. Neville und A. Wintner³ hergestellte 3,5-Dinitro-2-oxy-1-methylbenzol erhalten werden, wodurch die Konstitution des *o*-Kresoldisulfochlorids als die eines 2-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfochlorids endgültig bewiesen war.

Behufs Konstitutionsermittlung des *m*-Kresoldisulfochlorids, für welches die Formeln I, II, III in Betracht kamen, wurde



zunächst auch die verdrängende Nitrierung der durch Verseifung erhaltenen entsprechenden Disulfosäure versucht, wobei aber lediglich das für die Konstitutionsaufklärung ungeeignete Trinitro-*m*-kresol⁴ erhalten wurde. Dagegen gelang es durch Nitrierung des *m*-Kresoldisulfochlorids selbst in die dritte, noch für die Substitution in Betracht kommende Stelle eine Nitrogruppe einzuführen. Die Nitrogruppe des auf diese Weise erhaltenen Nitrokresoldisulfochlorids, dessen Anilid auch dargestellt wurde, kann nun je nach Zutreffen der Formeln I, II oder III für das *m*-Kresoldisulfochlorid in Stellung 2 oder 4 oder

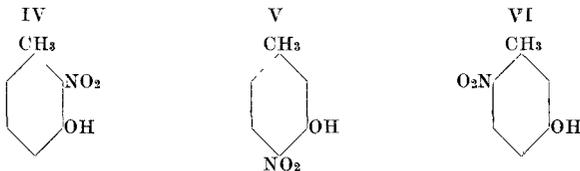
¹ J. Pollak, E. Gebauer-Fülnegg und E. Riesz, Monatsh. f. Ch. 46. 383 (1925).

² Siehe vorhergehende Mitteilung.

³ Ber. 13, 1946 (1880).

⁴ Beilstein (4. Auflage) VI, 387.

6 stehen. Werden beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck beide Sulfochloridreste des Nitrokresoldisulfochlorids abgespalten, so müssen dementsprechend die Mononitrokresole IV, V, bzw. VI entstehen. Die hierbei entstehende Nitroverbindung erwies sich nun als identisch mit dem vizinalen Derivat⁵ der Formel IV, so



daß die abgespaltenen Sulfochloridreste nur in den Stellen 4 und 6 gestanden sein können, dem *m*-Kresoldisulfochlorid folglich nur die Formel I zugeschrieben werden kann.

Aus *p*-Kresoldisulfochlorid (F. P. 105°) war ein Anilid vom F. P. 129° hergestellt worden⁶, während R. Anschütz und Th. Kürten⁷ aus 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfosäure über ein Sulfochlorid ein Anilid vom F. P. 231° erhielten. Es wurde nun das *p*-Kresoldisulfochlorid vom F. P. 105° in sein Acetylderivat (F. P. 121°) übergeführt, welches trotz des etwas höheren Schmelzpunktes durch einen Mischschmelzpunkt mit dem nach der Methode von R. Anschütz und L. Hodenius⁸, bzw. Th. Kürten⁹ hergestellten *p*-Acetylkresoldisulfochlorid (F. P. 116°) identifiziert wurde. Letztere Verbindung lieferte beim Behandeln mit Anilin nicht erst das *p*-Acetylkresoldisulfanilid, sondern gleich unter Verseifung der Acetylgruppe das schon erwähnte freie *p*-Kresoldisulfanilid vom F. P. 129°. Acetyl-*p*-kresoldisulfanilid selbst konnte nur durch Acetylierung des freien *p*-Kresoldisulfochlorid (F. P. 105°) ausgehend, durch verdrängende Nitrierung das 3,5-Dinitro-4-oxy-1-methylbenzol erhalten wurde, ist wohl mit Sicherheit nachgewiesen, daß dem mittels Chlorsulfonsäure aus *p*-Kresol erhaltenen Sulfochlorid, bzw. seinem Anilid vom F. P. 129° die Konstitution eines 1-Methyl-4-oxybenzol-3,5-disulfochlorids, bzw. -sulfanilids zukommt. Eine Erklärung für den abweichenden Schmelzpunktsbefund von R. Anschütz und Th. Kürten kann vorläufig nicht gegeben werden.

Versuchsteil.

5 g *o*-Kresoldisulfochlorid (F. P. 86°) wurden mit der zehnfachen Menge 30%igen Alkohols bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion und hierauf mit 2 n. Salpetersäure erhitzt. Die hierbei abgeschiedene Substanz erwies sich, aus Alkohol umkristalli-

⁵ E. Khotinsky, W. Jacopson-Jacopmann, Ber. 42, 3098 (1909).

⁶ Siehe vorhergehende Mitteilung.

⁷ Ann. 457, 264 (1927).

⁸ Ann. 415, 79 (1918).

⁹ l. c.

siert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (F. P. 86°)¹⁰ mit dem 1-Methyl-2-oxy-3,5-dinitrobenzol identisch. Auch die Stickstoffbestimmung der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab einen mit der Formel $C_7H_6O_5N_2$ übereinstimmenden Wert.

0·1362 g Substanz: 16·8 cm³ N (15°, 745 mm).

Ber. für $C_7H_6O_5N_2$: 14·14.

Gef.: 14·33.

m-Kresoldisulfochlorid wurde, wie beim *o*-Kresoldisulfochlorid beschrieben, mit 30%igem Alkohol verseift und mit der berechneten Menge Soda in das Natriumsalz der Kresoldisulfosäure übergeführt. Dasselbe wurde mit 2 n. Salpetersäure zur Trockene eingedampft, wobei eine nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 107° schmelzende Verbindung erhalten wurde, die durch Mischschmelzpunkt mit Trinitro-*m*-kresol¹¹ identifiziert wurde. Auch die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit der Formel $C_7H_5O_7N_3$ übereinstimmten.

4·987 mg Substanz: 6·390 mg CO₂ 1·088 mg H₂O.

Ber. für $C_7H_5O_7N_3$: C 34·57, H 2·07.

Gef.: C 34·96, H 2·44.

0·5 g *m*-Kresoldisulfochlorid wurden in 5 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen, wobei heftige Reaktion eintrat, nach deren Beendigung mit Wasser verdünnt wurde. Das hiebei abgesetzene Produkt lieferte, aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, gelbliche Nadeln vom konstanten F. P. 183°, die sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, rot färben. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_7H_5O_7NCl_2S_2$ eines Nitro-*m*-kresoldisulfochlorids berechneten übereinstimmten.

0·1230 g Substanz: 0·1072 g CO₂ 0·0175 g H₂O

0·1674 g „ 6·0 cm³ N (19°, 745 mm)

0·1118 g „ 0·0923 g AgCl 0·1522 g BaSO₄.

Ber. für $C_7H_5O_7NCl_2S_2$: C 24·00, H 1·44, N 4·00, Cl 20·26, S 18·31.

Gef.: C 23·78, H 1·59, N 4·11, Cl 20·42, S 18·70.

Das Nitro-*m*-kresoldisulfochlorid wurde zu seiner Charakterisierung in ätherischer Lösung in üblicher Weise in das Anilid übergeführt, welches, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 212—215° unter Zersetzung schmilzt. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{13}H_{17}O_7N_3S_2$ eines Nitro-*m*-kresoldisulfanilids berechneten gut übereinstimmten.

¹⁰ l. c.

¹¹ l. c.

0·1147 g	Substanz:	0·2061 g	CO ₂	0·0397 g	H ₂ O
0·1052 g	„	8·5 cm ³	N	(18°, 738 mm)	
0·1027 g	„	8·3 cm ³	N	(17°, 736 mm).	
0·1267 g	„	0·1290 g	BaSO ₄ .		

Ber. für C₁₀H₁₇O₇N₃S₂: C 49·22, H 3·70, N 9·07, S 13·84.
 Gef.: C 49·02, H 3·87, N 9·20, 9·21, S 13·98.

0·5 g Nitro-*m*-kresoldisulfochlorids wurden mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure im Rohr 2 Stunden auf 160° erhitzt und der Röhreninhalt nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, wobei in der wässerigen Schicht Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte, ein Zeichen der Abspaltung der Sulfogruppen. Aus der Ätherlösung verblieb nach dem Eindampfen ein öliger, dunkler Rückstand, der beim längeren Stehen erstarrte und zur Reinigung der Hochvakuumdestillation unterworfen wurde. Das bei 0·5 mm zwischen 60—68° übergehende ölige Destillat erstarrte bald zu gelben Kristallen vom F. P. 36°, die, im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet, Analysenwerte gaben, die auf die Formel C₇H₇O₃N eines Mononitrokresols hinwiesen.

5·235 mg	Substanz:	10·286 mg	CO ₂	2·129 mg	H ₂ O
5·025 mg	„	9·890 mg	CO ₂	2·162 mg	H ₂ O.

Ber. für C₇H₇O₃N: C 54·89, H 4·61.
 Gef.: C 53·60, 53·69, H 4·55, 4·81.

Von den drei in Betracht kommenden Mononitro-*m*-kresolen wird nun das 2-Nitro-3-oxy-1-methylbenzol in der Literatur als ölig beschrieben¹², während der F. P. des 4-Nitro-3-oxy-1-methylbenzols bei 56°¹³ und der des 6-Nitro-3-oxy-1-methylbenzols bei 129°¹⁴ angegeben ist. Da nun das vorliegende Mononitrokresol mit letzterer Verbindung wegen der sehr großen Schmelzpunktdifferenz nicht identisch sein kann, beim Vermischen mit dem bei 56° schmelzenden 4-Nitro-3-oxy-1-methylbenzol hingegen bei einer Zimmertemperatur von ca. 27° sofort flüssig wurde, also eine deutliche Schmelzpunktdepression zeigte, kann es nur das 2-Nitro-3-oxy-1-methylbenzol vorstellen, welches offenbar bisher nicht in diesem Reinheitsgrade und daher nur ölig erhalten werden konnte.

p-Kresoldisulfochlorid vom F. P. 105° wurde mit 30%igen Alkohol durch längeres Kochen verseift, wobei zunächst die bei 115° schmelzende, auch von R. Anschütz und Th. Kürten¹⁵ bereits beschriebene Disulfosäure erhalten wurde, deren durch Neutralisieren mit Soda hergestelltes Natriumsalz nach dem Trocknen im Vakuum bei 135° mit der dreifachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid acht Stunden lang auf 120—130° erwärmt wurde, worauf eine genau neutralisierte Probe, mit Eisenchlorid-

¹² E. Khotiusky, W. Jacobson-Jacopmann, l. c.

¹³ W. Städel, Ann. 217, 52 (1833), Ann. 259, 223 (1890).

¹⁴ W. Städel, Ann. 217, 52 (1833), Ann. 259, 212 (1890).

¹⁵ Ann. 457, 264 (1927).

lösung versetzt, keine Verfärbung mehr gab. Das zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Äther gut gewaschene Produkt wurde hierauf nach dem Trocknen über Phosphorpenoxyd mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur 6—8 Stunden lang erwärmt, worauf die nach dem Ausgießen auf Eis erhaltene Verbindung, aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkristallisiert, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (F. P. 116°) mit dem nach den Angaben von R. Anschütz und L. Hodenius¹⁶, bzw. R. Anschütz und Th. Kürten¹⁷ hergestellten Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorid identifiziert wurde¹⁸. Ein mit dem Anschützschen, wie der Mischschmelzpunkt zeigte, identisches, wenn auch um einige Grade höher bei 121° schmelzendes Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorid wurde auch erhalten, als *p*-Kresoldisulfochlorid vom F. P. 105° direkt mit der dreifach theoretischen Menge Essigsäureanhydrid am Wasserbade bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion erwärmt, das Reaktionsgemisch hierauf mit kaltem Wasser zersetzt und das abgeschiedene Produkt aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde. Auch die Analysen dieser im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_9H_8O_6Cl_2S_2$ eines Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorids berechneten in Übereinstimmung standen.

0·0977 g Substanz:	0·1112 g CO ₂	0·0210 g H ₂ O
0·1139 g „	0·1288 g CO ₂	0·0283 g H ₂ O
0·1249 g „	0·1034 g AgCl	0·1649 g BaSO ₄ .

Ber. für $C_9H_8O_6Cl_2S_2$: C 31·12, H 2·32, Cl 20·43, S 18·47.
Gef.: C 31·05, 30·85, H 2·41, 2·78, Cl 20·48, S 13·64.

Wurde das nach den Angaben von Anschütz und seinen Mitarbeitern hergestellte Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorid in üblicher Weise zur Darstellung des Anilids in ätherischer Lösung mit Anilin erwärmt, entstand ein sich beim Versetzen mit Eisenchloridlösung verfärbendes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt von 129° mit dem bereits angeführten freien *p*-Kresoldisulfanilid¹⁹ identifiziert wurde. Das Anilin hatte also die Acetylgruppe abgespalten.

Zur Darstellung des Acetyl-*p*-kresoldisulfanilids wurde *p*-Kresoldisulfanilid mit der dreifach theoretischen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt, worauf nach Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser sich ein Anilid abschied, welches sich beim Versetzen mit Eisenchloridlösung nicht mehr verfärbte und durch Umfällen mittels Wasser und Alkohol gereinigt, schließlich einen F. P. von 105—110° zeigte.

¹⁶ Ann. 415, 79 (1918).

¹⁷ l. c.

¹⁸ Zum Teil mitbearbeitet von Georg H i t s c h m a n n.

¹⁹ Siehe vorhergehende Mitteilung.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{21}H_{20}O_6N_2S_2$ eines Acetyl-*p*-kresoldisulfanilids berechneten gut übereinstimmen.

0·1251 g Substanz:	0·2507 g CO ₂	0·0517 g H ₂ O
0·1086 g „	0·2172 g CO ₂	0·0427 g H ₂ O
0·1912 g „	10·5 cm ³ N	(18°, 747 mm).
0·0995 g „	0·1022 g BaSO ₄ .	

Ber. für $C_{21}H_{20}O_6N_2S_2$: C 54·76, H 4·38, N 6·09, S 13·92.
C 54·67, 54·56, H 4·63, 4·40, N 6·33, S 14·11.

Von der aus dem *p*-Kresoldisulfochlorid (F.P. 105°), wie bereits beschrieben, durch Verseifung mit 30%igem Alkohol erhaltenen Disulfosäure wurde ein Teil mit verdünnter Salpetersäure einige Zeit erwärmt, worauf der abgeschiedene Niederschlag, aus Alkohol umkristallisiert, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (F.P. 80°) mit 1-Methyl-4-ox-y-3,5-dinitrobenzol²⁰ identifiziert wurde. Auch die Stickstoffbestimmung der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen mit der Formel $C_7H_6O_5N_2$ übereinstimmenden Wert.

0·1073 g Substanz: 13·4 cm³ N (17°, 739 mm).

Ber. für $C_7H_6O_5N_2$: N 14·14.

Gef.: N 14·29.

²⁰ Neville und Winther, Ber. 13, 1946 (1880); Nölting und Kohn, Ber. 17, 358 (1884).