

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf zyklische Kohlenwasserstoffe

Von

Jakob Pollak, Maria Heimberg-Krauß, Ernst Katscher und Otto Lustig

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1930)

J. Pollak und O. Lustig¹ haben vor einiger Zeit beobachtet, daß in *p*- bzw. *m*-Xylol durch überschüssige Chlorsulfonsäure zwei Sulfochloridgruppen in einer Operation eingeführt werden können. Diese Arbeitsweise bietet gegenüber der sonst gebräuchlichen wesentliche Vorteile, die in Material- und Zeitersparnis sowie in der leichteren Reindarstellbarkeit der gefaßten Produkte bestehen. Aus diesem Grunde wurden im hiesigen Laboratorium bereits vor längerer Zeit Versuche über die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verfahrens angestellt. Es zeigte sich, daß in aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Chlorsulfonsäure ganz allgemein mehrere Sulfochloridreste in einer Operation eingeführt werden können und daß ferner diese Reaktion — wie bereits mitgeteilt wurde — besonders bei der Herstellung von Polysulfochloriden aromatischer Phenole² und Amine³ wertvolle Dienste leistet.

Im Verlaufe der bereits veröffentlichten bzw. der noch zu besprechenden Versuche konnte auch festgestellt werden, daß die Art der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure von der Natur der bereits vorhandenen Substituenten wie auch von den eingehaltenen Arbeitsbedingungen vielfach abhängig ist, wobei neben Sulfurierung, Chlorierung der Sulforeste, Sulfochlorierung, Sulfonbildung schließlich auch Chlorierung im Kern eintritt.

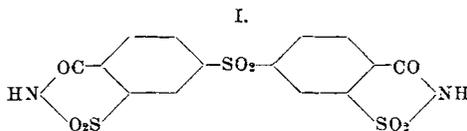
Durch die in der vorliegenden Mitteilung zu besprechenden Versuche konnte in Analogie zu den eingangs erwähnten Beobachtungen beim *p*- und *m*-Xylol festgestellt werden, daß auch aus Benzol je nach den Versuchsbedingungen wechselnd zusammengesetzte Gemenge von Sulfochloriden entstehen, aus welchen Benzol-*m*-disulfochlorid, von R. Otto und A. Roessing⁴ bereits dargestelltes Diphenylsulfon-disulfochlorid vom F.P. 175° und in geringer Menge

¹ Liebigs Ann. 433, 1923, S. 191. ² Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 333 u. 499; 47, 1926, S. 109 u. 537; 49, 1928, S. 187, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 333 u. 499; 135, 1926, S. 109 u. 511; 137, 1928, S. 187. ³ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 87. ⁴ Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 3126.

auch Benzol-*p*-disulfochlorid abgeschieden werden können.

Beim Diphenylsulfondisulfochlorid vom F. P. 175°, das bei entsprechender Abänderung der Versuchsbedingungen nicht nur aus Sulfobenzid, sondern auch aus Benzol und Chlorsulfonsäure direkt in einer Operation in nahezu theoretischer Ausbeute dargestellt werden kann, nahm R. Otto⁵ auf Grund der Beobachtung, daß bei der Herstellung der Monosulfosäure des Sulfobenzids eine *m*-Substitution eintritt, *m*, *m'*-Stellung der beiden Sulforeste an. E. Bourgeois und A. Abraham⁶ glaubten dagegen, im Falle der Bromierung zeigen zu können, daß die Sulfogruppe ebenso wie die Sulfid- und Disulfidgruppe neu eintretende negative Substituenten in *p*-Stellung, nicht aber in *m*- oder *o*-Stellung dirigiert. Ein derartiger in *p*-Stellung dirigierender Einfluß kann bei der Entstehung des Diphenylsulfondisulfochlorids vom F. P. 175° nicht zur Geltung gekommen sein, da das *p*, *p'*-Disulfochlorid (ebenso wie das übrigens nicht in Betracht kommende *o*, *o'*-Disulfochlorid⁷, das bereits ebenfalls auf einwandfreiem Wege hergestellt wurde) einen anderen Fusionspunkt zeigt. Falls also bei der Entstehung des vorliegenden Diphenylsulfondisulfochlorids keine *m*, *m'*-Substitution eingetreten sein sollte, so kann für dasselbe lediglich die *o*, *p*- bzw. die *o*, *p'*-Substitution in Betracht gezogen werden. Gegen die Annahme einer asymmetrischen Substitution spricht aber die Beobachtung, daß weder nach der Arbeitsweise von Otto noch durch diesbezügliche Versuche in der vorliegenden Untersuchung in das in Frage stehende Diphenylsulfondisulfochlorid — auch bei der Einwirkung energischerer Sulfurierungsmittel — weitere Sulfogruppen eingeführt werden konnten.

Für die ursprüngliche, von Otto aufgestellte *m*, *m'*-Formulierung spricht auch folgende, im Verlauf der noch zu behandelnden Versuche in der *Toluol*reihe gemachte Beobachtung: Das *p*, *p'*-Ditolylsulfondisulfamid, welches aus dem analogen Wege wie das Diphenylsulfondisulfochlorid dargestelltem *p*, *p'*-Ditolylsulfondisulfochlorid bereitet wurde, liefert nämlich bei der Oxydation ein Disaccharinsulfon (I).



Die Bildungsweise des letzteren läßt sich nur bei *o*-Stellung der Methylgruppen zu den beiden Sulfochloridresten (folglich nur bei *m*-Stellung derselben zu der Sulfogruppe) er-

⁵ Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 2417 u. 3128. ⁶ Rec. trav. chim. 30, 1911, S. 412. ⁷ Rec. trav. chim. 22, 1903, S. 351, 352 u. 356.

klären. Durch diese einwandfreie Feststellung ist allerdings kein stringenter Beweis für die *m, m'*-Stellung in dem Diphenylsulfondisulfochlorid erbracht, da der Eintritt der Sulfochloridgruppen in das Ditolylsulfon möglicherweise in erster Linie unter dem dirigierenden Einflusse der beiden Methylgruppen vor sich geht, die beim Diphenylsulfon nicht vorhanden sind. Erst wenn es gelingen sollte, aus der dem Disaccharinsulfon zugrunde liegenden Disulfosäure der Diphenylsulfondikarbonsäure unter Austritt von Kohlendioxyd das gleiche Diphenylsulfondisulfochlorid zu erhalten, welches sich bei der direkten Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Benzol bildet, wäre auch für den Fall der Sulfurierung des Diphenylsulfons im Widerspruch zu der von E. Bourgeois und A. Abraham bei der Bromierung gemachten Beobachtung der *m*-dirigierende Einfluß der Sulfongruppe einwandfrei erwiesen. In einer erst während der Durchführung der besprochenen bzw. noch zu besprechenden Versuche erschienenen Arbeit gelang es anscheinend R. F. Twist und S. Smiles⁸ nachzuweisen, daß die Sulfongruppe (im Phenylmethylsulfon) einen eintretenden Nitro- bzw. Sulfochloridrest in *m*-Stellung dirigiert. Im Falle des Diphenylsulfons wäre dementsprechend in Übereinstimmung mit den vorherigen Auseinandersetzungen und im Widerspruch mit den auch an sich nicht vollkommen beweiskräftigen, von Bourgeois und Abraham bei der Bromierung gemachten Beobachtungen (bei Spaltung mit Phosphorpentachlorid bei zirka 210° erscheint eine Umlagerung nicht ausgeschlossen) die *m*-Substitution anzunehmen. Es muß auch noch betont werden, daß, falls die Bromierung bei Bourgeois und Abraham tatsächlich in *p*-Stellung eingetreten sein sollte, dies möglicherweise auf den dirigierenden Einfluß des die Reaktion katalysierenden Eisenchlorids zurückzuführen sein könnte, entsprechend den Angaben von R. Behrend und M. Mertelsmann⁹.

In Fortsetzung der eingangs beschriebenen Versuche konnte aus Toluol und Chlorsulfonsäure außer dem bereits erwähnten Ditolylsulfondisulfochlorid auch Methylbenzol-2,4-disulfochlorid, das inzwischen von W. Herzog¹⁰ auf demselben Wege ebenfalls hergestellt wurde, in guter Ausbeute erhalten werden. Dieses Chlorid sowie das daraus bereitete Amid erwiesen sich mit den von C. W. Blomstrand und P. Hakansson¹¹ auf gewöhnlichem Wege hergestellten Verbindungen als identisch.

Das *m*- bzw. *p*-Dixylylsulfon konnte aus den entsprechenden *Xylole*n ebenfalls mittels Chlorsulfonsäure hergestellt werden. Die letztere Verbindung wurde durch weitere Einwirkung von Chlorsulfonsäure in einer Operation

⁸ Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 1348. ⁹ Liebigs Ann. 373, 1910, S. 352.

¹⁰ Z. ang. Chem. 39, 1926, S. 723. ¹¹ Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 1086.

in ein durch sein Amid näher charakterisiertes Di-(*p*-xylylsulfochlorid)-sulfon übergeführt.

Das *Natriumsalz der o-Xylolmonosulfosäure* wurde mit Chlorsulfonsäure in einer Operation in das bereits von E. Pfannenstill¹² mit Phosphorpentachlorid aus der Disulfosäure hergestellte Disulfochlorid übergeführt, in welchem die Stellung der beiden Sulfochloridgruppen außer durch die seinerzeitigen Versuche von E. Pfannenstill auch durch die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen von A. F. Holleman und H. J. Choufoer¹³ einwandfrei festgestellt sein dürfte. Bei diesem Anlaß wurden außer dem *o*-Xyloldisulfochlorid auch die Disulfochloride des *m*- und *p*-Xylols zwecks weiterer Charakterisierung in die entsprechenden Anilide übergeführt. Das *o*-Xyloldisulfochlorid konnte analog zu den bereits beschriebenen Umwandlungen des *m*-, bzw. *p*-Disulfochlorids¹⁴ in das Dimerkaptan übergeführt werden, das durch eine Reihe von Derivaten näher gekennzeichnet wurde.

Mittels Chlorsulfonsäure wurde weiterhin aus *Chlorbenzol* Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid dargestellt.

Hier mögen auch einige aromatische Monosulfochloride, wie das 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfochlorid, das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid, das 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfochlorid sowie das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4,6-disulfochlorid angeführt werden, welche aus *p*-Chlornitrobenzol bzw. aus den entsprechenden *Kaliumsalzen* mittels Chlorsulfonsäure hergestellt wurden. Die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *p*-Dichlorbenzol erzielten Ergebnisse wurden bereits in anderem Zusammenhange¹⁵ veröffentlicht.

Die Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und *Nitrobenzol* führt bekanntlich zu einem Nitrobenzolsulfochlorid¹⁶. Auch bei energischster Einwirkung von Chlorsulfonsäure gelang es nicht, Polysulfochloride des Nitrobenzols zu erhalten. In diesem Falle bildet sich bei gleichzeitiger Chlorierung des Kerns, Abspaltung der Nitrogruppe und Oxydation Chloranil. Die kernchlorierende und oxydierende Wirkung der Chlorsulfonsäure wurde im hiesigen Laboratorium bereits mehrfach festgestellt und führte im Falle der Einwirkung auf Hydrochinon und Resorzin¹⁷ ebenfalls zu Chloranil.

Das nach Angaben von E. O. Beckmann¹⁸ durch Oxydation von Äthylphenylsulfid hergestellte *Äthylphenylsulfon* liefert, mit einem großen Überschuß an Chlorsulfonsäure behandelt, Äthyl-(*m*-chlorsulfonyl-phenyl)-sulfon. Die Konstitution desselben ist durch die Analogie zu dem von

¹² J. prakt. Chem. (2) 46, 1892, S. 155. ¹³ Koninek. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 33, 1924, S. 307. ¹⁴ Monatsh. Chem. 39, 1918, S. 135 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 126, 1917, S. 571 ff. ¹⁵ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 627, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 627. ¹⁶ D. R. P. Nr. 89.997, 1902. ¹⁷ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 514; 47, 1926, S. 115, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 514; 135, 1926, S. 115.

¹⁸ J. prakt. Chem. (2) 17, 1878, S. 457.

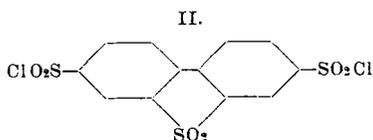
Twist und Smiles¹⁹ nach Durchführung der vorliegenden Untersuchungen dargestellten Methyl-(*m*-chlor-sulfonyl-phenyl)-sulfon in Übereinstimmung mit den Ausführungen bei den rein aromatischen Sulfon-disulfochloriden als erwiesen zu betrachten.

Unter dem chlorierenden Einflusse von Chlorsulfonsäure entsteht ferner sowohl aus *Phenylxanthogensäureäthylester* als auch aus *Thiophenetol Pentachlorphenyläthylsulfid*.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *Biphenyl* ergibt je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Ergebnisse. Das bereits von S. Gabriel und A. Deutsch²⁰ auf anderem Wege dargestellte *p, p'*-Biphenyldisulfochlorid bildet sich aus Biphenyl bei 0° unter Anwendung jedes beliebigen Überschusses an Chlorsulfonsäure, bei Zimmertemperatur bei der Behandlung mit der gleichen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure, bei Temperaturen über 110° bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure und von als Verdünnungsmittel dienender Schwefelsäure. Das daraus dargestellte Anilid diene zur näheren Charakterisierung.

Ein Monosulfochlorid konnte aus Biphenyl trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure nicht dargestellt werden, wohl aber ist es möglich, in Gegenwart von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel bei 50° bzw. bei Anwendung der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure ohne Verdünnungsmittel bei Temperaturen von 110 bzw. 150° Biphenylmonosulfosäure zu fassen. Diese von A. Engelhardt und P. Latschinoff²¹ zum ersten Male dargestellte Verbindung kann auch in nahezu theoretischer Ausbeute bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Biphenyl in Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei einer Temperatur von 50° dargestellt werden.

Die bei der Behandlung von *Biphenyl* mit einem größeren Überschuß an Chlorsulfonsäure bereits bei Zimmertemperatur entstehende Verbindung dürfte wahrscheinlich ein Biphenylensulfondisulfochlorid (II) darstellen.



Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *Naphthalin* in der Kälte bildet sich das 1,5-Naphthalindisulfochlorid, welches bereits von H. E. Armstrong²² beschrieben wurde, als Ausgangsmaterial für die Darstellung des

¹⁹ l. c. ²⁰ Ber. D. ch. G. 13, 1880, S. 386. ²¹ Z. f. Chem. 14, 1871, S. 259. ²² Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 205.

1,5-Dimerkaptonaphthalins²³ diente und dessen Entstehung neben 1,5-Naphthalindisulfosäure auf dem in vorliegender Untersuchung eingeschlagenen Wege, allerdings erst nach Durchführung der noch zu besprechenden Versuche, bereits von A. Corbellini²⁴ beobachtet wurde. Die erwähnte Darstellung des 1,5-Naphthalindisulfochlorids erfolgte bereits einige Jahre vor der Anmeldung des Patentes durch die I. G. Farbenindustrie²⁵. Sie wurde anlässlich der von zwei von uns vorgenommenen Anmeldung eines umfassenden Ö. P.²⁶ zur Herstellung von Polysulfochloriden aus patentrechtlichen Erwägungen nicht angeführt, da es unwahrscheinlich war, daß Armstrong nicht bereits bei seinen oben zitierten Versuchen als Reaktionsprodukt von Chlorsulfonsäure und Naphthalin neben Naphthalindisulfosäure auch Naphthalin-1,5-disulfochlorid direkt erhalten haben sollte.

Bemerkenswert erscheint ferner das Verhalten des 1,5-Naphthalindisulfochlorids bei seiner Nitrierung. Analog zu den Beobachtungen von J. E. Allen²⁷ beim 2,7-Naphthalindisulfochlorid gibt nämlich auch das erstgenannte Disulfochlorid, allerdings unter Anwendung abweichender Versuchsbedingungen, ein Nitronaphthalindisulfochlorid.

I. Versuche mit Benzol.

Bearbeitet von O. Lustig, K. Frey und L. Rink.

Werden 10 g Benzol zur zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure zutropfen gelassen, das Reaktionsgemisch hierauf durch zwei Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt und nach dem Erkalten in viel Wasser oder auf Eis gegossen, so scheiden sich etwa 12 g eines Gemisches von Sulfochloriden ab, welches, aus viel Benzin (K. P. 40—80°) umkristallisiert, als leichter lösliches Hauptprodukt 10.3 g *m*-Benzoldisulfochlorid vom F. P. 63° liefert. Das schwerer lösliche Produkt (2.9 g) stellt das bereits von Otto²⁸ beschriebene Diphenylsulfondisulfochlorid dar, welches durch Schmelzpunkt (174—175°) sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem auf gewöhnliche Weise hergestellten Diphenylsulfondisulfochlorid identifiziert werden kann. Nebenher entsteht noch in geringer Menge *p*-Benzoldisulfochlorid.

Um das Diphenylsulfondisulfochlorid als Hauptprodukt zu erhalten, empfiehlt es sich, zu 20 g Benzol 15 g Chlorsulfonsäure zutropfen zu lassen und nach Beendigung der stürmischen Reaktion (Bildung des Diphenylsulfons) noch etwa 10 Minuten zum Sieden zu erhitzen, dann nach dem Erkalten weitere 200 g Chlorsulfonsäure zuzusetzen und hierauf durch 5 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—160° zu erhitzen. Aus dem nach dem Erkalten in viel Eiswasser gegossenen Reaktionsprodukt scheidet sich ein schwarzbraunes Öl ab, das nach ein- bis zweitägigem Stehen zu einem Kuchen (48 g) erstarrt, dessen Schmelzpunkt bei 98—105° liegt. Durch Benzin (K. P. 40—80°) aus einer heiß gesättigten benzolischen Lösung umgefällt, werden 43 g an reinem Diphenylsulfondisulfochlorid (etwa 80% der

²³ J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 321, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 797. ²⁴ Giorn. Chim. ind. appl. 9, 1927, S. 118. ²⁵ D. R. P. 466.441, 1925 (Chem. Centr. I, 1929, S. 3145). ²⁶ Ö. P. 101.667, 1923 (Chem. Centr. II, 1925, S. 1588). ²⁷ Ber. D. chem. G. 16, 1883, S. 570. ²⁸ l. c.

Theorie) erhalten. Fügt man zu 200 g Chlorsulfonsäure 5 g Benzol hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch durch 7 Stunden auf eine Außentemperatur von 140—150°, so erhält man Diphenylsulfonchlorid in einer Rohausbeute von 13 g.

Bei der oben beschriebenen Reinigung kann aus den benzininischen Mutterlaugen der ersten beiden Extrakte etwa 1 g *m*-Benzoldisulfonchlorid isoliert werden.

II. Versuche mit Toluol.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

10 g Toluol werden in die achtfache Menge Chlorsulfonsäure allmählich eingetragen, das Reaktionsgemisch im Ölbad durch 5 Stunden auf 140—150° erhitzt, erkalten gelassen und in viel Wasser gegossen, wobei sich 18.6 g eines braunen zähflüssigen Öles abscheiden, welches nach eintägigem Stehen erstarrt und, aus Äther umkristallisiert, den konstanten F.P. von 52° zeigt. Das durch Ammonkarbonat aus dieser Verbindung hergestellte Amid schmilzt bei 185—186°. Durch diese Konstanten erweisen sich die erhaltenen Verbindungen mit dem von C. W. Blomstrand und P. Hakansson²⁹ auf anderem Wege hergestellten 1-Methylbenzol-2,4-disulfonchlorid bzw. -amid als identisch.

Um das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfochlorid)-sulfon herzustellen, werden 30 g Toluol in die molare Menge Chlorsulfonsäure eintropfen gelassen, nach Beendigung der stürmischen Reaktion kurze Zeit zum Sieden erhitzt, hierauf noch weitere 300 g Chlorsulfonsäure vorsichtig eingetragen, nach 5—6stündigem Erhitzen auf 150—160° erkalten gelassen und dann in Wasser gegossen. Es setzen sich hierbei am Boden des Gefäßes 30 g eines rotbraunen, nach einigem Stehen zu einem Kuchen erstarrenden Öles ab. Nach oftmaligem Umkristallisieren (zunächst aus einer Mischung von einem Teil Benzol und zwei Teilen Benzin [K.P. 40—80°], hierauf nur aus Benzol) wird unter großen Verlusten die Schmelzpunktskonstanz bei 177—178° erreicht. Die Ausbeuten verbessern sich auf zirka 95% der Theorie, wenn man das nach einer analog der von K. Knapp³⁰ für das Diphenylsulfon gegebenen Vorschrift hergestellte Ditolylsulfon in der oben angegebenen Weise mit dem zehnfachen Überschuß an Chlorsulfonsäure zur Reaktion bringt. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergibt Werte, die mit dem für das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfochlorid)-sulfon in guter Übereinstimmung stehen.

0.1720 g Substanz gaben 0.2402 g CO₂, 0.0416 g H₂O
 0.1256 g " " 0.1745 g CO₂, 0.0305 g H₂O
 0.1999 g " " 0.1288 g AgCl, 0.3193 g BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₂O₆Cl₂S₃: C 37.91, H 2.73, Cl 16.00, S 21.70%.
 Gef.: C 38.09, 37.89; H 2.71, 2.72; Cl 15.94; S 21.94%.

Das auf dem üblichen Wege durch einmaliges Aufkochen des Ditolylsulfondisulfonchlorids mit überschüssigem Anilin erhaltene Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfanilid)-sulfon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Azeton, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. a., sehr schwer löslich und wird daher durch längeres Auskochen mit Alkohol, wodurch die Verunreinigungen in Lösung gehen, oder durch mehrmaliges

²⁹ l. c. ³⁰ Z. f. Chem. 12, 1939, S. 41.

Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure bis zur Schmelzpunktskonstanz von 325—330° gereinigt.

0·1433 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·2941 g CO₂, 0·0522 g H₂O
 0·1328 g " " " " " 0·2737 g CO₂, 0·0529 g H₂O
 0·1135 g " " " " " 5·25 cm³ N (21°, 744 mm).

Ber. für C₂₆H₂₄O₆N₂S₃: C 56·07, H 4·35, N 5·04%.

Gef.: C 55·97, 56·21; H 4·08, 4·46; N 5·26%.

10 g des Disulfochlorids, mit der zehnfachen Menge Ammonkarbonat fein verrieben und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches am Wasserbad erhitzt, liefern etwa 9 g eines Amides, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Ammoniak bei 268° konstant schmilzt. Die Analyse der bei 120° zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergibt Werte, die mit den für das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfamid)-sulfon berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·1329 g Substanz gaben 0·2029 g CO₂, 0·0447 g H₂O

0·1463 g " " 8·63 cm³ N (15°, 753 mm)

0·1676 g " " 10·23 cm³ N (16°, 753 mm).

Ber. für C₁₄H₁₆O₆N₂S₃: C 41·55, H 3·99, N 6·93%.

Gef.: C 41·64; H 3·76; N 6·93, 7·14%.

Wird das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfamid)-sulfon (4 g) in 200 cm³ 0·1 *n*-Kalilauge gelöst, allmählich mit 11 g Permanganat versetzt, nach 24stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade das überschüssige Permanganat durch Zusatz von Alkohol zersetzt, die Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, nachgewaschen und mit schwacher Salzsäure angesäuert, so scheiden sich zunächst 1·3 g unverändertes Amid ab. Das Filtrat desselben liefert nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen und nach neuerlichem Zusatz von konzentrierter Salzsäure 0·2 g einer weißen Verbindung, die, mehrmals aus konzentriertem Alkohol umkristallisiert, im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei der Analyse Werte ergibt, die mit den für das Disaccharinsulfon berechneten in guter Übereinstimmung stehen:

4·165 mg Substanz gaben 5·967 mg CO₂, 0·755 mg H₂O

4·105 mg " " 0·242 cm³ N (17°, 742 mm)

3·972 mg " " 0·226 cm³ N (16°, 744 mm).

Ber. für C₁₄H₂₀O₈S₂N₂: C 39·23, H 1·88, N 6·54%.

Gef.: C 39·07; H 2·03; N 6·77, 6·58%.

Es gelang nicht, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Disaccharinsulfon zu erhöhen.

III. Versuche mit *o*-Xylol.

Bearbeitet von O. Lustig und R. Ehrenzweig.

30 g gereinigtes Natriumsalz der *o*-Xylolmonosulfosäure werden mit 300 g Chlorsulfonsäure 5 Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten auf Eis ausgegossen, scheidet sich ein gelbbraunes, nach kurzem Stehen erstarrendes Öl (26 g, d. s. zirka 90% der Theorie) ab, das, aus Äther umkristallisiert, durch den konstanten F. P. von 79° sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem auf gewöhnlichem Wege her-

gestellten 1,2-Dimethylbenzol-3,5-disulfochlorid identifiziert werden kann.

Bei der direkten Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf technisches ungereinigtes *o*-Xylol erhält man bei analoger Aufarbeitung ein nicht zur Kristallisation zu bringendes Öl. Die Trennung und Identifizierung der darin enthaltenen isomeren Xyloldisulfochloride gelingt über das auf üblichem Wege hergestellte Anilidgemenge. Beim Umkristallisieren desselben aus verdünntem Alkohol (1:1) scheidet sich zunächst ein Anilid vom F. P. 174° (*a*), dann eines vom F. P. 196° (*b*), endlich das am leichtesten lösliche vom F. P. 199—200° (*c*) ab.

Zur Identifizierung dieser verschiedenen Anilide und gleichzeitig zur näheren Charakterisierung der ihnen entsprechenden Xyloldisulfochloride wurden die Anilide aus den reinen Chloriden hergestellt.

1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfochlorid vom F. P. 130° (5 g) wird allmählich unter schwacher Selbsterwärmung und teilweiser Auflösung desselben in 30 g frisch destilliertes Anilin eingetragen. Beim Erhitzen erfolgt völlige Auflösung. Nach einmaligem Aufkochen und anschließendem Erkalten wird in verdünnte Salzsäure ausgegossen, mit Wasser stark verdünnt, die ausgeschiedene weiße Verbindung filtriert und aus 50%igem Alkohol umkristallisiert. Die Analysenwerte der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz vom F. P. 196°, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem oben erwähnten Anilid (*b*) als identisch erweist, stehen mit den für das 1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfanilid berechneten in guter Übereinstimmung.

0·1170 g Substanz gaben 0·2468 g CO₂, 0·0506 g H₂O
0·1053 g „ „ 6·20 cm³ N (20°, 751 mm).

Ber. für C₂₀H₁₈O₄N₂S₂: C 57·66, H 4·84, N 6·72%.
Gef.: C 57·53, H 4·84, N 6·78%.

1,4-Dimethylbenzol-2,6-disulfochlorid vom F. P. 81° wird in analoger Weise in das entsprechende Anilid übergeführt, das sich nach dem Umkristallisieren durch den konstanten F. P. von 174° wie durch den Mischschmelzpunkt mit dem oben erwähnten Anilid (*a*) als identisch erweist. Die Analyse der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergibt Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1,4-Dimethylbenzol-2,6-disulfanilid berechneten stehen.

0·1382 g Substanz gaben 0·2932 g CO₂, 0·0615 g H₂O
0·1229 g „ „ 7·25 cm³ N (20°, 750 mm).

Ber. für C₂₀H₁₈O₄N₂S₂: C 57·66, H 4·84, N 6·72%.
Gef.: C 57·86, H 4·98, N 6·78%.

1,4-Dimethylbenzol-3,6-disulfochlorid vom F. P. 164° liefert nach derselben Behandlungsweise ein Anilid vom konstanten F. P. 223°, welches nach der Trocknung im Vakuum zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte ergibt, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1,4-Dimethylbenzol-3,6-disulfanilid berechneten stehen.

0·1461 g Substanz gaben 0·3097 g CO₂, 0·0647 g H₂O.
0·1321 g „ „ 7·92 cm³ N (20°, 746 mm).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_4N_2S_2$: C 57·66, H 4·84, N 6·72%.

Gef.: C 57·81, H 4·96, N 6·86%.

Auf dem gleichen Wege wird aus *o*-Xyloldisulfochlorid vom F. P. 79° das 1,2-Dimethylbenzol-3,5-disulfanilid vom konstanten Schmelzpunkt 199—200° erhalten, welches sich mit dem Anilid (*c*) durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch erweist. Es ist in Azeton sehr leicht, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analysenzahlen der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

0·1254 g Substanz gaben 0·2660 g CO₂, 0·0578 g H₂O

0·1298 g „ „ 7·83 cm³ N (20°, 746 mm).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_4N_2S_2$: C 57·66, H 4·84, N 6·72%.

Gef.: C 57·85, H 5·16, N 6·90%.

Die Mischschmelzpunkte je zweier beliebiger isomerer Xyloldisulfanilide zeigen durchwegs Depressionen.

Fein pulverisiertes 1,2-Dimethylbenzol-3,5-disulfochlorid (10 g) wird analog zu den Disulfochloriden des *m*- und *p*-Xylols³¹ in kleinen Portionen mit 150 g granuliertem Zinn und 400 cm³ konzentrierter Salzsäure unter häufigem Umschwenken in Reaktion gebracht, das Gemisch allmählich bis zum schwachen Sieden gebracht und durch eineinhalb Stunden am Rückflußkühler erhitzt, hierauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein milchig getrübbtes, öliges Reduktionsprodukt übergeht. Wird dieses von der darüberstehenden trüben, wässrigen Flüssigkeit abgetrennt, letztere mit Äther mehrmals ausgezogen und der so erhaltene Extrakt mit dem abgeschiedenen Öl vereinigt, so erhält man nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Äthers 7 g eines klaren bräunlichen Öles, das bei einem Druck von 13 mm Hg einen konstanten Siedepunkt von 150—151° zeigt. Das so erhaltene Mercaptan stellt eine stark lichtbrechende, farblose, schwere Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem, zu Tränen reizendem Geruch dar und läßt sich in einer Kältemischung bei — 12° zum Erstarren bringen.

Durch die Einwirkung von 700 g 30%iger Schwefelsäure und 140 g Zinkstaub auf 40 g fein pulverisiertes *o*-Xyloldisulfochlorid kann die Reduktion ebenfalls durchgeführt werden. An Rohprodukt werden 18·8 g (d. s. 75% der Theorie), an reiner im Vakuum fraktionierter Verbindung 14·7 g erhalten, deren Analyse Werte ergibt, die mit den für das 1,2-Dimethyl-3,5-dimercaptobenzol berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·3603 g Substanz gaben 0·7448 g CO₂, 0·1889 g H₂O

0·1410 g „ „ 0·2920 g CO₂, 0·0716 g H₂O

0·1104 g „ „ 0·3048 g BaSO₄

0·1311 g „ „ 0·3612 g BaSO₄.

³¹ l. c.; die folgenden Versuche stammen zum Teil auch von M. Buschek.

Ber. für $C_9H_{10}S_2$: C 56·40, H 5·92, S 37·67%.

Gef.: C 56·38, 56·48; H 5·87, 5·68; S 37·92, 37·84%.

Zur näheren Charakterisierung dienen:

Das auf dem üblichen Wege hergestellte 1,2-Dimethyl-3,5-diazetylmertaptobenzol. Das aus Essigsäureanhydrid und dem *o*-Xyldimerkaptan hergestellte Rohprodukt wird durch Verreiben mit verdünntem Alkohol zum Erstarren gebracht und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzin (K. P. 40—80°) einen konstanten F. P. von 47 bis 49°.

0·1265 g über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben 0·2622 g CO_2 , 0·0600 g H_2O
 0·1264 g " H_2SO_4 " " " 0·2633 g CO_2 , 0·0613 g H_2O
 0·1492 g " H_2SO_4 " " " 0·2753 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_2S_2$: C 56·64, H 5·55, S 25·22%.

Gef.: C 56·53, 56·81; H 5·31, 5·43; S 25·34%.

Diese Verbindung ist bereits in der Kälte in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester und Eisessig sehr leicht, in Alkohol und Benzin schwer löslich.

Aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(methylmerkapto)-benzol vom konstanten F. P. 39°:

0·1232 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·2733 g CO_2 , 0·0797 g H_2O
 0·1180 g " " " " " 0·2608 g CO_2 , 0·0736 g H_2O
 0·1451 g " " " " " 0·3430 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{14}S_2$: C 60·53, H 7·12, S 32·35%.

Gef.: C 60·50, 60·28; H 7·24, 6·98; S 32·47%.

Diese Verbindung ist in Äther, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform und Eisessig bereits in der Kälte leicht löslich.

Frisch im Vakuum destilliertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(karbäthoxymerkapto)-benzol vom konstanten K. P. 206—209° bei 14 mm Hg:

0·2730 g frisch destillierte Substanz gaben 0·5331 g CO_2 , 0·1435 g H_2O
 0·1340 g " " " " " 0·1979 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{18}O_4S_2$: C 53·46, H 5·77, S 20·40%.

Gef.: C 53·26, H 5·88, S 20·28%.

Aus Wasser umkristallisiertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(karboxymethylmerkapto)-benzol vom konstanten F. P. 161—162°:

0·1032 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·1899 g CO_2 , 0·0459 g H_2O
 0·1422 g " " " " " 0·2637 g CO_2 , 0·0610 g H_2O
 0·1293 g " " " " " 0·2080 g $BaSO_4$
 0·1363 g " " " " " 0·2239 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_4S_2$: C 51·31, H 4·93, S 22·40%.

Gef.: C 50·18, 50·58; H 4·98, 4·80; S 22·09, 22·56%.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig und Chloroform bereits in der Kälte leicht, in Benzol, Benzin und Wasser schwer löslich.

Aus Essigester umkristallisiertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(pikrylmerkapto)-benzol vom konstanten Zersetzungspunkt 202 bis 203° nach dem Umkristallisieren aus Essigester:

0·1292 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·1924 g CO₂, 0·0253 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₂O₁₂N₈S₂: C 40·52, H 2·04%.

Gef.: C 40·61, H 2·19%.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin auch in der Hitze schwer, in Essigester und Eisessig etwas leichter löslich und läßt sich nur in Form gelber Flocken erhalten.

IV. Versuche mit *m*-Xylol.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

Zu 30 g *m*-Xylol werden 36 g Chlorsulfonsäure schnell zuzießen gelassen. Nach Beendigung der stürmischen unter starker Selbsterwärmung vor sich gehenden Reaktion wird eine Stunde bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wird durch Wasserdampfdestillation von dem unverändert gebliebenen *m*-Xylol (24 g) getrennt, worauf der Rückstand (2 g, d. s. zirka 30% der Theorie, berechnet auf das in Reaktion getretene *m*-Xylol) nach zwei- bis dreitägigem Stehen erstarrt. Das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhaltene Produkt wird durch seinen konstanten Schmelzpunkt von 121° sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem nach H. Meyer³² hergestellten Di-*m*-xylylsulfon identifiziert.

V. Versuche mit *p*-Xylol.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

p-Xylol (30 g) wird mit Chlorsulfonsäure (25 g) versetzt, nach Beendigung der heftigen Reaktion eine Stunde bis zum Siedepunkt des Gemisches erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Produkt (12 g, d. s. zirka 30% der Theorie) wird durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und erweist sich durch seinen konstanten F.P. von 142° sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem von A. Toehl und O. Eberhard³³ auf anderem Wege hergestellten Di-*p*-xylylsulfon als identisch. Die Analysenwerte der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz stehen in guter Übereinstimmung mit obigem Befund.

0·1527 g Substanz gaben 0·3910 g CO₂, 0·0885 g H₂O.

Ber. für C₁₆H₁₈O₂S: C 70·02, H 6·62%.

Gef.: C 69·84, H 6·48%.

18 g Di-*p*-xylylsulfon werden mit 180 g Chlorsulfonsäure auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Das nach dem Ausgießen in Wasser ausgeschiedene Produkt (27 g) zeigt einen Rohschmelzpunkt von 88°, der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol auf 122° erhöht werden konnte. Durch Ausziehen mit warmem Äther des in der Hauptmenge darin unlöslichen Produktes, wodurch der noch unverändert gebliebene Teil des Ausgangsmaterials in Lösung geht, und durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzin (K.P. 60—80°) gelingt es schließlich, eine schwach gelblich gefärbte Verbindung (20 g entsprechend 67% der Theorie) vom konstanten F.P. von 190° rein zu erhalten. Die Analysenwerte der zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrockneten Sub-

³² Liebigs Ann. 433, 1923, S. 327. ³³ Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 2943.

stanz stehen mit den für das Di-(*p*-xylylsulfochlorid)-sulfon in guter Übereinstimmung.

0·1584 g	Substanz	gaben	0·2362 g	CO ₂ ,	0·0498 g	H ₂ O
0·1442 g	"	"	0·2149 g	CO ₂ ,	0·0430 g	H ₂ O
0·1449 g	"	"	0·2179 g	BaSO ₄		
0·1552 g	"	"	0·0949 g	AgCl		
0·1132 g	"	"	0·0688 g	AgCl		

Ber. für C₁₆H₁₆O₆Cl₂S₃: C 40·74, H 3·42, S 20·41, Cl 15·05%.

Gef.: C 40·67, 40·64; H 3·52, 3·34; S 20·65; Cl 15·13, 15·04.

Auch in dieser Verbindung wird entsprechend den Auseinandersetzungen über die Konstitution der Sulfondisulfochloride im theoretischen Teil symmetrische Verteilung der Sulfochloridreste in beiden Benzolringen in *m*, *m'*-Stellung zur Sulfogruppe angenommen.

5 g Di-(*p*-xylylsulfochlorid)-sulfon, das mit 50 g fein gepulvertem Ammonkarbonat gut verrieben, mit etwas konz. Ammoniak angefeuchtet und hierauf am Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt wird, liefert ein Amid, das, aus Alkohol umkristallisiert, einen F. P. oberhalb 325° zeigt. Die Analyse des zur Gewichtskonstanz bei 100° getrockneten Produktes ergibt Werte, die mit den für das Di-(*p*-xylylsulfamid)-sulfon berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·1642 g	Substanz	gaben	0·2683 g	CO ₂ ,	0·0666 g	H ₂ O
0·1844 g	"	"	10·49 cm ³	N (17°, 751 mm).		

Ber. für C₁₆H₂₀O₆N₂S₃: C 44·41, H 4·66, N 6·48%.

Gef.: C 44·58, H 4·56, N 6·62.

VI. Versuche mit Chlor- und Nitrogruppen enthaltenden Benzolderivaten.

Bearbeitet von Ernst Katscher.

Werden 20 g *Chlorbenzolsulfochlorid* mit 60 g Chlorsulfonsäure durch 8 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—180° erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt vorsichtig auf Eis ausgegossen, so scheiden sich etwa 22 g eines sehr bald zu einem Kristallbrei erstarrenden Öles ab, der sich nach dem Umkristallisieren aus Benzin (K. P. 40—80°) durch seinen konst. F. P. von 90—91° als 1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid erweist, welches zuerst von J. Pollak und L. Fiedler³⁴ aus Phenoldisulfosäure, dann von S. C. J. Olivier³⁵ aus der entsprechenden Chlorbenzoldisulfosäure durch Chlorieren mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellt wurde.

Wird *Chlorbenzol* unter Kühlung in die dreifache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach neuerlichem Zusatz der dreifachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure nach obigen Angaben aufgearbeitet, so wird ebenfalls Chlorbenzoldisulfochlorid, und zwar in einer Ausbeute von 75% der Theorie, erhalten. Das nicht in das Disulfochlorid übergegangene Chlorbenzol kann aus den Mutterlaugen fast quantitativ durch Aussalzen mit Kaliumchlorid in Form von chlorbenzoldisulfosäurem Kalium gefaßt werden. Bei der Verseifung des Chlorbenzoldisulfochlorids mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte bildet sich unter starker Selbsterwärmung Di-

³⁴ Monatsh. Chem. 39, 1918, S. 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 126, 1917, S. 629. ³⁵ Rec. trav. chim. 38, 1920, S. 356.

äthyläther in großer Menge; gleichzeitig werden, wie zu erwarten ist, vier Äquivalente Kalilauge verbraucht.

0·2101 g im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz verbrauchen bei der Verseifung 27·72 cm³ 0·1 n-Kalilauge.

Verseifungszahl: Ber. 727·5; Gef. 740·3.

Werden 10 g *p*-Chlornitrobenzol mit 30 g Chlorsulfonsäure auf eine Außentemperatur von 160—170° während 6—7 Stunden erhitzt, das erkaltete Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen, so scheiden sich zirka 9 g einer schwarzbraunen, halbfesten, öligen Masse aus, die vorteilhafterweise in möglichst wenig Äther gelöst wird. Die ätherische Lösung liefert nach tagelangem Stehen in lose verschlossenen Gefäßen durch langsames Verdunsten des Äthers große prismatische Kristalle, die sich durch Ausklauben leicht von der gleichzeitig ausgeschiedenen humusartigen Masse trennen lassen. Zur vollständigen Reinigung werden die erhaltenen Kristalle bis zur Schmelzpunktkonstanz von 89° aus Benzin (K.P. 40—80°) umkristallisiert. Dieser Schmelzpunkt weist auf das Vorliegen des bereits auf anderem Wege von P. Fischer³⁶ dargestellten 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfochlorids hin.

10 g Kaliumsalz der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure werden mit 25 g Chlorsulfonsäure 2—3 Stunden auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei das sich ausscheidende Öl sofort erstarrt. Aus einem Petroläther-Äther-Gemisch umkristallisiert, werden weiße, große Prismen oder Nadeln von konst. F. P. von 59—60° erhalten, deren Identität mit dem mit Phosphorpentachlorid dargestellten 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid durch Mischschmelzpunkt erwiesen wird. Ausbeute 8 g. Die Abweichung des beobachteten F. P. von dem bisher angegebenen³⁶ ist noch aufklärungsbedürftig.

Bei der Chlorierung der 2-Nitrobenzol-1,4-disulfosäure mit Phosphor-pentachlorid oder Chlorsulfonsäure wird in gleicher Weise ein nicht erstarrendes öliges Sulfochloridgemisch erhalten, aus dem sich nach dem Umlösen aus Äther und wochenlangem Stehen im Eiskasten Kristalle ausscheiden, die sich nach dem Umkristallisieren aus einem Petroläther-Äther-Gemisch durch den konst. F. P. von 59—60° sowie durch Mischschmelzpunkt ebenfalls mit dem 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid als identisch erweisen. Das Sulfosäureradikal im Benzolkern scheint durch die Gegenwart zweier negativer Gruppen in *o*- und *p*-Stellung eine große Beweglichkeit zu erlangen, wodurch sich sein Austausch gegen Chlor unter der Einwirkung eines Chlorierungsmittels erklären läßt.

10 g Kaliumsalz der 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure werden mit 20 g Chlorsulfonsäure 4 Stunden auf eine Außentemperatur von 150° erhitzt, das erkaltete Reaktionsprodukt auf Eis ausgegossen und der hiebei ausgeschiedene Kristallkuchen aus Benzol oder Äther bis zur Schmelzpunktkonstanz von 89° umkristallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach F. Ullmann³⁷ auf anderem Wege dargestellten 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfochlorid zeigt die Identität beider Verbindungen. Ausbeute 8 g.

Werden 100 g des Kaliumsalzes der Chlorbenzoldisulfosäure^{37 a} in der gerade notwendigen Menge konz. Schwefelsäure gelöst, tropfenweise in

³⁶ Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 3196 bzw. 3190. ³⁷ Liebigs Ann. 366, 1909, S. 104.

^{37 a} Zum Teil nach Versuchen von E. Gebauer-Füllnegg.

der Kälte mit 50 cm^3 rauchender Salpetersäure zur Reaktion gebracht und wird hierauf 6—8 Stunden auf siedendem Wasserbade ständig lebhaft gerührt, so scheiden sich aus dem erkalteten Reaktionsgemisch nach dem Ausgießen in Wasser und einmaligem Eindampfen zwecks Vertreibung der überschüssigen Stickoxyde weiße Flocken ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser und darauffolgender Trocknung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte ergeben, welche in guter Übereinstimmung mit den für das saure Kaliumsalz der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4,6-disulfosäure berechneten stehen.

0·1189 g	Substanz	gaben	0·0297 g	K_2SO_4
0·1235 g	"	"	0·0303 g	K_2SO_4
0·2500 g	"	"	8·8 cm^3	N (11°, 748 mm)
0·1874 g	"	"	6·62 cm^3	N (12°, 754 mm).

Ber. für $C_6H_3O_8NCIS_2K$: K 10·99, N 3·94, Cl 9·97%.

Gef.: K 11·21, 11·01; N 4·16, 4·19; Cl 9·74%.

Durch mehrmaliges Eindampfen der Mutterlauge und Verdünnen mit Wasser, um die letzten Reste von Stickoxyden zu vertreiben, Ausfällen der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat und Eindampfen der heiß filtrierten gelben Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure bis zur Trockene, wird die Hauptmenge der entstandenen Verbindung erhalten.

Zu ihrer näheren Charakterisierung dient das durch Kochen mit überschüssigem Anilin erhaltene, beim Erkalten sich abscheidende, dann aus verd. Alkohol umkristallisierte, im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Kaliumsalz der 1-Anilido-2-nitrobenzol-4,6-disulfosäure, das bei seiner Analyse gut mit der Formel übereinstimmende Werte ergibt.

0·1376 g	Substanz	gaben	0·1618 g	CO_2 ,	0·0233 g	H_2O
0·1248 g	"	"	0·1464 g	CO_2 ,	0·0223 g	H_2O
0·1774 g	"	"	9·7 cm^3	N (11°, 751 mm)		
0·2091 g	"	"	11·4 cm^3	N (12°, 760 mm)		
0·1528 g	"	"	0·1613 g	$BaSO_4$		
0·1333 g	"	"	0·1398 g	$BaSO_4$		
0·1109 g	"	"	0·0431 g	K_2SO_4		
0·1392 g	"	"	0·0543 g	K_2SO_4		

Ber. für $C_{12}H_9O_8N_2S_2K_2$: C 31·98, H 1·79, N 6·22, S 14·23, K 17·36%.

Gef.: C 32·08, 32·00; H 1·89, 2·00; N 6·49, 6·53; S 14·50, 14·40; K 17·44, 17·51%.

Das chlornitrobenzoldisulfosaure Kalium wird zwecks Chlorierung mit der drei- bis fünffachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure 4—6 Stunden auf eine Außentemperatur von 140—160° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird auf Eis ausgegossen, wobei sich ein nicht zum Erstarren zu bringendes Öl ausscheidet. Die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petroläther (K. P. bis 40°) gereinigte Verbindung zeigt einen konst. F. P. von 98° und gibt, nach dem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4,6-disulfochlorid berechneten stehen.

6·657 mg	Substanz	gaben	4·920 mg	CO_2 ,	0·610 mg	H_2O
6·640 mg	"	"	4·970 mg	CO_2 ,	0·580 mg	H_2O
0·1601 g	"	"	0·1954 g	$AgCl$		
0·1601 g	"	"	0·2103 g	$BaSO_4$		

Ber. für $C_6H_5O_6NCl_2S_2$: C 20·31, H 0·57, S 18·08, Cl 30·00%.
 Gef.: C 20·16, 20·42; H 1·03, 0·98; S 18·04; Cl 30·19%.

Läßt man auf 10 g Nitrobenzol³⁸ 200 g Chlorsulfonsäure zuerst in der Kälte und hierauf unter allmählicher Temperatursteigerung im Öl-bade bis auf eine Außentemperatur von zirka 150° 20 Stunden lang einwirken, so scheiden sich aus dem vorher erkalteten Reaktionsgemisch nach dem Ausgießen in Wasser oder auf Eis zirka 19 g eines braunen Kristallbreies aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton zeigt die erhaltene Verbindung im geschlossenen Röhrchen einen konst. F. P. von 290° und liefert nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte, die in Übereinstimmung mit den für das Chloranil berechneten stehen.

0·1553 g Substanz gaben 0·3588 g AgCl
 0·1618 g " " 0·1758 g CO₂, 0·0116 g H₂O.
 Ber. für $C_6O_2Cl_4$: C 29·29, H 0·00, Cl 57·70%.
 Gef.: C 29·63, H 0·80, Cl 57·15%.

VII. Versuche mit Äthylphenylsulfon.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

Bei der Oxydation von Äthylphenylsulfid mit Kaliumpermanganat nach Angaben von E. O. Beckmann³⁹ entsteht in schlechter Ausbeute Äthylphenylsulfon. 0·8 g der sorgfältig getrockneten Substanz werden unter beständigem Umschütteln langsam in 15 g Chlorsulfonsäure eingetragen und hierauf 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, scheiden sich 0·7 g einer kristallisierten Verbindung vom Schmelzpunkt 86° ab. Die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Schwerbenzin erhaltenen, bei 93·5° konstant schmelzenden, 3—4 mm langen Nadelchen geben bei der Analyse Werte, die mit den für das Äthylphenylsulfonmonosulfochlorid [Äthyl-(*m*-chlorsulfonyl-phenyl)-sulfon] berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

3·550 mg Substanz gaben 4·652 mg CO₂, 1·421 mg H₂O
 4·652 mg " " 6·055 mg CO₂, 1·630 mg H₂O
 6·231 mg " " 3·393 mg AgCl.
 Ber. für $C_8H_9O_4ClS_2$: C 35·74, H 3·38, Cl 13·20%.
 Gef.: C 35·74, 35·50; H 4·48, 3·92; Cl 13·47%.

Die vorliegende Verbindung stellt in Übereinstimmung mit dem nach Durchführung dieser Versuche von Twist und Smiles⁴⁰ erbrachten Konstitutionsbeweis für das auf analoge Weise aus Methylphenylsulfon und Chlorsulfonsäure hergestellte Methylphenylsulfon-*m*-sulfochlorid das Äthylphenylsulfon-*m*-sulfochlorid dar, da das in der Literatur bekannte Äthylphenylsulfon-*p*-sulfochlorid nicht bei 93·5°, sondern bei 103·5—104·5° schmilzt.

VIII. Versuche mit Thiophenetol und mit Phenylxanthogensäureester.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

5 g Thiophenetol werden mit 50 g Chlorsulfonsäure auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Aus dem erkalteten und im Wasser aus-

³⁸ Bearbeitet von O. Lustig und T. B. Kalimuddin. ³⁹ l. c. ⁴⁰ l. c.

gegossenen Reaktionsgemisch scheidet sich ein schweres Öl ab, welches in Äther gelöst wird und nach dem Abdunsten des letzteren erst nach etwa vierzehntägigem Stehen erstarrt. Die erhaltene Verbindung ist in Alkohol und Azeton schwer löslich, in den meisten übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und kann durch Sublimation, allerdings nur unter großen Verlusten, gereinigt werden. Die Analyse der sublimierten Verbindung ergibt Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das Pentachlorphenyläthylsulfid berechneten stehen.

0·1462 g Substanz gaben 0·3367 g AgCl, 0·0112 g BaSO₄.

Ber. für C₉H₅Cl₅S: Cl 57·12, S 10·33%.

Gef.: Cl 56·97, S 10·52%.

20 g des nach R. Leuckart⁴¹ aus diazotiertem Anilin und Kaliumxanthogenat dargestellten Phenylxanthogensäureäthylesters werden mit 240 g Chlorsulfonsäure so lange erhitzt, bis an den Wänden des Kolbens und im Steigrohr weiße sublimierte Nadeln zu sehen sind und keine Kohlenoxysulfiddämpfe mehr nachgewiesen werden können. Aus dem erkalteten und in Wasser ausgegossenen Reaktionsgemisch scheiden sich zirka 28 g einer halbfesten Verbindung ab, die nach etwa vierzehntägigem Stehen vollständig erstarrt. Die durch Sublimation gereinigte Substanz ergibt bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das Pentachlorphenyläthylsulfid berechneten stehen.

0·1065 g Substanz gaben 0·1203 g CO₂, 0·0127 g H₂O

0·1582 g " " 0·3643 g AgCl

0·1123 g " " 0·2590 g AgCl, 0·0831 g BaSO₄.

Ber. für C₉H₅Cl₅S: C 30·93, H 1·62, Cl 57·12, S 10·33%.

Gef.: C 30·81; H 1·33; Cl 56·96, 57·05; S 10·16%.

IX. Versuche mit Biphenyl.

Bearbeitet von M. Heimberg-Krauß und S. Ilse.

10 g Biphenyl (1 Mol.) vom F. P. 70° werden mit einer Lösung von 8 g Chlorsulfonsäure (1 Mol.) in 150 g Tetrachloräthan durch 12 Stunden unter ständigem Rühren auf 50° erwärmt. Der nach dem Abkühlen hellviolett gefärbte, wasserlösliche Kristallbrei wird über Glaswolle scharf abgesaugt, in Äther gelöst und die getrocknete ätherische Lösung im Vakuum bis zum Auskristallisieren abdunsten gelassen. Die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Chloroform erhaltenen weißen Nadeln (10 g) zeigen einen konst. F. P. von 138°. Sie sind stark hygroskopisch ähnlich der bereits von R. Fittig⁴² dargestellten Biphenyldisulfosäure. Die Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 105° zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergibt Werte, die mit den für die Biphenylmonosulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

4·666 mg Substanz gaben 10·388 mg CO₂, 2·034 mg H₂O

0·1482 g " " 0·3330 g CO₂, 0·0637 g H₂O

0·1547 g " " 0·1520 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₀O₃S: C 61·50, H 4·30, S 13·69%.

Gef.: C 60·72, 61·28; H 4·88, 4·81; S 13·49%.

Um die zunächst nach A. Engelhardt und P. Latschinoff⁴³ dargestellte und auch für in anderem Zusammenhang bereits besprochene

⁴¹ J. prakt. Chem. 41, 1890, S. 188. ⁴² Liebigs Ann. 132, 1864, S. 209. ⁴³ l. c.

Umsetzungen⁴⁴ benötigte Biphenylmonosulfosäure in besserer Ausbeute zu erhalten, werden 70 g Biphenyl in 250 g Nitrobenzol gelöst und mit 100 g konz. Schwefelsäure unter ständigem Rühren allmählich bis auf 50° durch drei Stunden erhitzt. Das dunkelrot gefärbte Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten portionenweise mit 400 g Wasser versetzt, von abgeschiedenem Nitrobenzol getrennt, die wässrige Lösung mit Kaliumkarbonat gesättigt, die ausgesalzene weiße Verbindung abfiltriert und durch Aufstreichen auf Tonteller vorsichtig getrocknet. Ein Trocknen in der Wärme erweist sich als unzulässig, da das Kaliumsalz der Biphenylmonosulfosäure bei höheren Temperaturen, wie bereits Engelhardt und Latschinoff⁴⁵ nachweisen konnten, in das biphenyldisulfosäure Kalium übergeht. Das so erhaltene Kaliumsalz wird mit Phosphorpentachlorid im Überschuß auf 50° erwärmt, nach Beendigung der Reaktion die erkaltete Schmelze mit Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen eingeengt, wobei zirka 110 g (d. s. 96% der Theorie) in schwach gelb gefärbten Prismen kristallisierendes Biphenylmonosulfochlorid vom F. P. 114° gefaßt werden, dessen konst. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig entsprechend den Angaben von Engelhardt und Latschinoff bei 115° liegt.

Durch Verseifung des Biphenylmonosulfochlorids vom F. P. 115° mit einer bekannten Menge alkoholischer Kalilauge (durch Schütteln während zweier Tage) und durch darauffolgendes Ansäuern mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure kann Biphenylmonosulfosäure vom F. P. 136° erhalten werden, deren Mischschmelzpunkt mit der auf direktem Wege aus Biphenyl und Chlorsulfonsäure bereiteten keine Depression zeigt.

Bariumsalz der Biphenylmonosulfosäure (umkristallisiert aus verdünntem Alkohol):

0·1342 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·2329 g CO₂, 0·0419 g H₂O
0·1821 g " " " " " " 0·7071 g BaSO₄.

Ber. für C₂₄H₁₈O₆S₂Ba: C 47·71, H 3·01, Ba 22·75%.

Gef.: C 47·33, H 3·49, Ba 22·85%.

Das von S. Gabriel und A. Deutsch⁴⁶ erstmalig durch Behandlung von Biphenylmonosulfochlorid mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° dargestellte Biphenylmonosulfamid vom F. P. 227–230° kann auch durch 2–3stündiges Erhitzen des Biphenylmonosulfochlorids mit überschüssigem Ammonkarbonat auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zutropfen von konz. Ammoniak erhalten werden und zeigt nach dem Umkristallisieren einen konst. F. P. von 228°.

0·1810 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·4103 g CO₂, 0·0793 g H₂O
0·2891 g " " " " " " 15·6 cm³ N (19°, 751 mm).

Ber. für C₁₃H₁₁O₂NS: C 61·76, H 4·76, N 6·01%.

Gef.: C 61·81, H 4·90, N 6·23%.

Biphenylmonosulfanilid vom konst. F. P. 125°, wie üblich hergestellt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert:

0·1510 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·3869 g CO₂, 0·0646 g H₂O
0·1245 g " " " " " " 0·0949 g BaSO₄
0·1515 g " " " " " " 6·1 cm³ N (20°, 748 mm).

⁴⁴ Monatsh. Chem. 49, 1923, S. 41, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 41. ⁴⁵ Z. f. Chem. 14, 1871, S. 260. ⁴⁶ l. c.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_2NS$: C 69·86, H 4·89, N 4·53, S 10·37%.

Gef.: C 69·88, H 4·79, N 4·61, S 10·47%.

Bei dem systematischen Studium der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure auf Biphenyl wird festgestellt, daß in folgenden Fällen Biphenylmonosulfosäure vom F. P. 138° gebildet wird:

1. Bei der Einwirkung molarer Mengen Chlorsulfonsäure auf Biphenyl in Gegenwart der 15fachen Menge Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel bei einer Temperatur von 50° und einer Einwirkungsdauer von 12 Stunden. Ausbeute etwa 65% der Theorie.

2. Unter Anwendung der gleichen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei 110° (Einwirkungsdauer 30 Stunden) bzw. bei 150° (drei Stunden). Ausbeute etwa 60% bzw. 90%.

3. Unter Anwendung der doppelten Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei 110° bzw. 150° (Einwirkungsdauer 3 Stunden). Ausbeute etwa 60% bzw. 50%.

Das erkaltete, zähflüssige, violett gefärbte Reaktionsgemisch von 5 g Biphenyl und 25 g konz. Schwefelsäure, welches eine Stunde auf 120° erhitzt wurde, wird in kleinen Portionen in 250 g Chlorsulfonsäure eingetragen und unter ständigem Rühren durch 14 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—155° erhitzt. Nach dem Erkalten und Ausgießen in Wasser werden 8 g einer reinweißen Verbindung erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform den konst. F. P. von 203° zeigt. Dieser Schmelzpunkt weist auf das Vorliegen des bereits auf anderem Wege von S. Gabriel und A. Deutsch⁴⁷ dargestellten *p, p'*-Biphenyldisulfochlorids hin. In Übereinstimmung mit dieser Annahme kann das Chlorid auf üblichem Wege in das *p, p'*-Biphenyldisulfanilid übergeführt werden.

0·1483 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·3371 g CO₂, 0·0602 g H₂O
 0·1610 g " " " " " " 0·1631 g BaSO₄
 0·3177 g " " " " " " 17·4 cm³ N (20°, 755 mm).

Ber. für $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2$: C 62·03, H 4·34, N 6·03, S 13·81%.

Gef.: C 61·99, H 4·54, N 6·34, S 13·91.

Das *p, p'*-Biphenyldisulfochlorid kann ferner unter folgenden Bedingungen erhalten werden:

1. Bei der Einwirkung der gleichen bis fünfzigfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure auf Biphenyl bei 0° (Einwirkungsdauer 3 Stunden). Ausbeute etwa 40—80%.

2. Unter Anwendung der gleichen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur (18°) und 12 Stunden Einwirkungsdauer, Ausbeute etwa 80%.

Läßt man bei Zimmertemperatur (18°) die fünfzigfache Menge Chlorsulfonsäure 24 Stunden auf Biphenyl einwirken, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt mehrmals aus Chloroform bis zur Schmelzpunktskonstanz von 236° um, so erhält man eine Verbindung, die, im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte ergibt, die mit den für das *o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfochlorid berechneten in guter Übereinstimmung stehen (Ausbeute etwa 80%):

5·156 mg Substanz gaben 6·500 mg CO₂, 0·868 mg H₂O
 0·1688 g " " " " " " 0·1178 g AgCl, 0·2875 g BaSO₄.

⁴⁷ l. c.

Ber. für $C_{12}H_8O_6Cl_2S_3$: C 34·85, H 1·46, Cl 17·16, S 23·28%.

Gef.: C 34·38, H 1·88, Cl 17·26, S 23·31%.

0·1856 g Substanz, gelöst in 0·6415 g Kampfer: 25° Gefrierpunkts-erniedrigung (nach R a s t).

Ber. für $C_{12}H_8O_6Cl_2S_3$: 413·2.

Gef.: 462·9.

Das Biphenylensulfondisulfochlorid ist in Wasser unlöslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff wenig, in Azeton und Eisessig leicht löslich.

Das *o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfochlorid bildet sich aus Biphenyl unter folgenden Bedingungen:

1. Bei der Einwirkung von mehr als der doppelten Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei Temperaturen zwischen 18° und 110°. Ausbeute etwa 40—80% (Reaktionsdauer mindestens 6 Stunden).

2. Bei Anwendung der fünf- bzw. fünfzigfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei 150°. Ausbeute bis zu 80% (Reaktionsdauer bis zu 30 Stunden).

3. Bei Behandlung des Reaktionsgemisches von 1 Teil Biphenyl und 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (Temperatur 120°, Einwirkungsdauer 6 Stunden) mit 50 Teilen Chlorsulfonsäure bei 150° durch 12 Tage. Ausbeute 45%.

Die Annahme, daß vorliegende Verbindung tatsächlich das *o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfochlorid ist, erscheint schon durch seine Bildungsweise über das *p, p'*-Biphenyldisulfochlorid wahrscheinlich, indem die Sulfonbrücke unter dem sich gegenseitig verstärkenden dirigierenden Einfluß der Sulfochloridgruppen und der Biphenylbindung in *o, o'*-Stellung zu der letzteren eintritt. Das leicht bewegliche Gleichgewicht, in welchem die Biphenylmonosulfosäure, Biphenyldisulfochlorid und die vorliegende Verbindung in Chlorsulfosäure als Lösungsmittel zueinander stehen, läßt es von vornherein auch als möglich erscheinen, daß letztere ein Bis-(biphenyldisulfochlorid)-disulfon ist. Mit dieser Annahme steht aber das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung in Widerspruch.

Auch die Rückbildung der Verbindung vom konstanten F. P. 236° aus der durch deren Verseifung gewonnenen Sulfosäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dient als weitere Stütze für die Annahme eines Biphenylensulfondisulfochlorids, während diese Reaktion bei Vorliegen eines Bis-(biphenyldisulfochlorid)-disulfons nicht zu erwarten wäre, da unter dem chlorierenden Einflusse von Phosphorpentachlorid die Disulfonbrücke unter Aufspaltung je zwei Sulfochloridgruppen liefern würde, so daß als Reaktionsprodukt Biphenyltrisulfochlorid entstehen müßte.

o, o'-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfanilid vom konst. F. P. von 207° aus verdünntem Alkohol:

5·290 mg im Vakuum getrocknete Substanz gaben 10·496 mg CO₂, 1·768 mg H₂O
 0·1530 g " " " " " 0 2043 g BaSO₄
 0·1540 g " " " " " 7·6 cm³ N (19°, 745 mm).

Ber. für $C_{24}H_{18}O_6N_2S_3$: C 54·72, H 3·45, N 5·32, S 18·28%.
 Gef.: C 54·11, H 3·74, N 5·66, S 18·33%.

X. Versuche mit Naphthalin.

Bearbeitet von R. Kolm, Z. Rudich und F. Becker.

Naphthalin (200 g) wird in Chlorsulfonsäure (2 kg) unter Eiskühlung eingetragen und nach kurzer Einwirkungsdauer das Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen, wobei sich etwa 300 g einer wasserunlöslichen Verbindung abscheiden, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen einen rohen Schmelzpunkt von 160° zeigt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wird eine in Nadeln kristallisierende Substanz vom konstanten F.P. 183° erhalten, welche nach ihrem Schmelzpunkt mit dem von Armstrong⁴⁸ dargestellten Naphthalindisulfochlorid identisch ist.

Zur näheren Charakterisierung dieses Naphthalindisulfochlorids diente das auf üblichem Wege hergestellte, aus Benzol und Azeton (im Gegensatz zu den Angaben von H. E. Fierz-David und A. W. Hasler⁴⁹ ist es in diesen Lösungsmitteln schwer, aber doch merklich löslich) umkristallisierte schmutzigweiße pulverige Naphthalin-1,5-disulfamid vom Zersetzungspunkt von 321—325°, sowie das aus Xylol umkristallisierte Naphthalin-1,5-disulfanilid, das in Übereinstimmung mit den diesbezüglichen Angaben der obgenannten Autoren den konstanten F.P. von 247—248° aufweist.

10 g Naphthalindisulfochlorid werden in 50 cm³ Salpetersäure (D 1·5) eingetragen und eine Stunde am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Das nach dem Ausgießen in Wasser ausgeschiedene Produkt (4·5 g) zeigt, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten F.P. von 163—164° und ergibt, nach dem Trocknen bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für ein Mononitronaphthalin-1,5-disulfochlorid berechneten stehen.

0·1525 g Substanz gaben 0·1815 g CO₂, 0·0183 g H₂O
 0·1834 g " " 5·5 cm³ N (14°, 758 mm)
 0·1531 g " " 0·1935 g BaSO₄, 0·1187 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_6NCl_2S_2$: C 32·43, H 1·36, N 3·79, Cl 19·16, S 17·32%.
 Gef.: C 32·46, H 1·34, N 3·56, Cl 19·18, S 17·36%.

⁴⁸ l. c. ⁴⁹ Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 1133.